

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Quimica

ALMIZCLES SINTETICOS

T E S I S

Que para obtener el Titulo de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a:

MARIA INES GUADALUPE AGUILAR ESPEJEL

México, D. F.

7

1976



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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1926
FECHA
DEC. 11-1-9

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

Presidente: Dr. Helio Flores Ramírez.
Vocal: Dra. Yolanda Caballero de Barrios.
Secretario: Quím. María Luisa Flores Garcíadiego.
1er. Suplente: Quím. Mauro Cruz Morales.
2o. Suplente: Quím. Héctor Barrios López.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

U.N.A.M. Facultad de Química.
Laboratorio de Química Experimental.

Sustentante: María Inés Guadalupe Aguilar Espejel.
Asesor del Tema: Dra. Yolanda Caballero de Barrios.

En la vida se necesita la guía
y el amor para fortalecer el -
espíritu y señalar el camino -
adecuado; por su gran cariño -

A mi madre

Es la ilusión a la vida, el
apoyo y el cariño lo que le
agradesco a.

Ing. Alfredo Faes S.

A mi familia

A mis amigos

Por la enseñanza recibida como
profesionistas y amigos, existe
una huella invorrable en mi
vida profesional, con afecto -
a:

Dra. Yolanda Caballero de Barrios
Quim. María Luisa Flores Garcia Diego
Dr. Helio Flores Ramirez
Quim. Mauro Cruz Morales

Ing. Jorge Treviño Zapata
Ing. Fernando Giacopello
Q.F.B. Maria Rosa Cendejas de Montiel

Ing. Estela Villanueva de Brillas
Ing. Graciela Villanueva Balderas.

Actualmente entre los egresados de química de nuestro medio no es frecuente encontrar la capacidad de juicio para distinguir cuales productos químicos son los que ofrecen mejores perspectivas relativas al rendimiento económico que se podría obtener al fabricarlos en el país, sobre todo si se trata de compuestos que derivan de una síntesis química.

La Srita. Aguilar en su tesis profesional nos ofrece una muestra del intenso y empeñoso trabajo que tuvo que realizar durante largo tiempo, para primero, escoger los productos que encontró importantes: los almizcles nitrobencénicos (xileno, cetona y ambreta). Posteriormente efectuar la difícil tarea de la síntesis química, su identificación y cuantificación analítica; dando como resultado por haberlo verificado experimentalmente, el que los almizcles bencénicos entre los fijadores para aromas, son los más convenientes económicamente de fabricarse en México.

Es por eso que el trabajo de la Srita. Aguilar reunió las mejores aptitudes tan necesarias en nuestro medio profesional como son: la aplicación de los conocimientos de química y fisicoquímica; verificación analítica; experimentación en el laboratorio y llegar a una conclusión respecto a la conveniencia económica para abordar una fabricación que lleva involucrada una síntesis química.

Me satisface enormemente el haber sido testigo de la evolución que observé del trabajo que realizó la Srita. Aguilar en esta su tesis profesional, a quien felicito sinceramente por el mérito que ello representa.

ING. QUIM. JORGE TREVIÑO ZAPATA.

ALMIZCLES SINTETICOS

I N D I C E

- I. INTRODUCCION.
 - 1.1 Objeto de la tesis.
 - 1.2 Descripción del almizcle.
 - 1.3 Situación de los fijadores sintéticos (almizcles) en México.

- II. GENERALIDADES.
 - 2.1 Antecedentes históricos (Muscona y Civetona).
 - 2.2 Descripción de los fijadores naturales y sintéticos.
 - 2.3 Tendencia de los fijadores de extracción natural y de los sintéticos.

- III. ESTUDIO DE MERCADO.
 - 3.1 Disponibilidad de fijadores naturales en el mercado internacional y en México.
 - 3.2 Estudio comparativo de los fijadores sintéticos en el mercado perfumístico de México y en el internacional en particular en España.
 - 3.3 Demanda nacional de fijadores nitrados.
 - 3.4 Proyección de la demanda por los sistemas:
 - a - Gráfico.
 - b - Matemático.

c - Mínimos Cuadrados.

d - Indices del Chemical' Economics Handbook.

- 3.5 Tratamiento arancelario del' producto.
- 3.6 Localización del mercado por estado en el país.
- 3.7 Proveedores de las materias' primas.
- 3.8 Precios de los almizcles xi-lénicos.
- 3.9 Posibilidad de exportación.
- 3.10 Mercado ALALC.
- 3.11 Programa de Fabricación y -- Permiso Petroquímico.

IV. SITUACION Y TENDENCIA DEL USO DE FI-JADORES.

- 4.1 Los almizcles sintéticos ni-trados en la industria odorífera.

V. PARTE TEORICA.

- 5.1 Composición.
- 5.2 Propiedades.
- 5.3 Usos específicos y generales.
- 5.4 Métodos de síntesis.
- 5.5 Teoría de los olores.

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

- 6.1 Descripción del proceso.
- 6.2 Materias primas alternativas.
- 6.3 Estudio de la reacción.
- 6.4 Resultados del experimento.

VII. RESULTADOS Y CON--CLUSIONES.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

Los fijadores sintéticos y naturales son substancias que toman parte directa en la fabricación de productos odoríferos en donde intervienen como atrapantes y difusores del aroma. Dentro de la variedad que existe de fijadores se encuentran los almizcles nitrados los que poseen la misma propiedad.

Los productos odoríferos se encuentran representados por los corazones o mezclas odoríferas, las que consisten en substancias químicas aromáticas, aceites esenciales, productos de origen animal, resinas y resinoides. Otra de las funciones del fijador es unir a cada componente del corazón.

En México actualmente no existe fabricación suficiente de fijadores sintéticos, representado el 95% del mercado por importaciones.

El presente trabajo tiene por objeto analizar los fijadores sintéticos que son factibles de elaborarse en el país, tanto por el volumen del consumo o demanda en el mercado, como por el proceso de fabricación, se propone la síntesis a nivel industrial de los Almizcles Nitrados Xileno, Cetona y Ambreta. Así mismo mediante este proyecto se trata de alcanzar mayor grado de integración nacional en la Industria de Productos Aromáticos, entendiéndose como mayor grado de integración la participación nacional en el costo directo de producción, consistente en la participación de materias primas, mano de obra directa, combustibles, energía y servicios auxiliares.

En el año de 1974 se importaron 40 toneladas de almizcles nitrados, con un volumen de \$ 3170000.000. De acuerdo, a la proyección de la demanda, en el año de 1985 el consumo aproximado será de 140 toneladas, esta cantidad es elevada; sin embargo hay que considerar que los fijadores sintéticos nitrados intervienen en productos de uso diario como son los jabones de tocador, detergentes, perfumes, aguas de colonia, cosméticos para la piel, el cabello, etc.

Los almizcles naturales no son factibles de elaborarse en el país, debido a que no existe el animal que lo origina.

Se expone este proyecto de elaboración de los almizcles bencen nitrados, como conclusión de la investigación que se presenta en esta tesis.

CAPITULO II

GENERALIDADES DE LOS FIJADORES DEL AROMA

Fijadores Animales.

Existen ciertas clases de animales que generan sustancias odoríferas, las que son de considerable valor porque mejoran las cualidades de los perfumes.

Estos animales proceden de países tan diversos como Etiopía, Vietnam, China y del Norte de América. - Entre los fijadores más importantes se encuentran el - ambar gris, castóreo, civeta o algalia, almizcle zibata y el almizcle natural tonquines y sawke.

Las sustancias activas se expenden en forma de tintes en soluciones alcohólicas.

Ambar gris.- El ambar gris es un producto animal que se ha utilizado como producto odorífero desde - tiempos bíblicos. El aroma se conoce universalmente -- considerándose en algunos países como un olor afrodisia - co. Esta sustancia es producto de la acumulación de - cierto material que causa obstrucciones intestinal en - la ballena, y su recolección se lleva a efecto en forma manual, dicha sustancia al estar bajo la acción del - aire y del sol, toma las características de olor agrada - ble y color brillante. (1)

El componente más interesante del ambar gris es un alcohol tricíclico terpénico, la ambreína que se encuentra de un 25 a 40 por ciento, contiene un hi-- dróxilo terciario con dos dobles ligaduras, y tie - ne por formula condensada $C_{30}H_{51}OH$; por oxidación en-

dos partes, una lactona saturada bicíclica cristalizabile que es la ambreinolida, $C_{17}H_{28}O_2$ y una cetona líquida monocíclica la dihidroionona, $C_{13}H_{22}O$, este producto contiene un doble enlace y presenta el olor característico.

Castóreo.- Este fijador se obtiene de las glándulas prepuerciales del castor que habita en E.U.A., Canadá y Siberia. La substancia activa es el castoreo cuyos componentes son el cis-5-hidroxitetrahidroionol, éter monometílico de hidroquinona, p-propilfenol, 2,4-dihidroxi-difenilmetano (4-bencilresorcinol), 1-(p-hidroxifenil)-3-butanol, aldehído salicílico, acetofenona, p-hidroxiacetofenona, p-metoxiacetofenona, hidroxicetonas derivadas de la tetrahidroionona, ácido hidrecinámico y ácido anísico (2).

Algalia.- La civeta o algalia se obtienen de la secreción de una glándula del gato de algalia que habita en Abisinia, la secreción le sirve al animal para ahuyentar al enemigo. El componente importante en el olor de la algalia es una cetona llamada civetona (9-cicloheptadecen-1-ona), $C_{17}H_{30}O$ y el escatol en pequeñas cantidades que tiene olor desagradable cuando está impuro y fragante cuando está puro.

Almizcle Zibata.- Esta substancia proviene de la secreción de una glándula de la rata almizclera americana. Los factores causantes de su propiedad como fijador son ocasionados por pequeñas cantidades de las cetonas dihidro civetona y ciclo pentadecanona, la mayor proporción corresponde a los alcoholes de esta cetona que son el cicloheptadecanol y el ciclopentadecanol, estos alcoholes se oxidan a las cetonas correspondientes y el producto final se vende con nombre de Almizcle Zibata.

Almizcle Natural.- El almizcle se extrae de un foliculo que tiene el macho almizclero en el vientre cerca de los órganos genitales. Este animal es un rumiante de la familia de los Cérvidos, su talla no es mayor a la de una cabra - se caracteriza por la ausencia de cuernos y por el gran desarrollo de los caninos. Estos animales habitan en las montañas del Tíbet y China del Este. El almizclero macho se mata' en época de brama, se le extraen las bolsas o sacos que al secarlos pesan alrededor de 28 gramos del material. De esta secreción glandular se extrae el principio activo que es el almizcle. (2)

Según el lugar de origen, en el mercado existen cuatro variedades de almizcles llamados Tonkin, Kabardín, Yunnan y Nepal. El más apreciado es el Tonkin. En forma comercial el almizcle se presenta como una masa granulosa, lenticular de 5 cms. de anchura y 2 cms. de espesor que contiene alrededor de 85% de substancia aromática.

En 1906, Wahlbaum aisló el principio aromático del almizcle al que llamó muscona, posteriormente Ruzicka identificó el producto químico como la 3-metil ciclopentadecanona.

FIJADORES DE ORIGEN VEGETAL

Los fijadores de origen vegetal están formados por bálsamos, oleorresinas o resinas solubles, que en el mercado se encuentran con el nombre de resinaromas. Las gomarresinas más importantes que se conocen son ocho y se identifican con los nombres siguientes: Olíbano, Opopónaco, Estoraque, Bálsamo de Perú, de Tolú, Aceite de semillas de Ambreta y Aceite de raíz de Angélica. (3)

Las oleorresinas se obtienen de diversas plantas y están formadas por una mezcla de la esencia y de la resina, producida por la oxidación de una parte de la primera. En la destilación de las oleorresinas se obtiene una resina sólida y un aceite líquido.

El término bálsamo puede ser sinónimo de oleorresina, sin embargo se aplica con más propiedad debido a que estas sustancias contienen ácido benzoico o ácido cinámico y sus ésteres. La resina es la polimerización de la oleorresina causada por una lesión en la corteza del árbol.

Bálsamo de Perú.- Es un líquido oleorresinoso, se obtiene de la corteza del árbol *Myroxylon Pereirae*, se encuentra en los árboles del Salvador. La secreción del árbol se provoca calentando o chamuscando la corteza, la exudación se recoge con trapos que se exprimen y posteriormente se hierven con agua. La oleorresina que se separa es de color café oscuro o negro y tiene olor balsámico fragante. Existe el bálsamo de Perú sintético que es una mezcla de sustancias aromáticas que contienen ésteres de los ácidos cinámico y benzoico.

Bálsamo de Tolú.- Es una resina que se obtiene por incisiones del árbol *Myroxylon punctatum*, procedente de Tolú nombre de una población situada cerca de Cartago, en Colombia, este bálsamo tiene olor fragante y sabor aromático ligeramente ácido.

Olíbano.- El olíbano o incienso es una gomarresina que los egipcios lo utilizaron como componente del incienso, se encuentra en los árboles del género *Bosmellia* de Egipto. La resina contiene una pequeña cantidad de aceite volátil y una porción gomosa semejante en composición a la goma arábica.

Opopónaco.- Existen dos clases, una que se utiliza en perfumería con olor penetrante y otra de olor desagradable. La planta de la que se extrae la resina para perfumes es el bálsamo dendron Kafal de la familia de las bursáceas árbol originario de Grecia.

Estoraque.- Está formado por un líquido oleorresino que se saca del tronco del *Liquidambar orientalis*, árbol del Asia Menor. Con agua hirviendo se separa el bálsamo que es el estoraque bruto, la resina se purifica por disolución con alcohol y evaporación. El estoraque purificado es un líquido viscoso de color café oscuro, olor y sabor aromático.

Aceite de Ambarsillo.- Conocido también como aceite de semillas de ambreta, proviene de las semillas del abelmosco o ambarsillo, se obtiene por destilación por arrastre de vapor de las semillas trituradas de abelmosco que crece en las Indias Orientales, Java y Martinica, se obtiene un rendimiento del 0.2 a 0.6 por ciento. A temperatura ambiente es una masa sólida de olor a almizcle. El principal componente es el ácido palmitínico libre.

Aceite de raíz de Angélica.- procede de la raíz de angélica, se cultiva en el Norte de Europa, se obtiene por -- destilación por vapor, con un rendimiento en raíces secas del 0.35 - 1 por ciento, en raíces frescas queda un aceite más fino de 0.1 a 0.37 por ciento. El olor es aromático parecido - al de la pimienta y algo al de almizcle. (4)

Musconas.- Los almizcles o musconas de plantas son' numerosas, se obtienen de las flores, raíces o semillas, exha^lan un olor reminiscente de muscona, entre ellas están:

Spikensard	(raíces).
Sumbul	(raíces).
Muscona Thistle	(flores).
Mimulus	(flores) es nativa de Norteamérica, sus semillas se venden como planta de muscona, no producen flores olo ^r osas.

CAPITULO III

ESTUDIO DE MERCADO

Los fijadores naturales presentaron gran auge en la antigüedad y en la época actual, aún en el año de 1965, existió una gran demanda de las sustancias de origen animal con características fijadoras. La disminución en la disponibilidad, fue ocasionada por la desmedida cacería de los animales que las producen, los que existen en regiones determinadas de Rusia, China y Canadá, su explotación ha causado que casi lleguen al exterminio.

El almizclero es una cabra salvaje de la que se obtiene el almizcle, ésta se ha tratado de domesticar organizando criaderos, sin embargo se ha observado que disminuye la -- sustancia activa por lo que no es costeable en estas condiciones la explotación.

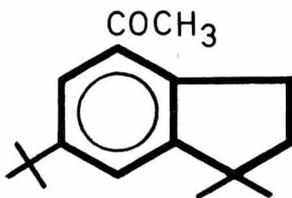
Por lo anterior, la demanda de los fijadores sintéticos se ha incrementado, en especial la de los almizcles nitrados por el menor costo de los productos en lo referente a materias primas y a los procesos de obtención. Existen fijadores macrocíclicos, resultando su síntesis más costosa que -- la de los nitrados.

En México los fijadores de aromas sintéticos nitrados presentaron un consumo en el año de 1973 de 27 toneladas, y en 1974 de 41 toneladas. En el caso de los naturales en el primer año el consumo fue de 1.2 toneladas y en el último de 2.4 toneladas. Observando estas cifras se puede notar la ma-

por aceptación en la industria perfumera de los fijadores sin téticos nitrados, principalmente por precio.

En la actualidad el consumo de fijadores nitrados - en México, está cubierto en su totalidad por productos de importación. En las otras variedades de fijadores sintéticos - únicamente el almizcle indánico DTI se elabora en el país, -- por la Compañía Firmenich de México, S. A., con una producción aproximada de 1,500 Kg/año.

El almizcle indánico DTI se encuentra representado por la fórmula:



DEMANDA NACIONAL APARENTE

La demanda nacional aparente de los almizcles -- nitro bencénicos, entendiéndose ésta como las necesidades - del país se representan por las importaciones.

Para obtener la demanda anual se tomaron las -- cantidades registradas en las fracciones arancelarias es-- pecíficas, sin embargo pudieron también importarse por las fracciones genéricas que engloban toda clase de compuestos bencénicos nitrados.

A continuación se observa la demanda comprendida de los años de 1965 a 1974. (5)

DEMANDA NACIONAL APARENTE

<u>AÑO</u>	<u>CANTIDAD (KG)</u>	<u>VALOR (\$)</u>
1965	12,865	398,085
1966	10,237	408,615
1967	13,933	538,642
1968	14,530	491,534
1969	16,898	701,423
1970	18,544	781,931
1971	19,013	835,669
1972	23,653	1'414,651
1973	26,971	1'600,998
1974	41,160	3'169,740

Las cifras observadas corresponden a importaciones de almizcles nitrados procedentes de Holanda, Alemania, Estados Unidos, Suiza, España y Japón.

En el cuadro número I se analizan los movimientos de importación de los fijadores nitrados.

En el mercado internacional, los centros de fabricación se localizan en Holanda con la Bush Boad Allen & Cie, en Inglaterra con la planta de Internacional Flavors and -- Fragances Inc. y en España por Lucta, S. A.

Con el objeto de estudiar la situación actual para la fabricación en México de estos productos, se considera necesario hacer un análisis de mercado internacional, del cual se escogió a España, por mayor disponibilidad de información

de esta forma llegar a hacer un estudio comparativo de frente a los mercados internacionales.

La empresa Lucta, S. A., que se encuentra ubicada en Barcelona, representa el único fabricante en ese país -- cuenta con una capacidad de elaboración de almizcle xileno de 40 ton/año, el almizcle cetónico o dinitro dimetil terbutil acetofenona 25 ton/año, el ambreta o dinitro metoxi terbutil tolueno con una capacidad de 10 ton/año. Estas capacidades cubren el mercado español y exportan cantidades pequeñas. Se tiene conocimiento que en el año de 1976 aumentaron en gran proporción la capacidad de fabricación, suficiente para abarcar en su totalidad el mercado en años futuros y entrar al mercado europeo con sus productos.

DEMANDA APARENTE EN ESPAÑA

En el cuadro número II se observan los movimientos de los almizcles nitrados en España. (6)

DEMANDA DE LOS ALMIZCLES XILENICOS EN MEXICO

Con el objeto de analizar el mercado real del país se procedieron a agrupar las cantidades de importación que amparan a los fijadores sintéticos nitrados y determinar la tendencia que presenta el consumo de los diez años próximos.

Hasta el momento no existe ningún proyecto para la fabricación de fijadores sintéticos nitrados, solo se produce en el país otro almizcle sintético del tipo indánico - DTI, que es un compuesto que se fabrica en pequeñas cantidades, en el mercado nacional. Sin embargo en el presente estudio no se incluyó este producto, debido a que no sería re

presentativa la demanda al hablar de fijadores nitrados.

PROYECCION DE LA DEMANDA

Para determinar la tendencia se pueden seguir diferentes caminos, los más conocidos son: (6)

a.- En forma gráfica, suponiendo la tendencia conforme a la pendiente de la recta que une la mayor parte de puntos.

b.- En forma matemática, calculando el índice de crecimiento anual conforme al año anterior, su promedio dará la tendencia probable anual.

c.- Con mínimos cuadrados, empleando para ello la ecuación que nos determinará la pendiente en forma matemática.

d.- Por medio de los índices del Chemical Economics Handbook.

A continuación se expondrán los sistemas antes indicados y finalmente se presentarán en un cuadro los resultados de cada uno de ellos y su promedio.

FORMA MATEMATICA

Fijadores Sintéticos Nitrados.

<u>AÑO</u>	<u>A</u>	<u>AÑO</u>	<u>CANTIDAD (KG)</u>	<u>CANTIDAD (KG)</u>	<u>INDICE DE CRECIMIENTO (%)</u>
1965		1966	12,865	10,237	- 20.43
1966		1967	10,237	13,933	+ 36.10

<u>AÑO</u>	<u>A</u>	<u>AÑO</u>	<u>CANTIDAD (KG)</u>	<u>CANTIDAD (KG)</u>	<u>INDICE DE CRE- CIMIENTO (%)</u>
1967		1968	13,933	14,530	+ 4.28
1968		1969	14,530	16,898	+ 16.30
1969		1970	16,898	18,544	+ 9.74
1970		1971	18,544	19,013	+ 2.53
1971		1972	19,013	23,653	+ 24.40
1972		1973	23,653	26,971	+ 14.02
1973		1974	26,971	41,160	+ 52.60
					+ 159.97
					- 20.43
				Suma.....	+ 139.54
				Promedio%.....	+ 15.50

PROYECCION DE 1985

En la obtención de la proyección, se procedió a - promediar las tres últimas cantidades que amparan las impor- taciones de 1972 a 1974, debido a que la cantidad importada en el año de 1974 se considera que representa compras exa- geradas, principalmente por la escasez de materias primas - que se preveía a final de ese año y principio de 1975.

Promedio de importaciones 30,700 Kgs.

Proyección de 1985

1975	35,458
1976	40,954
1977	47,301
1978	54,632

1979	63,100
1980	72,880
1981	84,174
1982	97,221
1983	112,290
1984	129,695
1985	152,913

A continuación se presenta la gráfica de la proyección de la demanda de almizcles sintéticos nitrados.

MINIMOS CUADRADOS

El sistema de mínimos cuadrados puede ser lineal o exponencial.

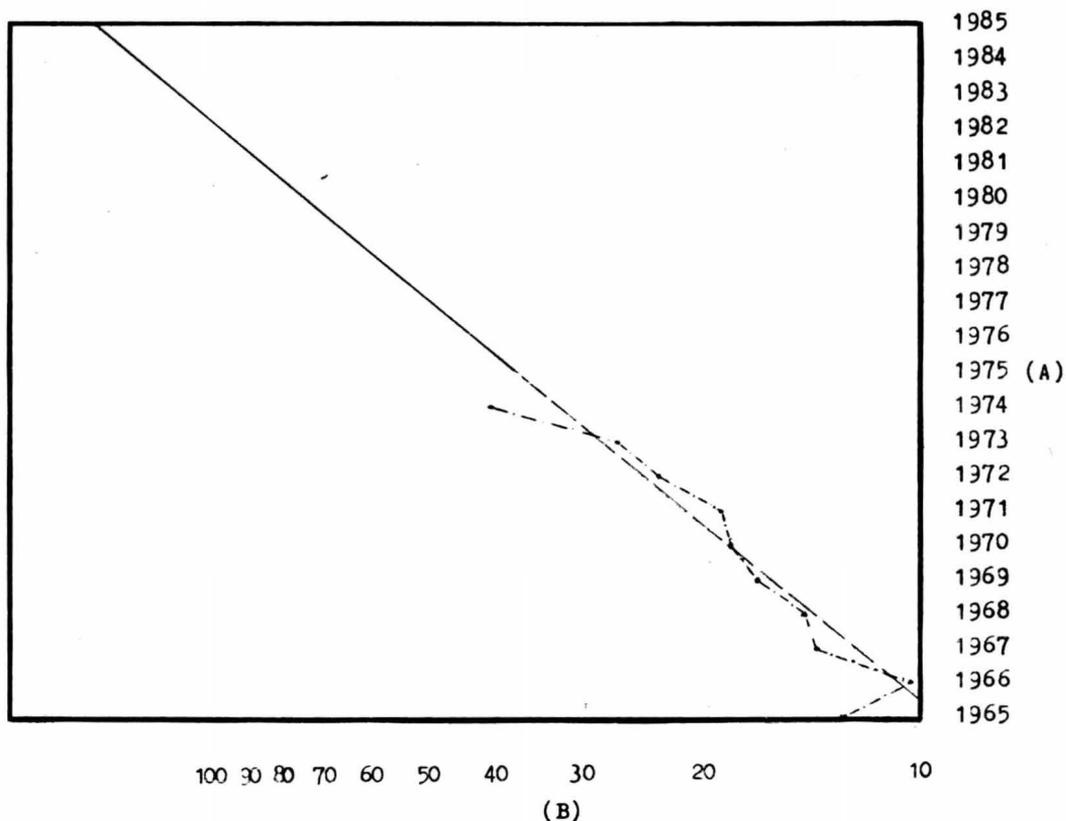
En la proyección de la demanda por el método gráfico, se observa que la resultante no es lineal, sino exponencial. Por tal motivo, se volvió a calcular por mínimos cuadrados exponenciales, encontrándose una tasa de crecimiento de la demanda del 12%.

El sistema de mínimos cuadrados lineal, se hace como comprobación de los otros procedimientos de proyección de la demanda, sin embargo esto no quiere decir que siga dicha tendencia al existir múltiples factores que puedan modificar la proyección.

A fin de obtener el coeficiente de correlación lineal, se efectúan las siguientes operaciones:

$$R^2 = \frac{\text{Variación explicada}}{\text{Variación lineal.}}$$

PROYECCION DE LA DEMANDA DE ALMIZCLES XILENICOS
 POR EL METODO GRAFICO



NOTAS: (A) Años.

(B) Consumo Nacional en toneladas.

----- Demanda reportada en el Anuario Estadístico de Comercio Exterior, S.I.C.

- - - Línea que une el mayor número de puntos.

— Proyección de la demanda.

Coefficiente de correlación = R^2 .

Definiéndose:
$$R = \frac{\sum x y}{\sqrt{(\sum x^2) (\sum y^2)}}$$

CALCULO MINIMOS CUADRADOS LINEAL

X	Y(Ton)	$x=X-\bar{X}$	x^2	$y=Y-\bar{Y}$	y^2	xy
1965	13	- 4.5	20.25	- 6.8	46.24	+ 30.6
1966	10	- 3.5	12.25	- 9.8	96.04	+ 34.3
1967	14	- 2.5	6.25	- 5.8	33.64	+ 14.5
1968	15	- 1.5	2.25	- 4.8	23.04	+ 7.2
1969	17	- 0.5	0.25	- 2.8	7.84	+ 1.4
1970	18	0.5	0.25	- 1.8	3.24	- 0.9
1971	19	1.5	2.25	- 0.8	0.64	- 1.2
1972	24	2.5	6.25	4.2	17.64	+ 10.2
1973	27	3.5	12.25	7.2	51.84	+ 25.2
1974	41	4.5	20.25	21.2	449.44	+ 95.4
<u>X=19695</u>	<u>Y=198</u>		<u>$x^2=85$</u>	<u>y=0</u>	<u>$y^2=729.6$</u>	<u>xy=216.7</u>
$\bar{X}=1969.5$	$\bar{Y}=19.8$					

Fórmula:

$$R = \frac{\sum xy}{\sqrt{(\sum x^2) (\sum y^2)}}$$

$$\text{Substitución} = \frac{216.7}{\sqrt{85 \times 729.6}} = \frac{216.7}{\sqrt{62016}} = \frac{216.7}{249.03}$$

$$R = \underline{\underline{0.87}}$$

$$a) \text{ Desviación típica de } X = S_x = \frac{\sum(x - \bar{x})^2}{N} = \frac{\sum x^2}{N}$$

$$S_x = \frac{85}{10} = 8.5 = 2.915$$

$$b) \text{ Desviación típica de } Y = S_y = \frac{\sum(y - \bar{y})^2}{N} = \frac{\sum Y^2}{N}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{729.6}{10}} = \sqrt{72.96} = 8.54$$

$$c) \text{ Variación de } X = S^2_x = 8.5$$

$$d) \text{ Variación de } Y = S^2_y = 72.96$$

$$e) \text{ Covarianza de } XyY = \frac{\sum xy}{N} = \frac{216.7}{10} = 21.67$$

$$\text{Finalmente: } R = \frac{S_{xy}}{S_x S_y} = \frac{21.67}{2.915 \cdot 24.77} = \frac{21.67}{72.27} = 0.87$$

INDICES DE CRECIMIENTO

De acuerdo al sistema del Chemical Economics Handbook, el índice de crecimiento se consideró, obteniendo el incremento en la demanda nacional a partir del año de 1965 a 1974 y la proporción de la demanda total de almizcles nitrados fue del +12.3% por año. Si la proporción del crecimiento continúa cada año, entonces el consumo en 1985 es de 147 toneladas, como se observa a continuación:

<u>AÑO</u>	<u>CANTIDAD (KG)</u>
1975	46,099
1976	51,861
1977	58,035
1978	65,444

<u>AÑO</u>	<u>CANTIDAD (KG)</u>
1979	73,264
1980	82,320
1981	92,610
1982	103,723
1983	116,894
1984	131,300
1985	147,352

Cuadro sinóptico de comparación de todos los índices de crecimiento, obtenidos por los métodos que se analizan hasta el año de 1985.

<u>AÑO</u>	<u>PROCEDIMIENTO GRAFICO</u>	<u>FORMA MATEMATICA</u>	<u>INDICES DEL CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK.</u>
1975	50 000	35,458	46,099
1976	60 000	40,954	51,861
1977	66 000	47,301	58,035
1978	80 000	54,632	65,444
1979	86 000	63,100	73,264
1980	90 000	72,800	82,320
1981	100 000	84,174	92,610
1982	130 000	97,221	103,723
1983	140 000	112,290	116,894
1984	160 000	129,695	131,300
1985	180 000	152,913	147,352

COTIZACIONES

Los precios internacionales de los almidones nitrados en el año de 1976, son los siguientes:

<u>ALMIZCLE</u>	<u>\$/KG</u>
Ambreta	200.00
Xilénico	60.00
Cetónico	400.00

Fuente: Relaciones de importación del Comité de Productos Farmacéuticos en 1976, de la Secretaría de Industria y Comercio. (7)

De acuerdo a las estadísticas de importación de --- años anteriores, el almizcle ambreta se importó a un precio - de 308.00 \$/Kg., el almizcle cetona a 200.00 \$/Kg. y el xilénico a 40.00 \$/Kg.

FUENTES ACTUALES DE ABASTECIMIENTO EN MEXICO

Los almizcles se venden en México a través de una - extensa red de distribuidores, la mayor parte representantes' de compañías extranjeras.

Las empresas son:

Harmann & Reimer de México, S. A.
Rhodia Mexicana, S. A.
International Flavors and Fragrances de México, S.A.
Watson Phillips y Cía. Suc., S. A.
U.O.P. Fragrances, S. A. de C. V.
Química Hercules, S.A. de C.V.
Fries & Fries International de México, S. A.
Perfumes y Aromas, S. A.

DISTRIBUCION GEOGRAFICA DE LA INDUSTRIA

La ubicación de las empresas mezcladoras denotan -- una fuerte concentración en el área metropolitana cuya razón principal, es la localización de las industrias que abastecen con los productos que elaboran, tales como las de perfumes, - cosméticos, jabones, detergentes, desodorantes y refrescos.(8)

La distribución geográfica aproximada de las empresas, de acuerdo a la entidad federativa en que se encuentran localizadas, hasta el año de 1975, es la siguiente:

LOCALIZACION DEL MERCADO EN EL PAIS

Baja California:	Cía. Industrial Jabonera del Pacífico, S.A.
Colima:	Coco Colima, S.A. Cítricos de Colima, S.A.
Distrito Federal:	Aromáticos Petroquímicos, S.A. Firmenich de México, S.A. Givaudan de México, S.A. International Flavors & Fragrances de México, S.A. de C.V. Naarden de México Productora Mexicana de Aromáticos, -- S.A. Synfleur de México, S.A. UOP Fragrances, S.A. de C.V. Fritzsche Dodge & Olcott de México, - S.A.

Guanajuato: Del Centro, S. A.
Esenol del Bajío, S. A.

Jalisco: Fries & Fries International de Méxi--
co, S. A.
Fábrica de Jabón México, S. A.
U.S. Sanitary de México, S. A.
Empresa Industrializadora de Guadala-
jara.

Nuevo León: Aceites y Esencias, S. A.
Haarmann & Reimer de México, S. A.

Puebla: Perfumes y Aromas, S. A.

TRATAMIENTO ARANCELARIO DEL PRODUCTO

Los fijadores naturales y sintéticos, se importan a través de siete fracciones arancelarias, las que se enuncian a continuación, con su tratamiento arancelario. (9)

<u>FRACCION</u>	<u>N O M E N C L A T U R A</u>	<u>TRATAMIENTO ARANCELARIO</u>	<u>% DE PRO TECCION ARANCELA RIA SO-- BRE EL - PRECIO - OFICIAL.</u>
0514A001	Almizcle	Ad valorem 15% Precio oficial Kg.L. \$600.00	15
0514A002	Glándulas	Ad valorem 5 % Precio oficial Kg.L. \$ 60.00	5

<u>FRACCION</u>	<u>N O M E N C L A T U R A</u>	<u>TRATAMIENTO ARANCELARIO</u>	<u>% DE PRO TECCION ARANCEL ARIA SO-- BRE EL - PRECIO - OFICIAL.</u>
0514A003	Civeta	Ad valorem 15%. Precio oficial' Kg.L. \$2,100.00	15
0514A999	Los demás	Ad valorem 15%. Precio oficial' Kg.L. \$ 30.00	15
2903B003	2,4,6-Trinitro-1,3-dime til-5-terbutil benceno	Ad valorem 10%. Precio oficial' Kg.L. \$ 25.00	10
2908B001	2,6 Dinitro-3-metoxi-4- terbutil tolueno	Ad valorem 15%. Precio oficial' Kg.L. \$ 75.00	15
2913B001	Dinitrodimetil butilace tufenona	Ad valorem 15%. Precio oficial' Kg.L. \$ 108.00	15

En 1975, se derogaron tres fracciones por donde se' introducían fijadores naturales, debido al poco movimiento en las importaciones. Las fracciones son las siguientes:

0514A003	Castóreo.
0514A004	Algalia.
0514A005	Amber gris.

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS

Las materias primas en la elaboración de los almizcles nitrados consisten principalmente en productos petroquímicos, algunos de ellos se elaboran en el país y el resto se pueden adquirir de importación.

A continuación se observa el cuadro de obtención de materias primas.

<u>PRODUCTOS</u>	<u>PROVEEDOR NACIONAL</u>	<u>\$/TON. PRECIO COMERCIAL APROX.</u>	<u>PROVEEDOR EXTRANJERO</u>
Cloruro de terbutilo.	Dist. Shell de México. (Importador)		Shell Oil Co.
Cloruro de acetilo.	Dist. Shell de México. (Importador)		Shell Oil Co.
Sulfato dimetílico.	Esso Mexicana, S. A. (Importador)		Houston -- Chemical - Co.
			Mobil Chemical Co.
Metacresol.	Se ignora.		
Metaxileno.	Se ignora.		
Sulfuro de carbono.	Cydsa Comercial. (Productor)	3,375.00	

<u>PRODUCTOS</u>	<u>PROVEEDOR NA CIONAL</u>	<u>\$/TON. PRECIO COMER CIAL APROX.</u>	<u>PROVEEDOR EXTRANJERO</u>
	Ind. Quími-- cas de Méxi- co. (Productor)		
Tricloruro de - aluminio.	J. T. Baker, S.A. de C.V. (Distribuidor)		
	Pigmentos y' Oxidos, S.A. (Productor)		
Acido nítrico.	Celanese Me- xicana, S.A. (Productor)	3,150.00	
	Cía. Mexica- na de Explo- sivos, S. A. (Productor)		
	Fibras Sinté- ticas, S. A. (Productor)		
Acido sulfúrico.	Alkamex, S.A. (Productor)	586.00	
	Industrial - Minera Méxi- co, S.A.		

IMPORTACIONES EN MEXICO EN LOS ULTIMOS 10 AÑOS DE LOS FIJADORES SINTETICOS

C U A D R O I

<u>AÑO'</u>	<u>FRACCION</u>	<u>NOMENCLATURA</u>	<u>P A I S</u>	<u>CANTIDAD KG</u>	<u>VALOR \$</u>	<u>\$ 1 KG.</u>	<u>PAIS MAYOR EXP.</u>
1965	2903B007	2,4,6,-Trinitro 1,	- - -	7,046	222,013	31.50	- - -
1966		3, Dimetil-5-Terbu	- - -	7,217	191,781	26.60	- - -
1967		til Benceno.	- - -	9,472	271,095	28.60	- - -
1968			- - -	12,066	312,367	25.30	Países Bajos.
1969			- - -	12,110	328,847	25.30	Países Bajos.
1970			- - -	13,399	352,048	24.00	Países Bajos.
1971			- - -	10,042	257,589	25.65	
1972			- - -	11,049	277,777	25.00	Países Bajos.
1973			- - -	10,165	267,233	26.00	Reino Unido.
1974			Alemania	5	3,951	790.00	
			E.U.A.	6,990	217,203	31.00	
			Francia	1,000	27,829	27.80	
			Países B.	4,900	193,589	39.50	
			Reino Unido	8,201	288,003	35.10	Reino Unido.
			Suiza	600	21,576	36.00	
			T O T A L:	21,696	752,151		

El país que fue el mayor exportador en 1974, es Reino Unido, con un precio promedio de \$35.10 Kg. sumando, el pago del impuesto de importación que era del 10% y flete, el almizcle xilol tenía en 1974 un precio aproximado de \$40.00 Kg.

<u>AÑO'</u>	<u>FRACCION</u>	<u>NOMENCLATURA</u>	<u>P A I S</u>	<u>CANTIDAD KG</u>	<u>VALOR \$</u>	<u>\$ 1 KG.</u>	<u>PAIS MAYOR EXP.</u>
1965	2903B010	2,6-Dinitro-3,4,5-		20	1,848	92.4	E.U.A.
1966		Trimetil-ter-butil		1,620	111,984	69.10	Países Bajos.
1967		-benceno.		2,205	145,580	66.00	Países Bajos.
1968				192	14,476	75.40	Países Bajos.
1969				787	62,507	79.40	Países Bajos.
1970				1,060	67,544	63.70	Países Bajos.
1971				4,127	226,334	54.80	Países Bajos.
1972				634	75,782	119.50	Países Bajos.
1973				2,187	195,694	89.50	Países Bajos.
1974			Alemania	3	14,242	4,747.00	
			E.U.A.	40	8,465	211.60	
			Países B.	800	123,552	154.50	Países Bajos.
			Suiza	99	28,052	283.35	
				942	174,311	185.00	
1965	2908G002	2,6-Dinitro-3-Meto		190	12,572	66.16	E.U.A.
1966		xi-4-Terbutil to--		1,109	83,082	74.90	E.U.A.
1967		lueno.		1,015	62,962	62.00	
1968				1,430	97,555	68.20	Países Bajos.
1969				3,175	218,154	68.70	Suiza.
1970				2,700	193,671	71.70	Suiza.
1971				2,760	191,196	69.30	
1972				6,080	422,437	69.50	Japón.

<u>AÑO</u>	<u>FRACCION</u>	<u>NOMENCLATURA</u>	<u>P A I S</u>	<u>CANTIDAD KG</u>	<u>VALOR \$</u>	<u>\$ 1 KG.</u>	<u>PAIS MAYOR EXP.</u>
1973				9,983	747,328	74.90	E.U.A.
1974			Alemania	4,000	590,717	147.70	
			E.U.A.	4,095	402,028	98.20	
			Japón	1,000	204,028	204.00	
			Países B.	2,250	281,511	125.10	
			Reino Unido	300	91,903	306.35	
			Suiza	450	56,363	125.25	
			T O T A L:	12,095	1'626,641	134.50	
1965	2913G004	Dinitro Dimetil Bu		801	129,784	162.00	
1966		til Acetofenona.		291	21,768	74.80	Países Bajos.
1967				787	54,630	69.40	Suiza.
1968				838	64,336	76.80	Suiza.
1969				705	50,787	72.00	Suiza.
1970				1,385	101,124	73.00	Suiza.
1971				2,079	160,299	77.10	E.U.A.
1972				5,890	638,655	108.40	E.U.A.
1973				4,636	390,743	84.30	Suiza.
1974			Alemania	328	54,406	165.90	
			España	108	15,000	138.90	
			E.U.A.	2,004	263,242	131.35	E.U.A.
			Países B.	728	67,092	92.15	

<u>AÑO'</u>	<u>FRACCION</u>	<u>NOMENCLATURA</u>	<u>P A I S</u>	<u>CANTIDAD KG</u>	<u>VALOR \$</u>	<u>\$ 1 KG.</u>	<u>PAIS MAYOR EXP.</u>
			Reino Unido	118	21,717	184.00	
			Suiza	<u>2,149</u>	<u>195,180</u>	90.80	
			T O T A L:	5,427	616,637		
1965	2908G999	Los demás.		4,808	31,868		E.U.A.
1966				--	--		
1967				454	4,375		
1968				4	2,800		
1969				121	41,128		E.U.A.
1970				--	--		
1971				5	251		E.U.A.
1972				--	--		
1973				--	--		
1974							

DEMANDA APARENTE EN ESPAÑA DE LOS ALMIZCLES SINTÉTICOS

C U A D R O I I

ALMIZCLE XILENO

<u>AÑO*</u>	<u>IMPORTACIONES (KG)</u>	<u>PRODUCCIONES APROX. (KG)</u>	<u>EXPORTACIONES (KG)</u>	<u>DEMANDA APARENTE EN ESPAÑA (KG)</u>
1961	4,321		---	
1962	7,400		99	
1963	3,600		---	
1964	10,400		---	
1965	4,900		---	
1966	8,900		---	
1967	15,000	2,000	250	16,750
1968	12,100	3,000	707	14,393
1969	20,000	3,000	300	22,700
1970	13,000	3,000	402	15,598
1971	17,000	3,000	357	19,643
1972	16,000	4,500	355	20,145
1973	26,000	6,000	311	31,689

Del Almiczle Xileno, Lucta, S. A., en España, actualmente cuenta con capacidad suficiente para cubrir la demanda del país y exportar.

ALMIZCLE CETONA

<u>AÑO'</u>	<u>IMPORTACION (KG)</u>	<u>PRODUCCION APROX. (KG)</u>
1968	3,000	4,000
1969	3,500	5,000
1970	3,500	5,000
1971	3,500	6,000
1972	12,500	6,000
1973	24,000	10,000

Capacidad de fabricación hasta 1973: 25 Ton/año.

ALMIZCLE AMBRETA

España contaba en el año de 1973, con una capacidad de 10 Ton/año, en 1970 se produjo 5 toneladas de este almizcle.

En España en 1976, cuentan con una capacidad aproximada de 36 toneladas para la fabricación de almizcles nitrados.

Planes de Exportación e Instrumentos
utilizados para una nueva fabricación.

En base al análisis económico y técnico en este trabajo, se propone la fabricación en México de los almizcles xilénicos, con el objeto de cubrir la demanda nacional y en especial la factibilidad de exportación al mercado de Sudamérica, que representa un suministro potencial no cubierto en donde además se puede aprovechar las concesiones a través de la Asociación Latinoamericana de Libre Comercio (ALALC).

Los instrumentos utilizados para una nueva fabricación se refieren al programa de fabricación en el que se puedan obtener los siguientes beneficios: (9)

1.- Se puede lograr el establecimiento o la permanencia del requisito de previo permiso de importación para el producto que se planea fabricar.

2.- Es posible autorizar a la empresa la importación de materias primas hasta en tanto no se fabriquen en el país, o de acuerdo a lo que se determine dentro de las etapas de integración nacional establecidas por el programa.

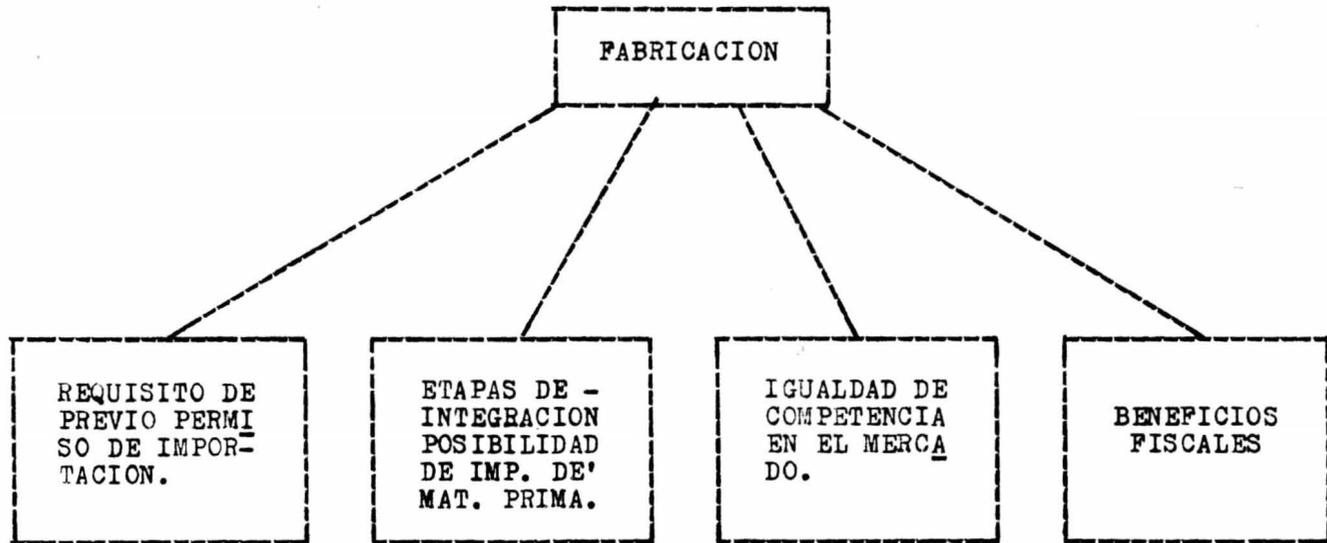
3.- Cualquier empresa que quiera dedicarse a la misma actividad, deberá de cumplir con los requisitos y condiciones referentes a participación nacional, en el capital social, grado de integración y precios de venta a que se les sujetó a la primera empresa que concertó el programa de fabricación, - lográndose por este motivo la competencia en el mercado en igualdad de condiciones.

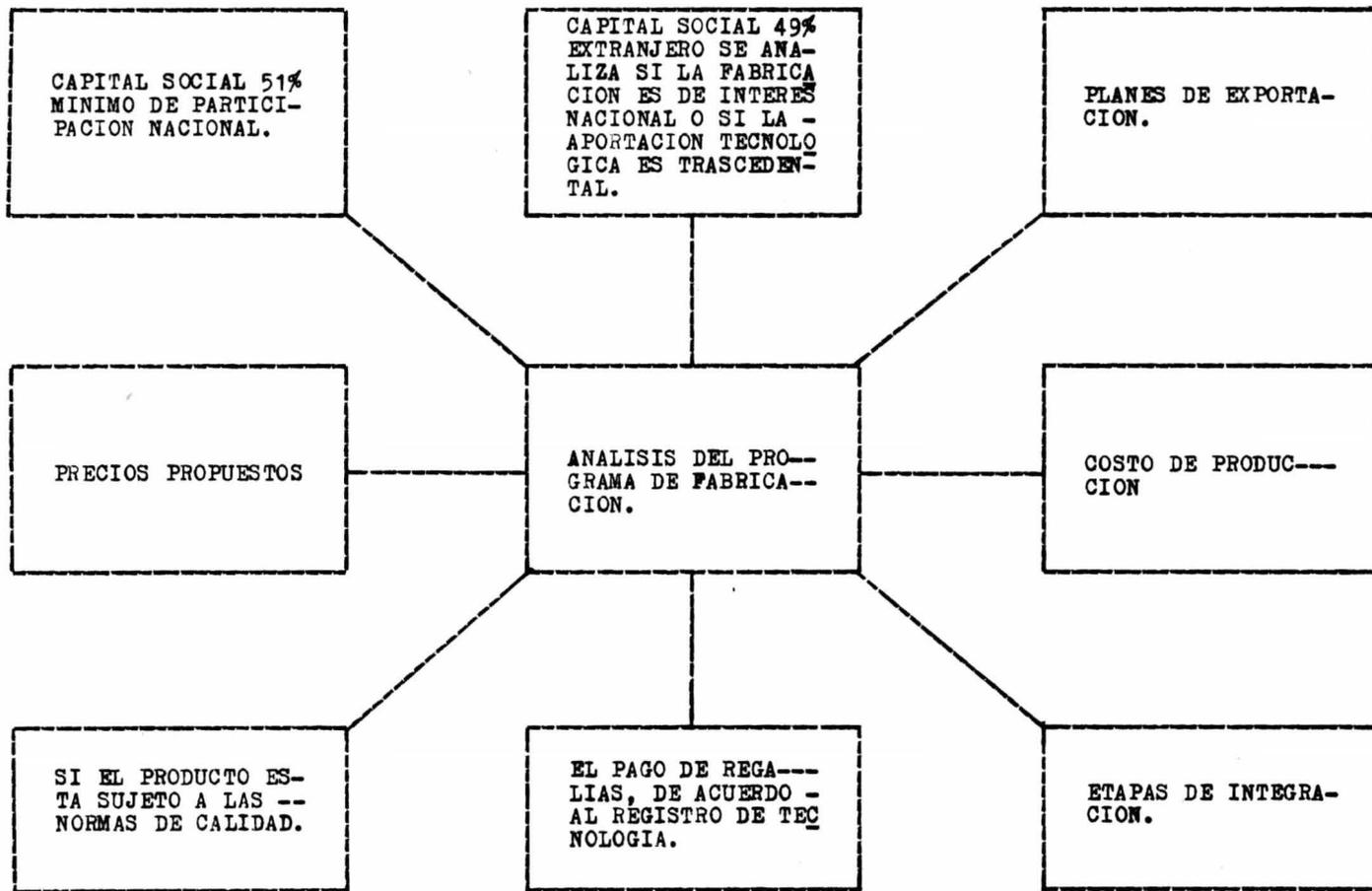
4.- Se pueden percibir los beneficios fiscales mediante las reglas complementarias y los Decretos de Descentralización Industrial y Desarrollo Regional del 20 de julio de 1972.

La fabricación de los almizcles nitro bencénicos -- tendrá que consultarse a la Comisión Petroquímica Mexicana, -- si es necesario el permiso petroquímico correspondiente, en -- caso de ser requerido este estudio petroquímico se presentará a la Subdirección de la Industria Química de la Secretaría de Industria y Comercio y a la Subdirección de Petroquímica de -- la Secretaría de Patrimonio Nacional.

El estudio petroquímico es similar al de programa -- de fabricación, tomándose en cuenta que es requisito indispensable contar con el 60% del capital social suscrito por personas o firmas de nacionalidad mexicana.

BENEFICIOS A LAS EMPRESAS FABRICANTES
POR MEDIO DEL PROGRAMA DE FABRICACION





CAPITULO IV

SITUACION Y TENDENCIA EN EL MERCADO

Fijadores Naturales

Actualmente en México los fijadores naturales que -- se consumen en su totalidad son de importación, provienen -- principalmente de países como los Estados Unidos y Suiza, sin embargo estos no significa que se elaboren en estos lugares, -- sino que son los países de mayor comercialización que reunen -- e introducen al mercado los fijadores naturales de los países productores como Afganistán, China y en general de la región del Himalaya. (10)

El precio al que se adquieren los fijadores animales fluctúa de 3,000 \$/Kg. a 4,000 \$/Kg., dependiendo de la pureza del fijador, estos materiales fácilmente se adulteran.

Fijadores Sintéticos

De los fijadores sintéticos que se consumen en México, el 95% representan materiales de importación, elaborándose únicamente el almizcle indánico DTI. Del porcentaje -- anterior la mayor parte del consumo corresponde a los almizcles nitrados la restante cantidad se refieren a fijadores -- macrocíclicos como la muscona lactona o ambretolida.

Los fijadores sintéticos previenen de Suiza, Alemania, Países Bajos, España y en su poca proporción de los Estados Unidos.

Los precios de estos productos presentan grandes — contrastes, los nitrados se adquieren de 60.00 \$/Kg. a 300.00 \$/Kg., los macrocíclicos de 2,000.00 \$/Kg. a 4,000.00 \$/Kg. y el indánico su cotización es de 650.00 \$/Kg.

Realizando el análisis de las importaciones de los últimos cinco años, se observa que en el año de 1973 se introdujo gran cantidad de fijadores que representan importaciones desmedidas ocasionadas por la escasez de materias primas que se pronosticaba para el año de 1974. Actualmente las fracciones arancelarias que amparan a los fijadores se encuentran — sujetas al requisito de previo permiso a las importaciones, — esta situación favorece que se detecte la cantidad exacta que demanda el país, las casas comerciales que los utilizan, cotizaciones y principales países exportadores.

En nuestro país el sector industrial de odoríferos o productos aromáticos se encuentra representado por tres tipos de empresas, en primer término las productoras de aromáticos químicos, de aceites esenciales, resinas y resinoides, — en segundo lugar las empresas productoras de mezclas odoríferas, en ocasiones parte de las mezclas han sido importadas y se terminan en México, finalmente las compañías que absorben las mezclas o sea los usuarios.

Los productores de consumo que absorben las mezclas son:

- a.- Jabones de tocador.
- b.- Detergentes.
- c.- Aguas de Colonia y Perfumes.
- d.- Cosméticos para la piel y el cabello.
- e.- Productos funcionales (Ej. desodorantes del am-

biente, insecticidas).

La proporción de mezcla odorífera que contiene cada uno, es la siguiente:

- a.- Jabones 1.2% de perfume (mezcla).
- b.- Detergentes 0.2% de perfume (mezcla).
- c.- Aguas de colonia y perfumes 3% de perfume (mezcla).
- d.- Cosméticos 0.5% de perfumes (mezcla).
- e.- Productos funcionales 1% de perfume (mezcla).

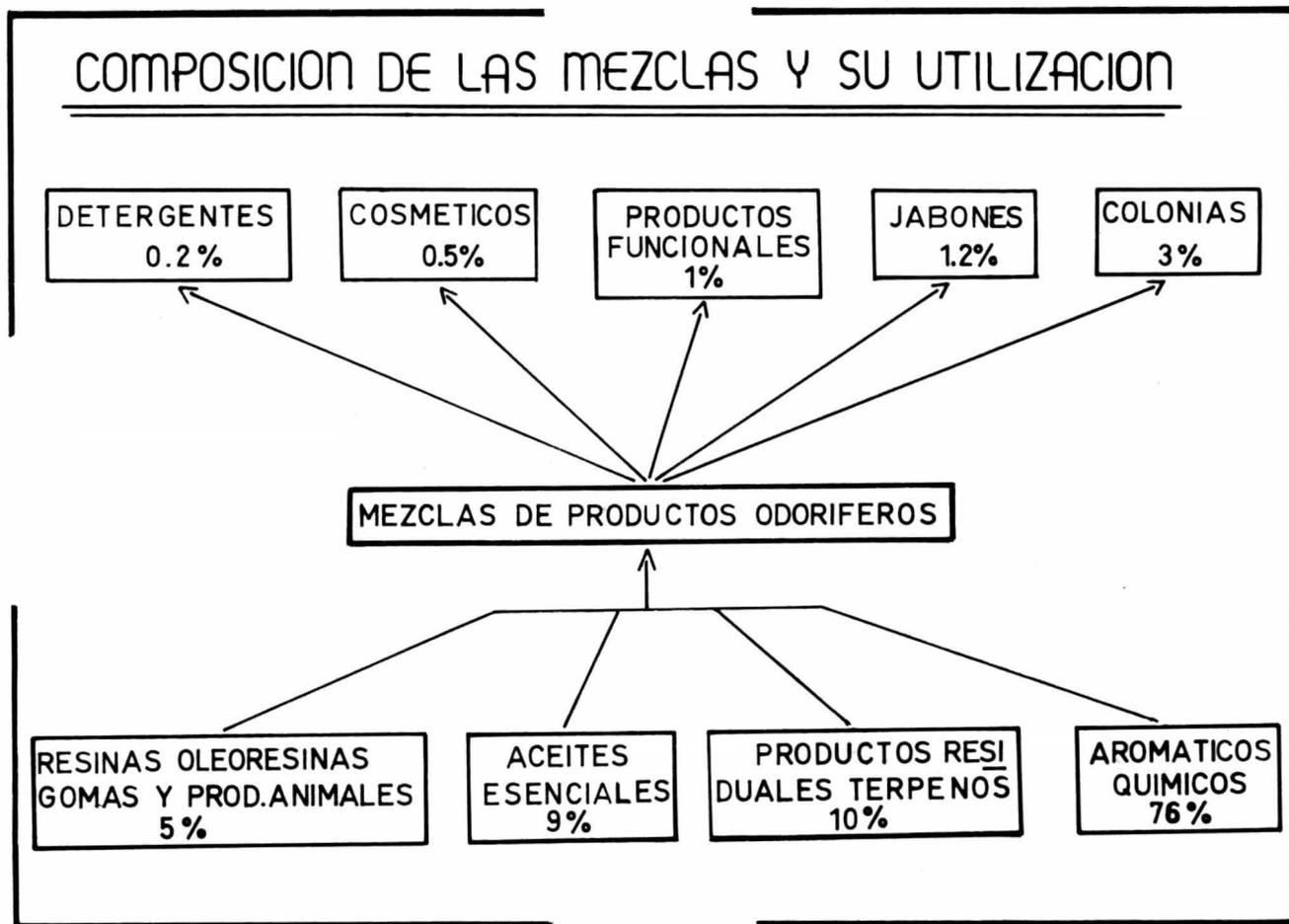
Producción estimada de mezclas en 1969:

	<u>KG.</u>
Jabones	330,000
Detergentes	340,000
Colonias y Perfumes	66,000
Cosméticos, vaselinas y grasas	40,000
Productos funcionales	30,000
T o t a l :	806,000

De acuerdo con el total de 806 toneladas de mezclas, estarían comprendidos los componentes de las mismas como sigue:

<u>Tipos de productos</u>	<u>Cantidad (Kg)</u>
Aceites esenciales	72,540
Oleorresinas y resinas	40,300
Aromáticos químicos	612,560
Productos residuales y Terpenos	80,600
T o t a l :	806,000

COMPOSICION DE LAS MEZCLAS Y SU UTILIZACION



TENDENCIA

En el campo industrial que se encuentra avocado a la perfumería y a la cosmética, existe la tendencia de utilizar almizcles sintéticos, debido principalmente al precio que está muy por debajo del precio de los fijadores naturales.

Respecto a los fijadores naturales y en particular al almizcle natural, la fuente de obtención del material activo ha disminuído motivado por una desmedida explotación del almizclero macho.

Se tiene la ventaja con los fijadores sintéticos - que se puede adaptar la tecnología de fabricación al país y contar con una parte de las materias primas e importar las restantes, con lo que se estaría en posibilidad de abastecer a México y analizar la posibilidad de exportación a Centro y América.

Existen otros fijadores comerciales llamados resina romas, fáciles de obtener por el proceso de extracción -- por arrastre con vapor de las sustancias activas y por la materia prima que se puede cultivar y explotar.

Los fijadores se utilizan en toda una gamma de aromas como los florales, combinándose con los integrantes del perfume, uniéndose entre sí en proporciones adecuadas.

La industria avocado a la perfumería ha presentado incrementos en la demanda, al aumentar la tendencia del uso de perfumes, la variedad de productos cosméticos y la gran población actual del mundo.

CAPITULO V

PARTE TEORICA

Hasta ahora se han descrito los productos odoríferos y se han señalado la importancia dentro de este grupo como fijadores y difusores de los mismos a los almizcles, - sin embargo ¿por qué son productos odoríferos? ¿cuál es la característica que hace que estas substancias presenten olor o aroma?, ¿por qué la muscona xilénica tiene un olor que imita a la muscona natural.

Existen diversas teorías que tratan de explicar - teóricamente y por experimentos el fenómeno físico del olor • el aroma de las substancias.

El sentido del olor lo utilizamos en cada paso de la vida cotidiana. aún los compuestos más complejos la nariz los puede identificar instantáneamente en cantidades - más pequeñas como una diez millonésima de gramo (11).

La nariz está siempre alerta a los olores, el proceso de olfacción consiste en el paso del aire a través de las ventanas nasales al atravesar las tres trampas de los huesos turbinados que se encuentran en la parte superior - de la nariz.

El órgano olfatorio, consiste de dos partes de te jido amarillo, de un área aproximada de dos y medio cm^2 . - En este tejido hay dos clases de fibras nerviosas que en sus terminales reciben y detectan las moléculas odoríferas.

Las fibras principales son las del nervio olfatorio, en sus terminales se encuentran las células olfatorias orientando a un grupo de filamentos o pelos que actúan como receptores. El otro tipo de fibra es larga y delgada, terminal -- del nervio trigeminal.

Al estimularse las fibras nerviosas por moléculas - odoríferas, éstas envían señales al bulbo olfatorio y a los - centros del cerebro, en donde las señales se integran o inter- pretan.

Para que lo descrito hasta ahora ocurra, las subs- tancias odoríferas deberán contar con las siguientes propieda- des básicas:

- a.- Debe ser volátil.
- b.- Presentar solubilidad en agua, aún en pequeñas cantidades.
- c.- Soluble en lípidos.

Dentro de las teorías que presentan modelos explica- tivos están las de Moncrieff, Amoore, Dyson, Wright, Davies, etc., todas ellas proporcionan experiencias útiles para dis- tinguir los aromas y estudiar su influencia en los compuestos naturales y químicos.

En 1952, Amoore describe los siete olores primarios, sosteniendo la teoría de la olfacción con un estudio estereo- químico que identifica a los siete olores, describe el tamaño, forma y afinidades químicas de los siete correspondientes si- tios receptores. Esta teoría postula que las moléculas odorí-

feras producen estos efectos por ataque a los sitios receptores.

Los siete olores primarios son los siguientes:

SIETE OLORES PRIMARIOS

OLOR PRIMARIO	EJEMPLO QUIMICO	SUBSTANCIA FAMILIAR
Alcanforaceo.	Alcanfor.	
Almizcle (muscona).	Pentadecanolactona.	Aceite de raíz de - angélica.
Floral.	Metil feniletil' etil carbinol.	Rosas.
Menta.	Mentona.	Dulce de menta.
Etereo.	Dicloro etileno.	Líquido para lavar' en seco.
Pungente.	Acido acético.	Vinagre.
Pútrido.	Butil mercaptano.	Huevos podridos.

Se estudiaron los compuestos químicos aislados que poseen la característica aromática, encontrándose que los siete olores primarios, deberán tener su correspondiente sitio - receptor olfatorio en la nariz, probablemente cada uno aceptará una molécula de configuración apropiada, para ello se realizaron análisis de las fórmulas estructurales en base a rayos X y espectroscopía infrarroja.

La teoría vibracional de Dyson atribuye el olor a ciertas frecuencias ósmicas en el infrarrojo lejano, Wright atribuye que no existen enantiómeros que posean olores diferentes, esto ya se ha desmentido en recientes investigaciones

La teoría de adsorción de Davies correlaciona el olor con el calor de adsorción y con las dimensiones moleculares. (24)

En 1975 Brower investiga los grupos funcionales a fin de identificar compuestos desconocidos por medio del aroma, encontrando que para identificar alcoholes, éteres y haluros se dificulta su reconocimiento. Sin embargo es excelente para aminas, compuestos de azufre, ésteres, fenoles y ácidos carboxílicos.

Todas estas teorías nos proporcionan un panorama de la sencillez de la complejidad de captación del aroma de los productos odoríferos en la vida cotidiana.

FIJADORES DEL AROMA

El olor almizclado ha sido de gran valor desde la antigüedad, existen dos fuentes naturales de obtención, una de origen animal y otra de origen vegetal.

De origen animal únicamente, tres se han explotado con fines comerciales; el almizcle, que consiste de glándulas secas del ciervo almizclero *Moschus Moschiferus*; las glándulas del gato civeto (*viverra civetta*) del que se obtiene el extracto civeta y las glándulas de la rata almizclera (*fiber Zebethicus*). (13)

El olor a almizcle se ha descubierto en reptiles como cocodrilos y tortugas, pájaros, insectos y ciertas criaturas del mar como caracoles y moluscos.

En el reino vegetal no menos de una docena de sustancias tienen olor almizclado, pero únicamente dos han sido útiles en la perfumería. Las semillas ambretólicas (*Abelmoschus Moschatus*) y angélica (*Angélica Archangélica*). (14)

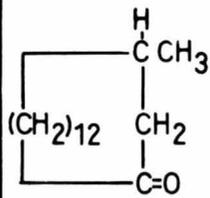
Los olores almizclados se pueden clasificar por su constitución química como sigue:

OLORES ALMIZCLADOS

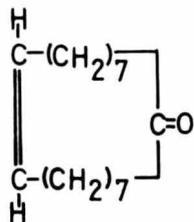
I.- ALMIZCLES MACROCICLICOS.

- a.- Cetonas.
- b.- Lactonas.
- c.- Lactonas - Eter.
- d.- Otros.

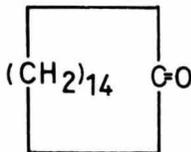
ALMIZCLES MACROCICLICOS



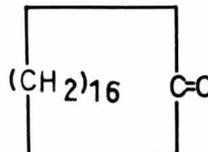
MUSCONA



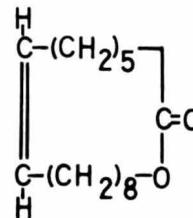
CIVETONA



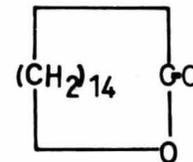
CICLOPENTA-
DECANONA



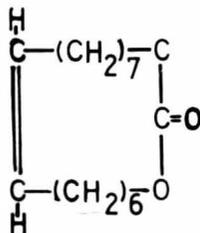
DIHIDROCIVE-
TONA



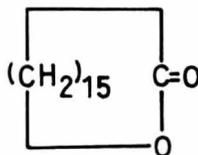
AMBRETOLIDO



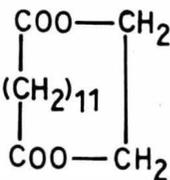
CICLOPENTA-
DECANOLIDO



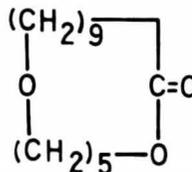
ISO-AMBRETO-
LIDO



CILOHEXADE-
CANOLIDO



ETILEN
BRASILATO



11 OXAHEXA-
DECANOLIDO

TESIS

II.- ALMIZCLES NITRADOS.

III.- ALMIZCLES POLICICLICOS.

a.- Tetralínicos.

b.- Indanos.

c.- Isocromanos.

d.- Esteroides.

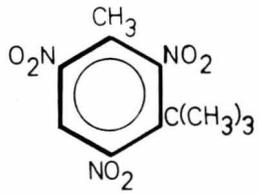
IV.- ALMIZCLES DIVERSOS.

El uso de fijadores en perfumes, requiere mucha experimentación, se ha encontrado que cada compuesto con olor a almizcle se comporta diferente dependiendo de la naturaleza de la fragancia en la que se incorpora. Una lactona macrocíclica puede dar buen resultado en una composición de un polvo facial y puede ser menos efectivo cuando se utiliza en jabones.

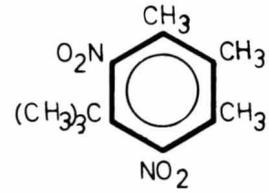
Como una regla, todos los productos comerciales dan resultados satisfactorios en perfumes alcohólicos. (15)

El olor de los almizcles artificiales es variado -- por ejemplo, el almizcle xileno tiene una nota potente del almizcle animal, el almizcle cetona es mas fino y semejante al xilénico, el olor del almizcle ambreta como el nombre lo sugiere tiene una nota distinta, semejante al aroma de las semillas ambretólicas.

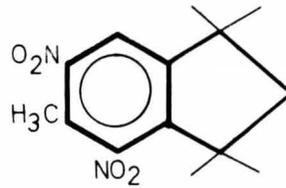
Todas las composiciones perfumísticas contienen una o más de las substancias fijadoras sintéticas lo único en que difieren es en la proporción presente, en lo que se refiere a la solubilidad de los almizcles artificiales se limita a ex--



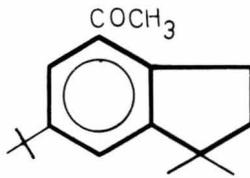
BAUR



TIBETINO



ALMIZCLENO



DTI

ALMIZCLES BENCENICOS

tractos alcohólicos, suficiente para todos los propósitos prácticos.

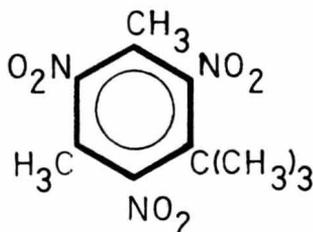
Se observará que los almizcles sintéticos no sirven únicamente como constituyentes aromáticos de composiciones - perfumísticas, sino también como fijadores por sus altos puntos de ebullición. (16)

Entre los fijadores sintéticos, recientemente se han sintetizado los compuestos macrocíclicos y en especial los - indanos, poseen características marcadamente excelentes, existen muy pocas limitaciones en usarlos en las formulaciones de fragancias cosméticas.

Grandes cantidades de almizcles aromáticos se consumen en la industria jabonera, en los perfumes se tendrá que considerar el problema de decoloración que presenten estos - fijadores.

El almizcle xilol es económico por lo que se usa en jabones florales y perfumes para detergentes, sin embargo - presenta baja intensidad en el olor. El almizcle xileno -- representa más de la mitad del consumo de fijadores utilizados en la industria, a pesar de poseer problemas de solubilidad y decoloración.

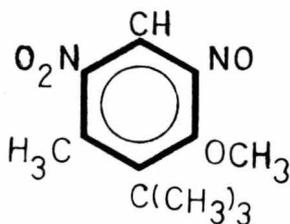
ALMIZCLE XILENO



2,4,6-Trinitro-1,3-di
metil-5-terbutil ben-
ceno.

$C_{12}H_{15}O_6N_2$ PM 297.45

El almizcle ambreta se utiliza en jabones, poseyendo el mas fuerte olor dentro de los almizcles nitrados. Desafortunadamente se decolora por acción del calor y la luz. En la actualidad se utilizan pequeñas cantidades en fragancias - florales y grandes cantidades en composiciones orientales y - de especies a donde el color no es importante. (17)



ALMIZCLE AMBARILLA

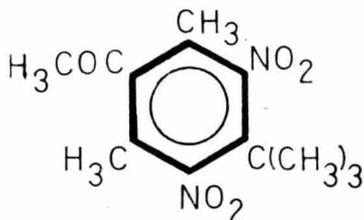
0

ALMIZCLE AMBRETA

2,6-Dinitro-3-metoxi-
4-terbutil tolueno.

$C_{12}H_{16}O_5N_2$ PM 268.41

El almizcle cetona posee un olor almizclado suave - en jabones y detergentes.

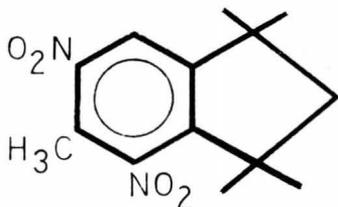


ALMIZCLE CETONA

3,5-Dinitro-2,6-dimetil-
4-terbutil acetofenona.

$C_{14}H_{18}O_5N_2$ PM 294.30

El almizcleno se utiliza extensamente en la industria, por presentar semejanza al almizcle ambreta, con la ventaja de que se decolora moderadamente.

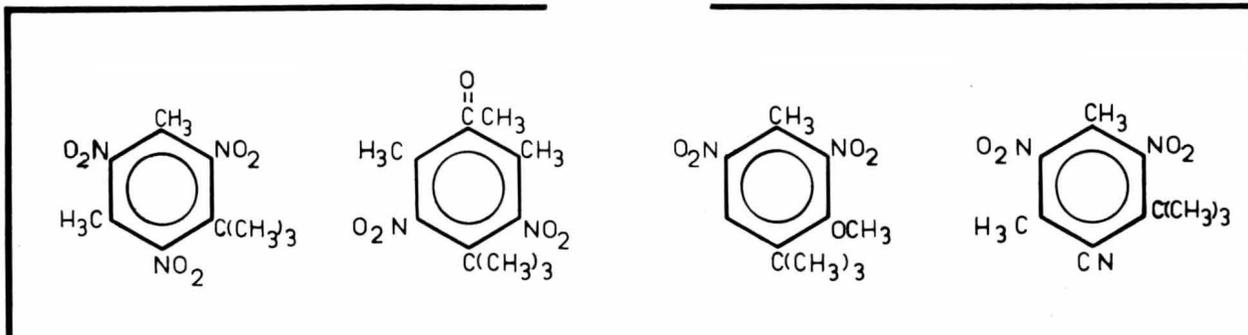


ALMIZCLENO

1,1,3,3,5-Pentametil-
4,6-dinitroindano.

$C_{14}H_{18}N_2O_4$ PM 280.33

El almizcle tibetano, se parece al cetónico en el aroma y posee menor decoloración.

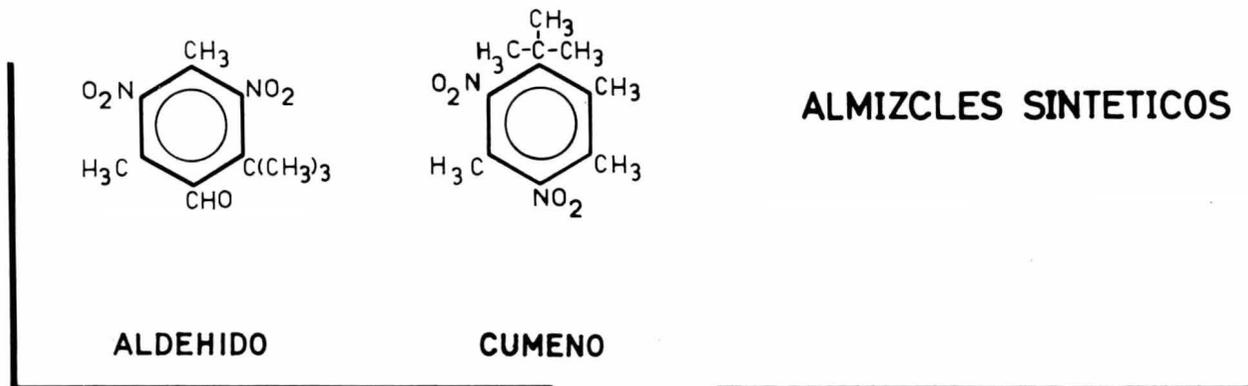


XILENO

CETONA

AMBARILLA

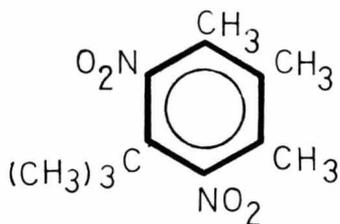
CIANURO



ALDEHIDO

CUMENO

ALMIZCLES SINTETICOS



ALMIZCLE TIBETINO

2,6-Dinitro-3,4,5-trimetil-
terbutil benceno.



ALMIZCLES MACROCICLICOS

Con la investigación de los almizcles de la familia de los indanos y de los tetrahidronaftalenos se han obtenido nuevos horizontes en la perfumería de los jabones. Estos fijadores no se decoloran y presentan aromas mas intensos. En recientes desarrollos los almizcles isocromenos se reportan con excepcional estabilidad en todos los medios, sin embargo los almizcles macrocíclicos no se han aplicado a la industria odorífera por razones económicas.

Entre los almizcles macrocíclicos sintéticos, se encuentran los diez siguientes: Ver esquema.

- 1.- Muscona.
- 2.- Civetona.
- 3.- Ciclopentadecanona (Normuscona, Exaltona).
- 4.- Dihidrocivetona (Ciclopentadecanona).
- 5.- Ambretólido (Ciclohexadecen-7-olido).

- 6.- Ciclopentadecanólido (Exaltolido, Tibetolido).
- 7.- Iso ambretólido (Ciclohexadecen-9-olido).
- 8.- Ciclohexadecanólido (Dihidroambretólido).
- 9.- Brasilato de etileno.
- 10.- Oxahexadecanólido.

ANTECEDENTES HISTORICOS

En 1900, Walbaum examinó la civeta natural y encontró que el olor facal de esta substancia se debe al escatol. Los perfumistas observarón que el aroma real de la civeta, aparentemente se presenta solo en dilución.

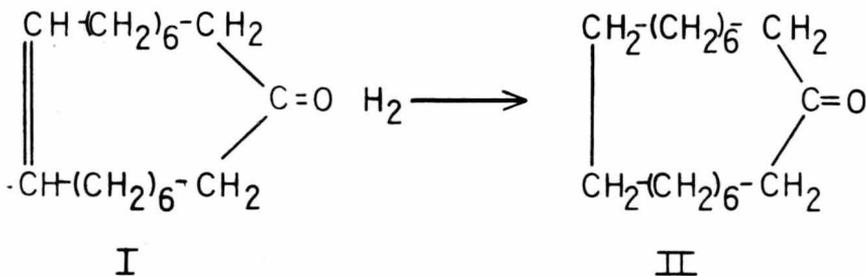
En 1906, Sack encontró en la civeta una cetona - llamada civetona, la que se encuentra en una concentración del 3% y presentó como fórmula empírica $C_{17}H_{30}O$.

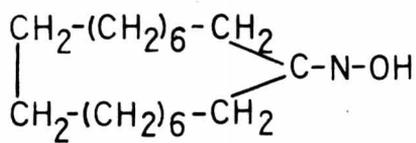
En 1906 Walbaum había aislado del almizcle natural una acetona con la fórmula empírica $C_{16}H_{30}O$ ó $C_{15}H_{28}O$, a la que llamó muscona y que posee el olor característico de los extractos de almizcle.

A principios de 1920, Ruzicka determinó la constitución de la muscona, abriendo un nuevo horizonte en la química orgánica.

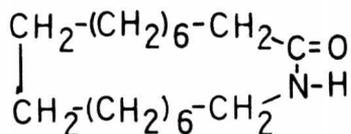
La muscona y la civetona son similares, sin embargo, se inició el trabajo con la civetona, por ser mas barata.

Los estudios de refracción molecular (I) indican que es un compuesto monocíclico saturado, por hidrogenación de la dihidrocivetona se obtuvo (II) que tiene el mismo tipo de olor.

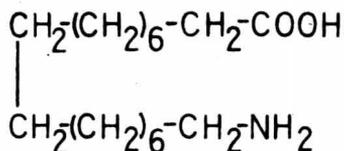




III

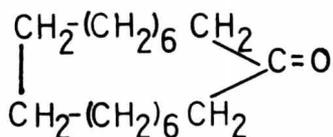


IV

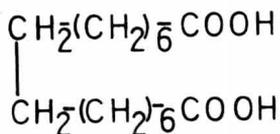


V

En este aspecto difiere mucho de compuestos terpenoides los que cambian de olor cuando se hidrogenan. Una serie de reacciones, de las que se incluyen la preparación de la oxima (III), rearrreglo de tipo Beckman a la amida cíclica' (IV), seguida de la formación de un amino ácido (V), indica que el grupo carbonilo estuvo en el anillo. Hay evidencia de que la oxidación por ácido crómico de la dihidrocivetona da el ácido dicarboxílico(VI) $\text{C}_{15}\text{H}_{30}(\text{COOH})_2$, que tiene el mismo número de átomos de carbono que la civetona.



II



VI

ALMIZCLES NITRADOS

ANTECEDENTES HISTORICOS

Probablemente los primeros reportes de producción de compuestos con olor semejante al almizcle, aparecieron en 1759 en las actas de l'Academie de Berlín, las que contienen el informe de Morg-graf y explica que cuando el aceite de ambar, se trata con ácido nítrico fumante, se obtiene un material resinoso el que posee olor almizclado. Esta observación se verificó en 1842 por Elsner quien efectuó una serie de experimentos con varios aceites.

En 1857, Vohl reportó que obtuvo una mezcla de hidrocarburos de resinas de lignito, nitrándolos dan un olor reminiscente a almendras y almizcle. Se utilizaron para perfumar jabones.

En el curso de los veinte años posteriores la química orgánica avanzó Von Gerichten en 1878 notó que la cloración o bromación del para cumeno produce un compuesto con olor semejante al almizcle. Tres años más tarde, Kolbe hizo una notable observación, que la nitración total del p-cumeno da el trinitro derivado, el cual tiene un débil olor a almizcle que fue notable cuando se calentaba el compuesto.

Kolbe fue probablemente el primero en preparar un almizcle nitrado sintético, sin embargo Baur descubrió los compuestos nitrados con olor almizclado.

En la patente alemana publicada por Baur, describe un proceso en donde el tolueno se butila en presencia de cloruro de aluminio, el producto se calienta a 170-200°C, nitrando

do posteriormente en donde se obtiene una substancia cristalina con un fuerte olor a almizcle.

Es interesante notar que la patente de Baur fue --- aplicada el 3 de julio de 1888 y no fue emitida hasta el 21 - de mayo de 1889, durante este intervalo Schnauffer y Hupfelt - aseguraron sus patentes en Francia e Inglaterra, lo que oca-- cionó una privación en Alemania.

Estas patentes describen la preparación del butilxil leno por calentamiento del xileno con alcohol isobutílico y - cloruro de zinc, finalmente se nitra el producto resultante.' Se obtuvo en esta reacción un producto aceitoso con olor a almi zcle, con estudios subsecuentes se produjo un compuesto puro conocido actualmente como Almizcle Xileno.

Baur se asoció con una firma comercial, estudiando' los derivados bencénicos nitrados, descubriendo varios de --- ellos. Tres años después de la primera patente Baur obtuvo - otra, en la cual identificó el almizcle original como trini-- tro butil tolueno y al mismo tiempo descubrió un nuevo producto obtenido por la butilación y nitración del eter del meta - cresol, el que se conoció como almizcle ambreta. Dos años -- después Baur patentó el almizcle cetona.

Además de los almizcles nitrados, xilénico, cetónico y ambreta, dos mas salieron al mercado el almizcleno ó 4, 6 dinitro 1,1,3,3,5 penta metil indano y el almizcle Tibetino ó el 2,6-dinitro 3,4,5-trimetil-terbutil benceno.

CONSTITUCION DE LOS COMPUESTOS ODORIFEROS NITRO BENCENICOS.

Existe una gama muy amplia de compuestos bencen nitrados, (ver esquemas) sin embargo la mayor parte no poseen -

cualidades odoríferas, por lo tanto se expone a continuación los trabajos publicados de compuestos mono, di y tri nitrados en un anillo bencénico que se utilizan en mayor o menor grado como fijadores y difusores de aroma.

MONO NITROBENCENOS

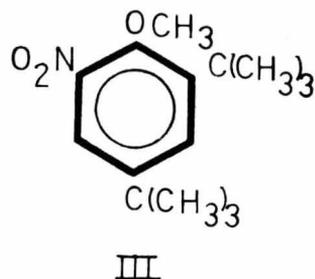
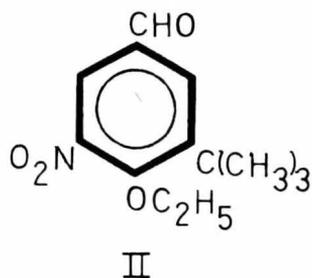
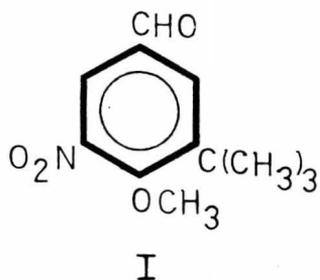
Se han publicado numerosos derivados carentes de olor a almizcle como: 2, metil-4-terbutil benceno y 3-metil-5-terbutil nitro benceno; el 2,4-dimetil-6-terbutil nitro benceno; el 2,6 dimetil-4-terbutil nitrobenceno y el 2,4 dimetil 3,5-dibromo-6-terbutil nitro benceno. Estos y otros estudios indican que mas de un grupo nitro es necesario para el desarrollo de un olor almizclado.

En posteriores estudios se encontraron que los siguientes compuestos poseen olor almizclado.

3-terbutil-4-metoxi-5-nitrobenzaldehido (I).

3-terbutil-4-etoxi-5-nitrobenzaldehido (II).

2,4-terbutil-6-nitro-metoxibenceno (III).



DINITROBENCENICOS

Cuatro de los cinco almizcles nitrados comerciales, utilizados en el comercio, pertenecen a este grupo.

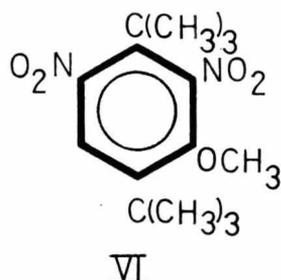
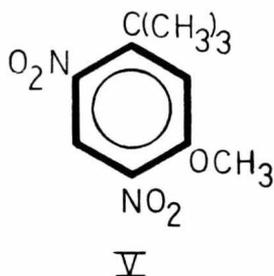
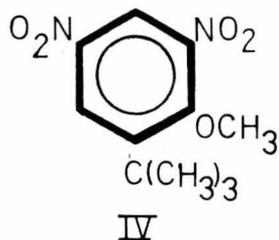
Unicamente pocos de los derivados dinitro bencénicos, se han encontrado que poseen un fuerte olor almizclado.

El compuesto mas altamente substituido como el 1,3-dinitro-2-metil-4-terbutilbenceno, el 6-terbutilbenceno, el 7-terbutil benceno y 3,5 dinitro-2,4-dimetil-6-terbutilbenceno y un gran número de otros compuestos se han sintetizado, encontrándose inodoros.

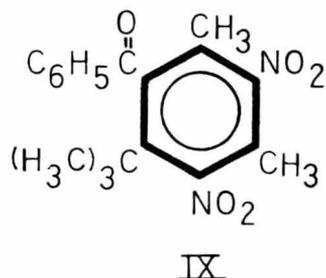
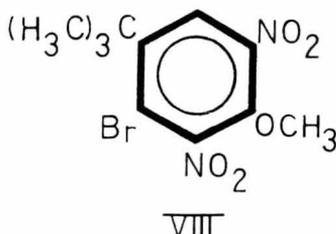
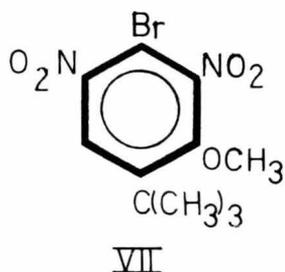
Los almizcles de este grupo que se utilizan en gran escala son el 2,6-dinitro-3,4,5 trimetil terbutil benceno (Almizcle Tibetano), es un almizcle nitrado usado en gran escala, otro es el almizcle dinitro alquilado ó 1,1,3,3,5-pentametil-4,6-dinitroindano, conocido como Almizcleno.

Se realizaron estudios de la relación estructura y olor a almizcle, por el investigador Carpenter, el que preparó no menos de 42 compuestos, observando que el requisito mas importante del olor almizclado es el grupo alquilico terciario, que deberá estar en el ambreta, en la posición orto al grupo alcoxi.

Por lo tanto, el 4,6-dinitro-2-terbutil-metoxibenceno (IV) posee olor almizclado, mientras que el 2,4 dinitro-5-terbutil metoxibenceno (V) es inodoro, debido a que los grupos alcoxi y alquilo no se encuentran en la posición orto. El 4,6-dinitro-2,5-terbutil metoxibenceno (VI), es inodoro por la saturación de un lado de la molécula de los grupos presentes, aún cuando los grupos alquilo y alcoxi están en la posición orto.

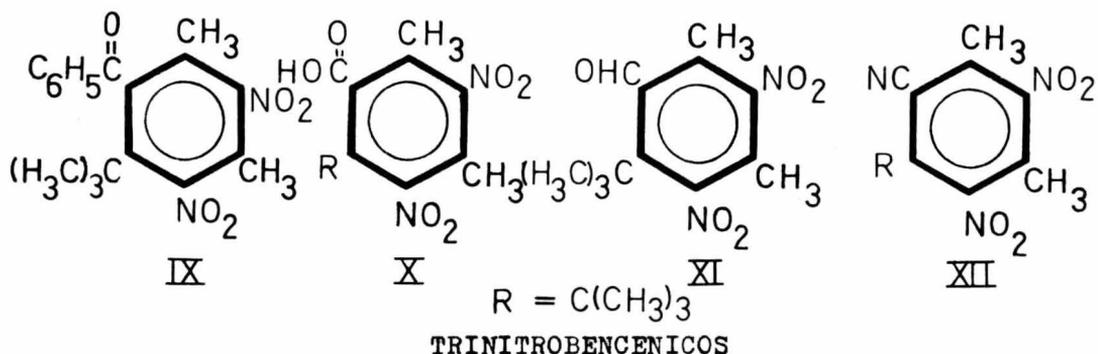


Algunas excepciones de la regla, lo manifiesta el compuesto (VII), el que tiene un grupo alcoxi en la posición' orto al grupo terbutílico y es inodoro, el (VIII) posee el al coxi y el grupo terbutílico en posición para y es aromático - con olor a almizcle.

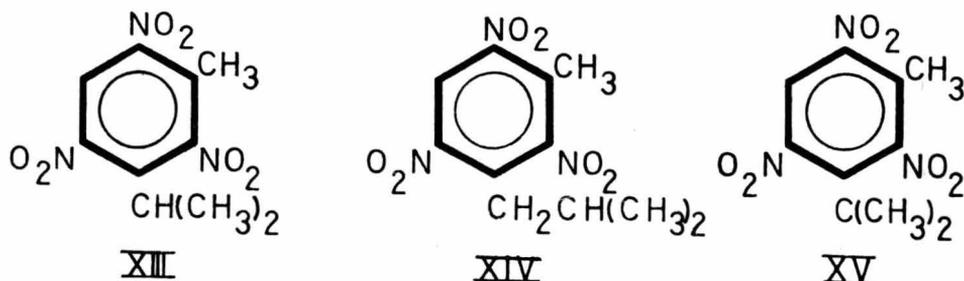


Se trató de substituir el grupo terbutílico con grupos isobutílicos secundarios, y como consecuencia se destruye el olor. Con el grupo hexílico terciario es inodoro, probablemente porque aumenta el peso molecular con los homologos - del grupo amílico terciario poseen los compuestos un débil -- olor a almizcle.

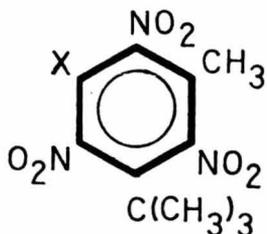
En el caso de los 2,4-dinitro-5-terbutil-xilenos, - si se les inserta un grupo mas grande o pesado (IX) o un grupo carboxílico (X), en la posición 6, se obtiene un producto' inodoro, sin embargo el carácter almizclado se produce, al -- adicionarle a la molécula un grupo cromofórico como un aldehido (XI) o un grupo cianuro (XII).



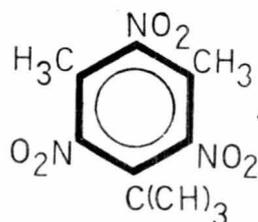
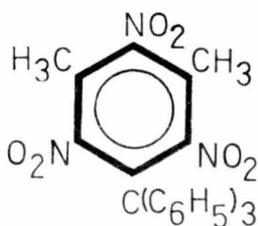
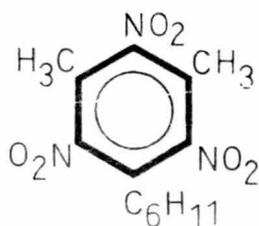
En 1881 Knoevenagel encontró el meta isopropil trinitrotolueno (XIII), el que posee un débil olor a almizcle -- cuando se calienta. El derivado isobutilado (XIV) huele poco y el Almizcle Baur o derivado terbutílico (XV) es el primer al mizcle que se encontró.



El almizcle de Baur, se puede substituir en varias formas sin que cambie el aroma, la introducción de un grupo - metilo da el almizcle xileno, se puede adicionar cualquier ha logeno I, Br ó Cl (XVI) cuyo compuesto posee un intenso olor' a almizcle, aún se ha preparado el derivado fluorado.



En experimentos realizados, se observa que un sobrecargamiento de grupos en la molécula destruye el olor almizclado, como ejemplo los siguientes trinitrotoluenos substituidos carecen de aroma.

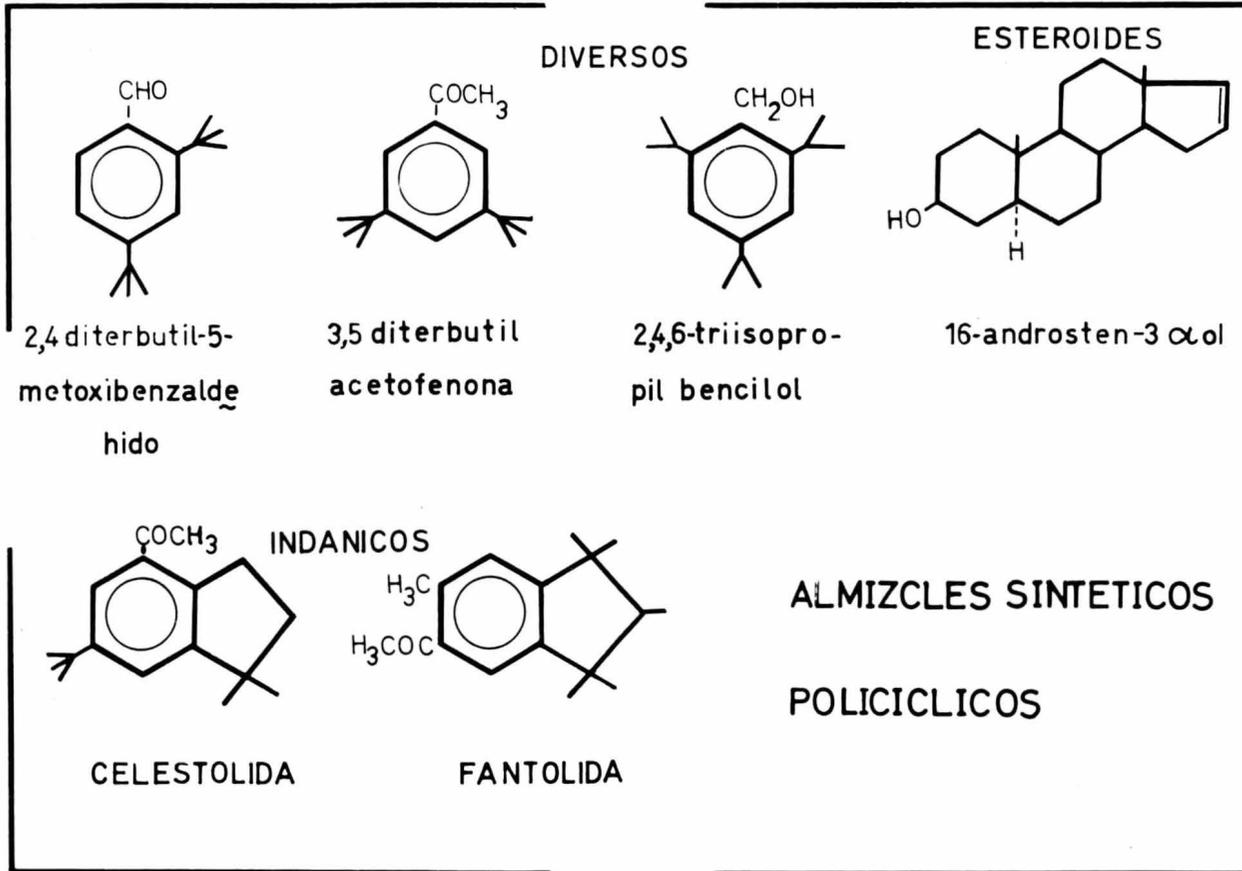


En el almizcle xileno, uno de los grupos metilos se puede substituir por el grupo etilo sin pérdida de olor, pero si se reemplazan los dos el aroma desaparece.

La substitución del grupo nitro por un grupo cianuro se obtiene un producto de olor almizclado, pero si se cambia por un hidroximetileno, se obtiene un compuesto inodoro.

PREPARACION DE ALMIZCLES NITRADOS

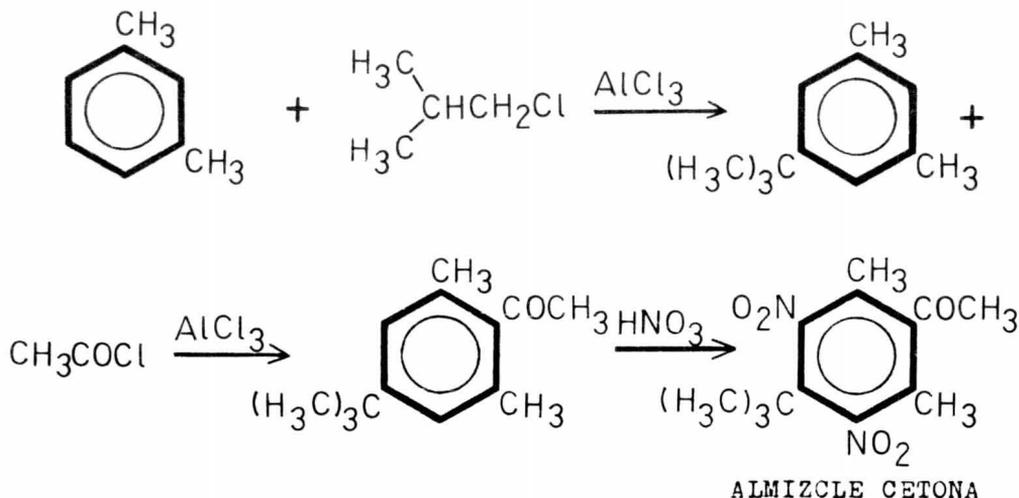
En la preparación de compuestos bencénicos alquilados, se emplea la reacción de Friedel y Crafts, sin embargo - la posición exacta de los substitutos con frecuencia no se conoce.



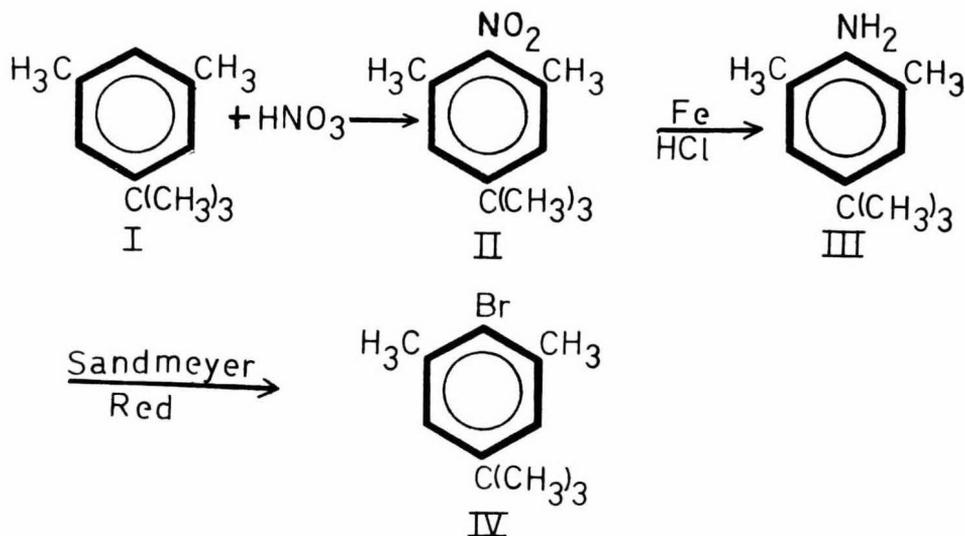
La nitración de los bencenos alquilados se realiza, con los ácidos sulfúrico y nítrico fumante, como consecuencia de las condiciones drásticas de reacción con frecuencia se su- fren rearrreglos en la molécula, dando como resultado, que el producto final contenga una mezcla de dos o mas substancias.

A fin de establecer la estructura correcta de los almizcles cetónico y ambreta, se realizaron los siguientes estudios:

Almizcle Cetona.- En la síntesis del almizcle cetona, se prepara produciendo el terbutilxileno (I), a partir del meta xileno con cloruro de isobutilo en presencia de tricloruro de aluminio anhidro con un rendimiento aproximado del 70 a 80 por ciento. La segunda etapa es la acetilación del terbutilxileno, el que se adiciona lentamente en condiciones controladas de una solución de tricloruro de aluminio, cloruro de acetilo y terbutilxileno. La terbutil xilil metil cetona' (II) se lava y seca por destilación. En la última etapa se nitra, con ácido nítrico fumante a una temperatura abajo de 0°C. El producto nitrado (III) el almizcle cetona se lava y cristaliza en alcohol al 95%. Junto al almizcle también se producen pequeñas cantidades de trinitro terbutilxileno.

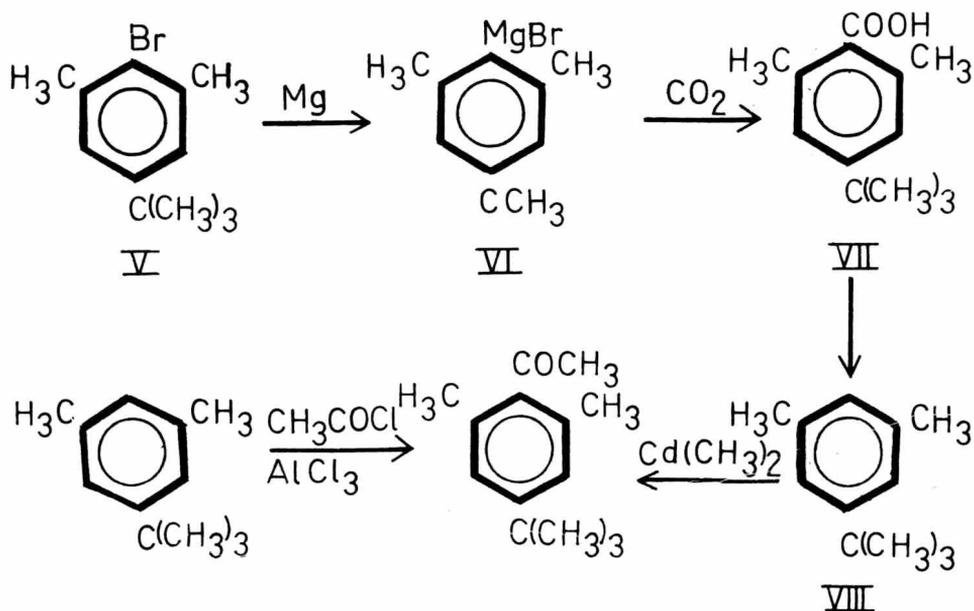


Tchitchibabin estudió las reacciones y los productos de oxidación, en la obtención de la *terbutil xilil metil' cetona*, concluyó que la acetilación del *butil xileno* toma lugar en la posición 2 y no en la posición 4. Esta conclusión se basó en el trabajo experimental realizado por Fuson, quien nitró el 2,6-dimetil 4-*terbutil benceno* (I) y obtuvo el 66 -- por ciento del producto mononitroderivado (II). La estructura de este compuesto se estableció por Baur. El grupo nitro se redujo con fierro y ácido clorhídrico, dando (III), el que fué convertido a 2,6-dimetil-4-*terbutil bromo benceno* (IV) -- por una reacción de Sandmeyer. Posteriormente se obtuvo un -- rendimiento del 93%, por bromación el 2,6-dimetil-4-*terbutil benceno*. Se usó como referencia para comprobar la estructura del *almizcle cetona*.



Se convirtió a un agente de Grignard, tratándolo -- con dióxido de carbono da el ácido (V), el ácido se convirtió a un cloruro de ácido (VI), el que cuando se hace reaccionar' con metil cadmio, se obtiene el 2,6-dimetil-4-*terbutil aceto-*

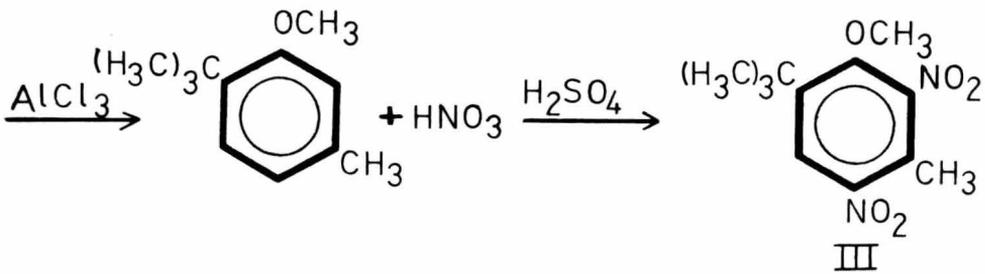
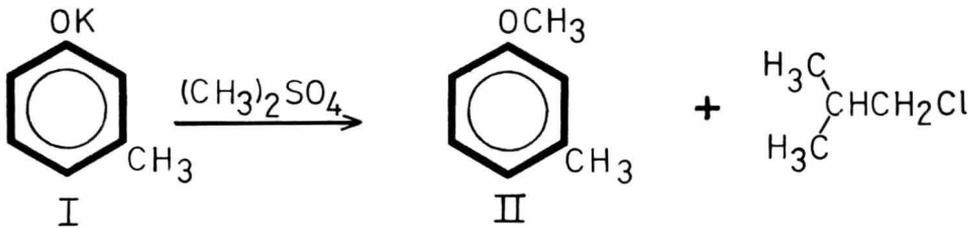
fenona (VII). Este producto es idéntico al que se obtiene -- por tratamiento del 2,6-dimetil-4 terbutilbenceno (VIII), con cloruro de acetilo y tricloruro de aluminio anhidro. Los dos dan un producto dinitrado idéntico con almizcle cetónico co-- mercial, entonces la estructura se identifica definitivamente.



Tchitchibabin postuló, que la molécula simétrica da productos nitrados de aroma más fino que la molécula que no es simétrica.

Observaciones similares se realizaron en la estructura del almizcle ambreta. La materia prima es el meta cresol (I) como sal de potasio, la que es metilada con sulfato de dimetil y se obtiene el eter metílico del meta cresol. El producto se lava, seca y por destilación fraccionada se obtiene el eter metílico puro (II), se butila con cloruro de isobutilo en presencia de tricloruro de aluminio. El terbutil me--

til crisflico (III), se obtiene con un rendimiento de 55 - 60 por ciento, el que se purifica por destilación fraccionada, - se nitra a temperatura abajo de 0°C con ácido nítrico fumante, permite la formación de los derivados dinitrados con un rendimiento del 45 - 50 por ciento. El producto puro se obtiene por cristalización en alcohol. Los subproductos son mononitroderivados, el eter metflico del 4,6-dinitro-m-cresol y pequeñas cantidades de derivados trinitrados.



CONSTANTES FISICAS

La Asociación de Aceites Esenciales de los Estados Unidos, ha adoptado las siguientes normas de las constantes físicas para los almizcles nitrados: (18)

ALMIZCLE XILENO

Cristales amarillos o en forma de --

ahujas, punto de fusión de 112.5° a 114.5° y de 104° a 106°C. Cuando se presenta el punto de fusión bajo, - se debe permitir que resolidifique el producto.

Un bajo punto de fusión persistente, generalmente indica que el producto está contaminado o no está refinado.

ALMIZCLE AMBRETA

Cristales amarillos, con olor fuerte parecido a las semillas de ambreta, el punto de fusión presenta un rango de dos grados de 84° a 86°C.

ALMIZCLE CETONA

Cristales amarillo pálido, aroma se mejante al almizcle natural. punto de fusión 134.5° 136.5°C.

ALMIZCLENO

Punto de fusión 133°C.

ALMIZCLE TIBETINO

Punto de fusión 136.5°C.

SOLUBILIDAD EN GRAMOS POR LITRO A 25°C.

<u>DISOLVENTE</u>	<u>ALMIZCLE XILENO</u>	<u>ALMIZCLE AMBRETA</u>	<u>ALMIZCLE CETONA</u>
Benzoato de bencilo	280	560	280
Ftalato de dietilo	170	440	160
Alcohol 95%	7	26	14
Alcohol 70%.	- -	1.5	2
Alcohol bencílico	85	160	130
Aceites Fijadores	Soluble	Soluble	Soluble
Aceite mineral	Soluble	Poco Soluble	Poco Soluble

CONSTANTES FISICAS DE LA CETONA NATURAL, DE LA CETONA SINTETICA
Y DE SUS DERIVADOS, DADAS POR DIFERENTES AUTORES.

<u>TIPO:</u>	<u>INVESTIGADOR</u>	<u>PUNTO DE EBULLI CION. °C</u>	<u>DENSIDAD</u>	<u>INDICE DE REFRACCION</u>	<u>DERIVADO SEMI CARBAZONA PUN TO DE FUSION. °C</u>	<u>DERIVADO OXI MA PUNTO DE FUSION. °C.</u>	<u>ROTACION OPTICA</u>
Natural	Walbaum	142-143	0.9268 (15°)	1.4790 (25°)	133-134	46	-10° 6'
Sintética	Ruzicka	130	0.9222	1.4807	134		-13° 01'
Sintética	Ziegler	128			133.5-134.5		+ 0°
Sintética	Husdecker	132-134			133-133.50		+ 0°

ALMIZCLES POLICICLICOS

Existen almizcles policíclicos derivados de tetralinas, indanos, isocromanos, esteroides y de otros grupos diversos.

En 1942, Cagniant y Beuu-Hoi reportaron un compuesto tetralónico con olor a sándalo, posteriormente Carpenter reportó la síntesis de 60 tetralinas, de las cuales 18 poseen olor almizclado, siendo el almizcle mas fino el Versalide.

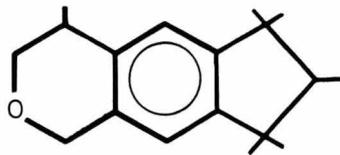
Los almizcles indánicos el investigador Noelting, a partir de 1888 encontró el trinitro-terbutilindano, en 1932 Barbier reaccionó el p-cumeno con alcohol terbutílico nitrándolo posteriormente y obteniendo el Almizcleno con un buen aroma almizclado.

Los almizcles isocromanos tienen alta estabilidad y no se decoloran cuando se utilizan en cremas, lociones, jabones y detergentes.

Los almizcles isocromanos difieren de los policíclicos y de los nitrados, por el grupo oxígeno que se encuentra como parte del anillo.

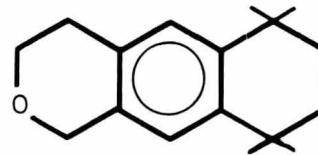
Los almizcles esteroidales se inició su conocimiento de la propiedad de fijar aromas cuando Ruzicka dió a conocer dos epímeros la 16-androsten-3 -ol y 16-androsten-3 -ol. El isómero presenta olor mas fuerte.

El olor almizclado se ha encontrado en otra serie de compuestos en donde este efecto sugiere que el carácter almizclado no se relaciona con una constitución química específica sino mas bien una impresión en los órganos olfatorios -- creados por varias clases de compuestos químicos.



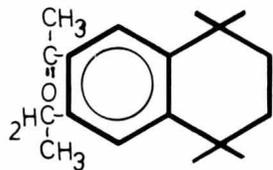
INDANO

ISOCROMANOS

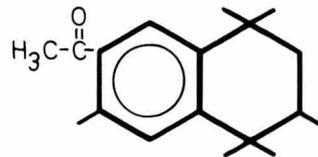


TETRALINA

TETRALINICOS



VERSALIDA



TONALIDA

ALMIZCLES SINTETICOS

POLICICLICOS

PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALMIZCLES XILENO, CETONA Y AMBAR.

<u>ALMIZCLE</u>	<u>PUNTO DE FUSION - °C.</u>	<u>SOLUBILIDAD EN ALCOHOL DE 95% g/lit.</u>	<u>SOLUBILIDAD EN BENZOATO DE BENCILO. g/kg.</u>
Xileno	112-113	7	280
Cetona	136	15	205
Ambar	84-86	20	450

El almizcle ambarilla es de todos los almizcles nitrados el más usado por su aroma tan peculiar, en perfumes para jabón es el usado en mayor proporción, para fijar los extractos finos se utiliza el almizcle cetona es el más parecido al almizcle natural. Se obtiene un efecto muy agradable mezclando los almizcles ambarilla y cetona en proporción 1:3' en las composiciones más finas y, algunos de los extractos más famosos en todo el mundo contienen realmente hasta un 4% de esta mezcla de almizcles además del almizcle natural o esencia de semillas de ambarilla.

Puede afirmarse en general que los olores de los tres almizcles artificiales utilizados más corrientemente difieren apenas uno del otro en su caracter olfativo; su utilización se determina en la práctica por la diferencia existente en la dulzura, suavidad y potencia de sus olores.

EXTRACTO DE MUSCONA I.

<u>Materia Prima:</u>	<u>Grs.</u>
Almizcle cetona.	70

Almizcle ambreta.	20
Resinaroma benzoína.	20
Resinaroma labdano.	100
Resinaroma ambreta.	20
Resinaroma de bálsamo de Tolu.	25
Aceite de sándalo.	80
Esencia de rosas.	280
Aceite bergamota.	255
Salicilato de isobutilo.	40
Heliotropina cristalina.	90

CAPITULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

Los almizcles xilénicos nitrados, representan los fijadores de mayor consumo en el mercado debido a lo anterior se analizó la factibilidad de fabricación en la industria de productos químicos aromáticos, estudiando la síntesis de los mismos a escala laboratorio.

Los almizcles que se prepararon son los siguientes:

- Almizcle Xileno.
- Almizcle Cetona.
- Almizcle Ambreta.

La obtención de los almizcles nitrobencénicos xileno, cetona y ambreta, se llevan a cabo por reacciones de alquilación, acilación aromática Friedel-Crafts y nitraciones. (19)

En las reacciones Friedel-Crafts interviene un reactivo electrofílico que por medio de un ión carbonio ataca al anillo. El ión carbonio necesario se produce tratando un halogenuro de alquilo con un ácido de Lewis, que en este caso es el tricloruro de aluminio.

Síntesis de los Almizcles Xileno y Cetona

Estos fijadores se prepararon a partir del meta xileno, cloruro de terbutilo y como catalizador el tricloruro de aluminio, obteniéndose el intermedio común para ambos compuestos el 3,5 dimetil-terbutil-benceno.

3,5-Dimetil-terbutil-benceno.- En la síntesis del -
intermediario 3,5-dimetil-terbutil-benceno, se llevó a cabo -
lo siguiente:

A un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 -
ml., se adaptó lo que a continuación se enumera:

- 1.- Refrigerante de reflujo, Allihn.
- 2.- Termómetro de -5°C a 500°C .
- 3.- Embudo de adición de 50 ml.
- 4.- Manta de calefacción.
- 5.- Reóstato variable.
- 6.- Agitador magnético.
- 7.- Tubo desecante.

En un sistema a reflujo, se colocaron ---
26 g (0.24 moles) de cloruro de terbutilo
agitando la mezcla continuamente. En es-
te momento se inicia la reacción notándo-
se manchas color café y desprendimiento -
de cloro. La agitación tiene por objeto'
que el catalizador esté en contacto con -
las sustancias reaccionantes.

Las sustancias meta xileno y el cloruro de terbutilo se des-
tilaron previamente, con el objeto de asegurar la pureza. La
reacción se verificó paso a paso por medio de cromatografía -
en placa preparada con gel de sílice G Merck de 10-40 micras.
Las cromatoplasmas se revelaron con yodo. Los espectros de --
infrarrojo se determinaron en el espectro fotómetro Perkin --
Elmer modelos 521, 337 ó 21. (2)

Instantes después se observó una reacción sumamente violenta, que fué preciso moderar enfriando el matraz, la temperatura no debe de rebasar los 67°C en la mezcla' de la reacción, con el objeto de que no se alcancen los puntos de ebullición de los reactivos y que no se induzca en la alquilación la formación de polímeros. Se calentó dos horas, a medida que la reacción se efectuó, la producción de cloro gaseoso fué cesando.

Terminada la síntesis el contenido del matraz se vertió en un vaso de precipitados de 250 ml con 50 ml de agua destilada con hielo. Una vez que se observaron las dos fases se pasó a un embudo de separación de 250 ml, se aisló la capa acuosa y la orgánica, ésta última se lavó con ácido clorhídrico diluído, agua, sosa y finalmente con agua. La parte orgánica se deseca sobre sulfato de sodio anhidro y se somete la capa de aceite a la destilación fraccionada. La fracción que destiló en un intervalo de 196°C a 212°C, corresponde al terbutil meta xileno. (21)

Los valores máximos de los espectros de infrarrojo están dados en cm^{-1} . En las destilaciones se controló cada fracción' destilada, mediante cromatoplasas y por medio de los índices' de refracción en el refractómetro, controlando la temperatura de aproximadamente 25°C ya que por cada grado centígrado que aumenta la temperatura, el índice de refracción decrece aproximadamente 0.004.

Mediante una segunda rectificación a presión reducida se obtuvo un terbutil meta' xilol puro, con un rendimiento del 45%, - esta substancia se analizó por medio de - su espectro de infrarrojo. (22)

Los índices de refracción se dan a continuación:

Fracción de des- tilación °C.	Índice de re- fracción N_D^{20}
140	1.4951
163	1.4954
190	1.4958
* 200	1.4962

* Índice de refracción del terbutil meta' xileno.

Almizcle Xileno Nitrado.- Este producto - se obtuvo por nitración del 3,5-diterbu-- til meta xileno.

En la reacción de la nitración se estudia ron las condiciones favorables para lle-- varse a cabo, se efectuó la nitración por acción vigorosa y por conversión en eta-- pas. La reacción por nitración vigorosa, produce un menor rendimiento, pues una -- buena parte se quema dificultándose ade-- más la purificación del producto final.

Después de varios ensayos se encontró que haciendo la reacción por etapas se mejoraba el rendimiento y la pureza del producto obtenido.

Este proceso se hizo de la siguiente manera:

En un matraz de fondo redondo de 250 ml - se agregaron 22.5 g de ácido nítrico fumante, agitándolo por medio del agitador magnético, a este ácido se adicionó gota a gota 10 g de terbutil meta xileno puro, la temperatura no debe de subir arriba de 2°C.

Cuando se terminó de incorporar el terbutil meta xileno, se agregó lentamente --- 25 g de ácido sulfúrico fumante (25% SO₃).

La mezcla de reacción se calentó durante tres horas a reflujo a 70°C, posteriormente se vertió sobre hielo.

Al día siguiente se retiró la masa de --- cristales la que se recristalizó en alcohol etílico (95%). Se obtuvo 3 g de almizcle xilol en forma de cristales color amarillo claro, con punto de fusión de -- 113°C. Rendimiento 19%.

Síntesis del Almizcle Cetona.- El almizcle cetona se sintetizó a partir del intermedio 3,5 dimetil-terbutil benceno.

A partir del 3,5 dimetil-terbutil benceno por tratamiento con cloruro de acetilo, - se formó la terbutil xilil metil cetona, finalmente se nitró este compuesto.

El equipo se instaló igual que el descrito en la reacción del terbutil benceno.

En esta reacción se debe controlar la humedad del medio, destilando previamente - las sustancias reaccionantes. (23)

Terbutil xilil metil cetona.- Se tomaron 4.8 g de terbutil xilol (0.03 moles), se disolvieron en bisulfuro de carbono. Se adicionaron 22.4 g de cloruro de aluminio anhidro.

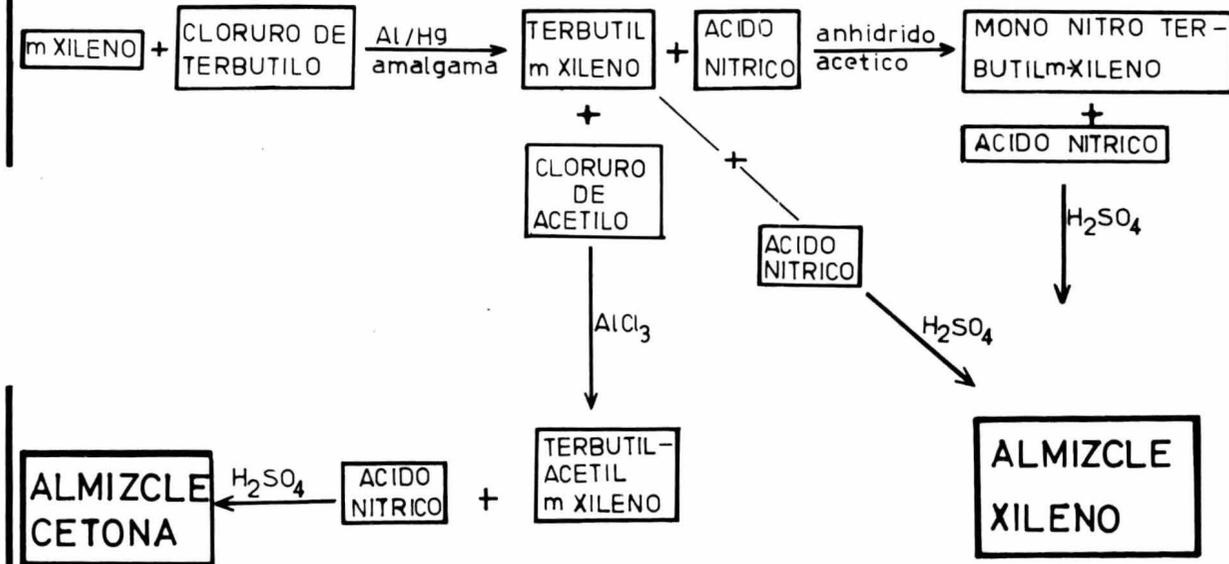
Esta mezcla se agita continuamente y se agregaron 24 g de cloruro de acetilo - - (0.30 moles).

La mezcla se calentó lentamente de 45°C a 50°C, en el momento que cesa la corriente de cloruro de hidrógeno se subió la temperatura 15 minutos a 60°C.

El producto de reacción se dejó enfriar y se le adicionó agua con hielo, separándose dos capas.

La del sulfuro de carbono se lavó primero con ácido clorhídrico diluido, con agua,

DIAGRAMA DE SINTESIS DE LOS ALMIZCLES XILENO Y CETONA



con solución de sosa y finalmente con -- agua. El producto se destiló; en la fracción que destiló primero, pasa únicamente sulfuro de carbono, de 100°C a 130°C se -- obtuvo el terbutil xilol que no reaccionó. Al llegar a 196°C se mantuvo esta temperatura 15 minutos, posteriormente esta última fracción se enfrió adicionándola a una mezcla de hielo, de la que se separó en -- la fase orgánica la terbutil xilil metil' cetona que tiene como punto de ebullición 265°C a 585 mm de Hg y punto de fusión -- 48°C.

Nitración de la Terbutil Xilil Cetona. -- A un matraz de fondo redondo de 250 ml el -- cual se encuentra sobre un recipiente con hielo machacado, se le fué agregando poco a poco 40 g de ácido nítrico fumante. -- Cuando el ácido se enfrió a -5°C se agregó lentamente la terbutil xilil metil cetona. El sistema se instaló a reflujo.

Cuando se agregó toda la cetona, se agitó durante media hora, vertiéndose el producto de la reacción en agua con hielo, se -- separó la masa de cristales formada, se -- lavó hasta reacción neutra con agua fría, se secó y recristalizó en alcohol. Des-- pués de la primera recristalización la ce-- tona tiene un punto de fusión de 132°C a' 134°C.

El rendimiento de la síntesis fué del 45%.

Síntesis del Almizcle Ambarilla

La síntesis de éste almizcle resulta de - la condensación del éter metílico del meta cresol con cloruro de terbutilo y posterior nitración del éter.

Metil-meta-cresol.- En un matraz de fondo redondo de 250 ml, provisto con agitador' se mezclan 10.8 g de meta cresol con - - 12.8 g de sosa al 36%.

Cuando la mezcla reaccionante estuvo suficientemente fría se vertió despacio y con agitación 12.9 g de sulfato dimetílico.

Mientras se incorporó el sulfato dimetílico la temperatura no rebasó de 30°C, posteriormente se calentó durante una hora a 75°C.

La mezcla reaccionante se vertió sobre -- 10 g de agua y se destiló por arrastre de vapor.

En el fondo del matraz se acumula el éter metílico del meta cresol, el cual se purifica por destilación simple.

Terbutil meta cresol.- En un matraz de -- 250 ml, instalado el sistema a presión re

ducida se adicionó 24 g del éter metílico de meta cresol y 3.2 g de cloruro de aluminio. Se dejó caer por un embudo de goteo una mezcla de 8 g del éter metílico de meta cresol con 16 g de cloruro de terbutilo.

Cuando toda la mezcla se incorporó se dejó una hora para que reaccionara.

Después se dejó entrar el aire, se introdujeron pequeños pedacitos de hielo a fin de cristalizar el producto.

En la masa de cristales se agregó agua -- con ácido clorhídrico para disolver las sales básicas de aluminio que pueden haberse formado.

Se separó la capa acuosa de la orgánica, ésta última se lava con solución de sosa' y con agua, se desecó sobre sulfato de sodio anhidro.

El aceite se destila a presión reducida, separando el destilado de punto de ebullición de 228°C y 15 mm de presión.

Nitración del Eter para terbutil meta cresol. - En un matraz de 250 ml instalado en un sistema a reflujo y sumergido en hielo se enfriaron 14 g de anhídrido acético -- hasta -5°C.

Se separó una mezcla de 15 g de éter metílico del terbutil cresol disuelto en 21 g de anhídrido acético y 60 g de ácido nítrico fumante. La adición de la mezcla al matraz se realizó colocando en un embudo de goteo el éter metílico del butil cresol con anhídrido acético y en otro embudo el ácido sulfúrico fumante.

Al principio se abrieron las llaves de los embudos al mismo tiempo a fin de que caigan algunas gotas de ambos líquidos en el matraz cuyo agitador se habrá puesto en marcha.

La temperatura no debe pasar de 0°C para no alterar la estructura del compuesto.

Cuando todo se ha incorporado en el matraz de nitración, se calentó durante media hora a 25°C y se vertió sobre hielo.

Se cristalizó el producto obteniéndose un sólido amarillento que se recristalizó en benceno, lo que quedó en el filtro se lavó con hexano, éste posteriormente se evaporó.

El almizcle obtenido presenta un punto de fusión de 85°C. El rendimiento es aproximadamente del 45%.

CAPITULO VII

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este trabajo se trata de estimular la producción en México de los almizcles sintéticos, adaptando las síntesis de fabricación reportadas en la literatura.

Se proponen los caminos de síntesis que se obtuvieron como resultados de varios ensayos en los que se buscaron las condiciones óptimas. En algunas reacciones los rendimientos no son altos, pero se sabe por la bibliografía de que a nivel industrial se pueden alcanzar buenos rendimientos por cambios en el catalizador tricloruro de aluminio que se forma en el seno de la reacción, por medio de alambre de aluminio y de cloro gas.

En este estudio se realizó un amplio estudio económico, en el cual los resultados apoyan la posibilidad de crear en México una industria de almizcles sintéticos con las ventajas de que no se elaboran en el país y de que existe la posibilidad de exportación al mercado de Sudamérica, aprovechando las concesiones que son factibles de adquirir a través del mercado de la Asociación Latinoamericana de Libre Comercio (ALALC).

La industria a establecerse, se puede apoyar por medio de un programa de fabricación, lográndose con ello el control a las importaciones y se puede proponer la fabricación por etapas, es decir el ir integrando con cada almizcle xilénico la producción de almizcles bencen nitrados en el país.

CAPITULO VIII
B I B L I O G R A F I A

1. Kirk, R.E. and Othmer, O.F., Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience - Wiley, N.Y., (1949-1957).
2. Bassiri T.
Introduction a L'etude des Parfums; A.
Masson Et. Cie., Editeurs.
Saint Germain, Paris, (1960).
3. Parry, Ernest John.
The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfums.
4ed.
Scott Greenwood, London.
Vol II (1922).
4. Bedoukian P.Z.
Perfumery and Flavoring Synthetics.
2d. Ed.
Elsevier Publishing Company.
New York, (1967).
5. Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados' Unidos Mexicanos. Dirección General de Estadística, - - (1966-1974).
6. Spiegel M.R.
Statistics.
Schaum's Outline Series, Mc. Graw Hill.
7. Relaciones del Comité núm. 60 de Importación y Exportación de Productos Farmacéuticos, S.I.C., (1975-1976).

8. Tarifa del Impuesto General de Importación, 6a. Edición,
Tomo I, Información Aduanera de México, S.A., México, D.F.
(1975).
9. Treviño Zapata Jorge. Ponencia de la VIII Convención Na-
cional de Comercio Exterior, Guadalajara, Jal., Nov. 1975.
10. Gattefossé, R.N.
Formulary of Perfums and Cosmetics.
Chemical Publishing Co., Inc., New York, (1969).
11. Amore J.E., Johnston J.W., Rubin M., The Stereochemical
Theory of Odor, Scientific American (37), Oct., 1962.
12. Geller L. Gusto y Olfato, Dragoco Report, 3, 1968.
13. Poucher, W.A.
Perfums, Cosmetic and Soaps, With Special Reference to --
Synthetics.
Princeton, N.J.D. Van Nostrand, 1960.
14. Guenther, E.
The Essential Oils.
Vol. I.
D. Van Nostrand Company, Inc., N.Y. (1948).
15. Manual del Moderno Perfumista.
Editorial Reberté, S.A. (1958).
16. Ullmann, F., Enciclopedia de Química Industrial, G. Gilli,
Barcelona, (1930-1940).
17. Gary E. Nash, Nienhouse J. Everett, Silhavy A. Thomas. -
Aromatic Nitro Musk Synthesis. Journal of Chemical Educa-
tion 47 (10), Oct., 1970.

18. Lange N.A.
Handbook of Chemistry.
10 Ed.
Mc. Graw-Hill.
New York, (1961).
19. Olah A.G.
Friedel-Crafts and Related Reactions.
Vol. I - III.
Interscience Publishers, N.Y. (1965).
20. Shriner R.L., Fuson R.C. y Curtin D.Y.
Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos.
Editorial Limusa.
México, (1974).
21. The Merck Index.
7a. Ed.
Merck and Co., Inc.
Rahway, N.Y., (1960).
22. Creswell C.J. Runquist O.A. and Campbell M.
Spectral Analysis of Organic Compounds.
2d. Ed.
Burgess Publishing Company.
U.S.A., (1972).
23. Fieser, L., Organic Experiments, D.C. Heath, Boston. -
(1974).
24. Brower, R., Schafer, R. The Recognition of Chemical ---
Types by Odor, Journal of Chemical Education 52 (8), 1975.