

364306



CAS 3-2776/GC 303

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C08
SUBCLASE K

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN MATERIAL ORGANICO PASIBLE NORMALMENTE DE DETERIORO OXIDATIVO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para estabilizar contra la oxidación, o sea contra el deterioro en presencia de aire, oxígeno u ozono, un vasto y diverso grupo de materiales orgánicos.

5. La prevención de la oxidación de diversos materiales orgánicos es evidentemente de primordial importancia en la industria y por lo tanto los antioxidantes se usan o se añaden en una extensa variedad de productos comerciales, como artículos de caucho, aceites, plásticos, productos

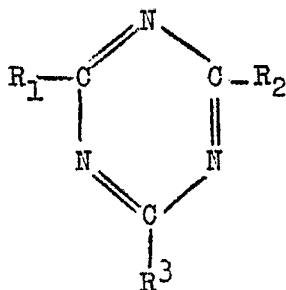
POOR
QUALITY



organometálicos, alimentos, etc. que normalmente son pasibles de deterioro oxidativo.

Un grupo de los antioxidantes de hidroxilamina de este invento está representado por la fórmula

5.

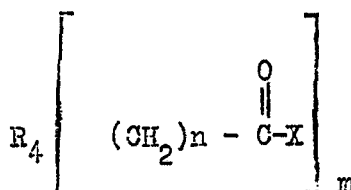


10.

en la que R_1 , R_2 y R_3 son alquilo, dialquilamino, monoalquilamino, hidroxilamino, alquil-hidroxilamino, alquiltio, alcoxi, fenoxilo o alquil-fenoxilo y los grupos alquílicos y alcofílicos contienen de 1 a 12 átomos de carbono, con la salvedad de que uno a lo menos de los símbolos R_1 , R_2 y R_3 sea un grupo de hidroxilamino o de alquil-hidroxilamino.

Otro grupo de compuestos está representado por la fórmula

15.

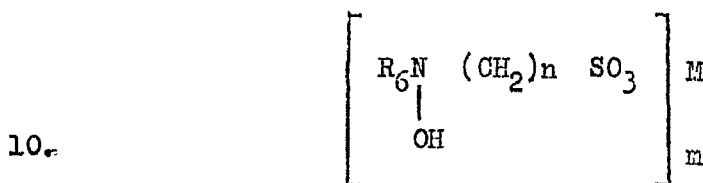




en la que R_4 , es HON, HONH o $HONR_5$ (donde R_5 es alquilo o fenilalquilo y los grupos alquílicos contienen de 1 a 3 átomos de carbono), m y n son los números enteros 1 o 2, X es amino, monoalquilamino, dialquilamino o alcoxilo y

5. los grupos alquílicos y alcoxílicos contienen de 1 a 12 átomos de carbono.

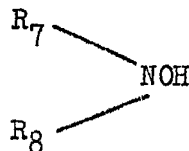
Otro grupo más de los compuestos de este invento está representado por la fórmula



en la que R_6 es alquilo o fenilalquilo y los grupos alquílicos contienen de 1 a 3 átomos de carbono, n es un número entero por valor de 1 a 4, m es un número entero por valor de 1 a 3 y M es un cation de metal, como un metal alcalino o alcalinotérreo.

15.

Otro grupo todavía de los compuestos de este invento está representado por la fórmula



20. en la que R_7 o R_8 es alquilo que contiene de 1 a 3 átomos



- de carbono, bencilo, clorobencilo, nitrobencilo, benzohidri-
lo o trifenilmetilo, con la salvedad de que uno solamente
de los símbolos R_7 o R_8 es alquilo y que R_8 es hidrógeno
cuando R_7 es benzohidrilo o trifenilmetilo, o bien R_7 y R_8 ,
5. tomados junto con el átomo de nitrógeno, forman un grupo
heterocíclico, como morfolino, piperidino o piperacino.

- Los nuevos y valiosos compuestos hidroxilamínicos
de este invento se preparan por una variedad de procedi-
mientos convencionales. En un procedimiento, se hace reac-
10. cionar cloruro cianúrico o una mono- o di-alquilamino-clo-
ro-s-triacina substituida con hidroxilamina o alquil-hidro-
xilamina. Un procedimiento alternativo implica la reacción
de un haluro de bencilo con hidroxilamina o alquil-hidroxi-
lamina. Otro procedimiento implica la reacción de una ami-
15. na disubstituida, o sea dialquilamina, con acrilato de me-
tilo, para formar una amina terciaria, la cual luego se
oxida, por ejemplo con ácido peracético, y el óxido de amina
resultante se trata a continuación con álcali (como hidró-
xido sódico, hidróxido, amónico, carbonato sódico, etc.),
20. para formar el producto de hidroxilamina deseado. Otro pro-
cedimiento todavía implica la reacción de hidroxilamina o
mono-alquil-hidroxilamina con un éster de ácido acrílico o
una amida de ácido acrílico (como, por ejemplo, acrilato
de etilo, acrilato de laurilo o acrilamida).

25. Otro procedimiento para preparar las nuevas hidro-



xilaminas de este invento implica hacer reaccionar una monoalquil-hidroxilamina con una sultona, es decir, con un éster cíclico de sulfonato.

5. Se ha descubierto que los compuestos de hidroxilamina substituida de este invento son excelentes antioxidantes y en consecuencia, cuando se incorporan estas sustancias a diversas materias orgánicas que experimentan deterioro oxidativo en presencia de aire, oxígeno u ozono, se comprueba la sorprendente e inesperada inhibición de dicho deterioro oxidativo.

10.

Asi pues, los compuestos de este invento son útiles como antioxidantes en una amplia variedad de materiales sensibles al oxígeno, Por ejemplo, los combustibles hidrocarburos líquidos (como el queroseno, el fuel-oil, etc.) se caracterizan por mayor estabilidad en el almacenamiento y se incluyen en ellos uno o más de los antioxidantes de este invento. Se ha comprobado que los combustibles hidrocarburos líquidos, tales como la gasolina, que contienen aditivos organometálicos como el plomo tetraetilo, lo mismo

15.

20.

25.

que otros compuestos organometálicos que se utilizan en calidad de aditivos para los combustibles, manifiestan mayor estabilidad frente a la oxidación con el uso de los compuestos de este invento. Asi ocurre también con los aceites lubricantes y los líquidos funcionales de derivados de hidrocarburos de origen natural, como los aceites para turbinas,



los aceites hidráulicos, los aceites para transformadores y otros aceites industriales muy refinados; los jabones y las grasas; los materiales plásticos; los polímeros sintéticos, como el polietileno y el polipropileno etc. La adición de pequeñas cantidades de los compuestos de este invento a los materiales indicados antes aumenta considerablemente su resistencia al deterioro en presencia de aire, oxígeno y ozono. Además, los combustibles que contienen depuradores halogenados y fosforosos para los compuestos organometálicos mencionados antes se estabilizan también con los antioxidantes de este invento.

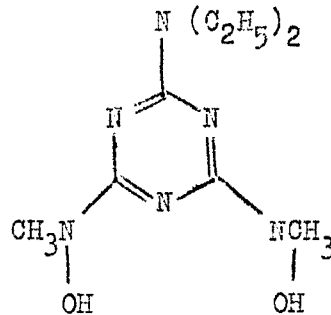
Cabe señalar asimismo que los compuestos de este invento son también valiosos para proteger las ceras de parafina y de petróleo microcristalinas contra el deterioro oxidativo que conduce a la rancidez. Por otra parte, los compuestos de este invento son extremadamente útiles en la estabilización de las grasas y los aceites de origen animal o vegetal, que se vuelven rancias durante los períodos de almacenamiento a causa del deterioro oxidativo. Grasas y aceites típicos son la mantequilla, el lardo, el sebo de buey, los aceites de pescado como el aceite de hígado de bacalao y asimismo diversos alimentos que contienen grasas animales o se preparan en grasas animales que tienden a deteriorarse, por ejemplo patatas fritas, pescado frito, buñuelos, galletas y diversos tipos de pastas, así como



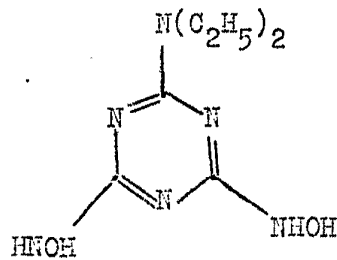
- tortas y bollos. Además, los piensos para animales fortificados con grasa y las harinas de pescado utilizadas como piensos para animales no solamente quedan protegidos contra el deterioro oxidativo por el uso de los compuestos de hidroxilamina de este invento, sino que dichos compuestos inhiben también la degradación de las vitaminas A, D y E y algunos de los complejos de vitamina B. Los compuestos de este invento son también ventajosamente útiles en las composiciones que contienen aceites derivados de fuentes vegetales, como el aceite de ricino, el aceite de soja, el aceite de colza, el aceite de coco, el aceite de oliva, el aceite de palma, el aceite de maíz, el aceite de sésamo, el aceite de cacahuate, el aceite de babassu, el aceite cítrico y los aceites de linaza, lo mismo que composiciones que contienen estos aceites, como manteca de cacahuate, cacahuates y otras nueces enteras, condimentos para la ensalada, margarina y otros aditamentos vegetales.
- 5.
- 10.
- 15.

Los hidroxilaminas específicas que son útiles como antioxidantes incluyen, por ejemplo, la N,N-dibencil-hidroxilamina, la 2-dietilamino-4,6-bis-(N-metil-N-hidroxiamino)-s-triacina de la fórmula

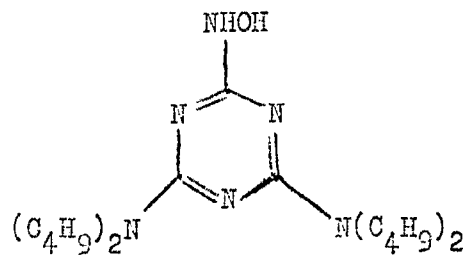
20.



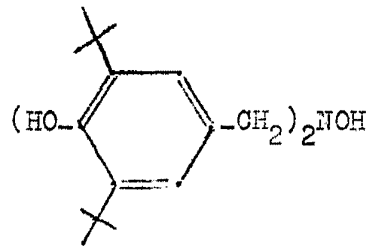
5. la 2,4-bis-(N-hidroxiamino)-6-dietilamino-s-triacina de la fórmula



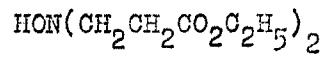
10. la 2,4-bis(dibutilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina de la fórmula



15. la bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-hidroxilamina de la fórmula

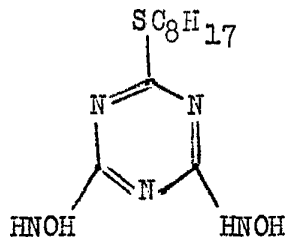


5. la trifenilmetil-hidroxilamina, la monobencilhidroxilamina, la benzohidril-hidroxilamina y el beta,beta'-hidroxiimino-dipropionato de dietilo de la fórmula



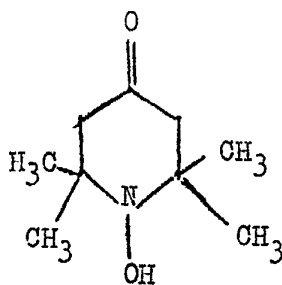
la 2-octiltio-4,6-bis-N-(hidroxiamino)-s-triacina de la fórmula

10.



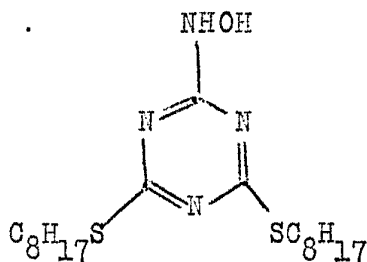
la N-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona de la fórmula

15.

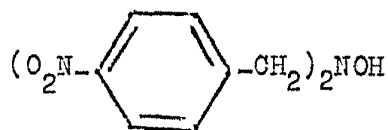




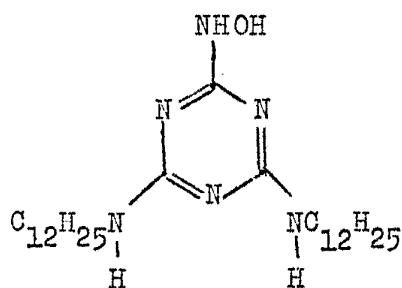
la 2,4-bis-(octiltio)-6-N-hidroxiamino-s-triacina de la fórmula



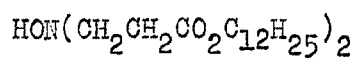
5. la bis-(p-nitrobencil)-hidroxilamina de la fórmula



10. la 2,4-bis-(dodecilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina de la fórmula

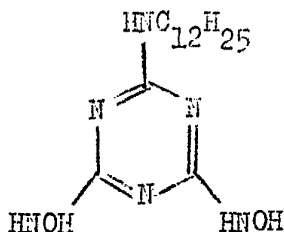


15. el beta,beta'-hidroimino-dipropionato de didodecilo de la fórmula

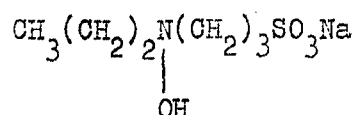




la N-hidroximorfolina, la N-hidroxipiperidina, la 2-dodecila-
mino-4,6-bis-N-hidroxiamino-s-triacina de la fórmula

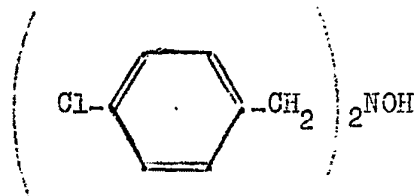


5. el 3-(N-n-propil-N-hidroxiamino)-propan-sulfonato sódico de
la fórmula

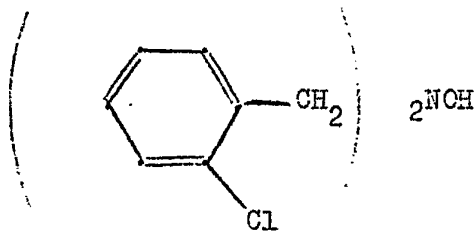


la bis-(4-clorobencil)-hidroxilamina de la fórmula

10.

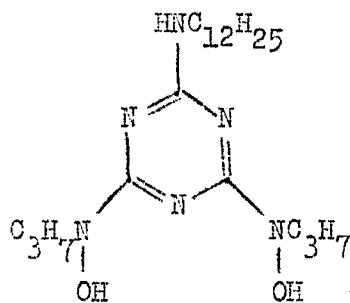


la bis-(2-clorobencil)-hidroxilamina de la fórmula

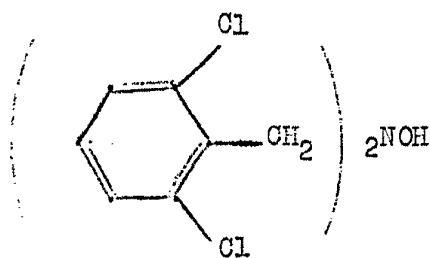


15.

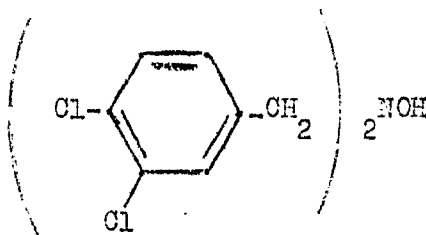
la 2-dodecilamino-4,6-bis-(N-n-propil-N-hidroxiamino)-s-
-triacina de la fórmula



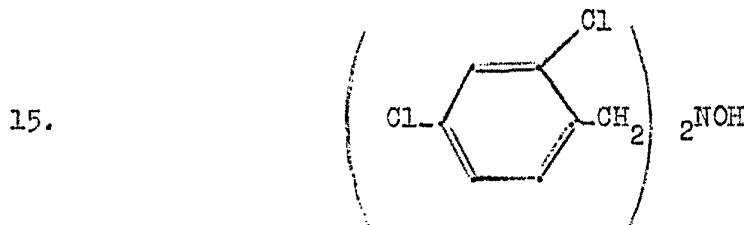
5. la bis-(2,6-diclorobencil)-hidroxilamina de la fórmula



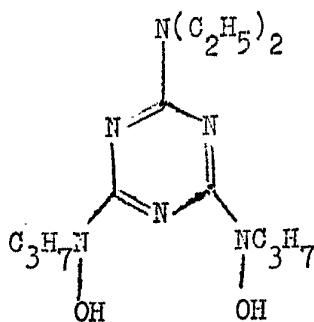
10. la bis-(3,4-diclorobencil)-hidroxilamina de la fórmula



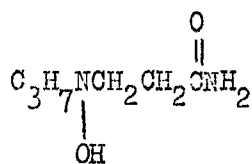
la bis-(2,4-diclorobencil)-hidroxilamina de la fórmula



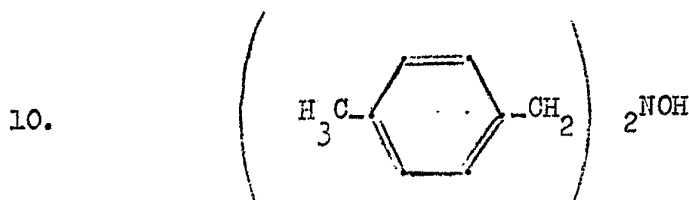
la 2-dietilamino-4,6-bis-(N-n-propil-N-hidroxiamino)-s-triacina de la fórmula



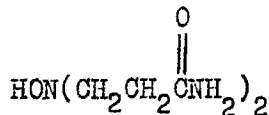
5. la 3-(N-propil-N-hidroxi-amino)-propionamida de la fórmula



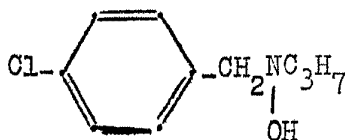
la bis-(4-metilbencil)-hidroxilamina de la fórmula



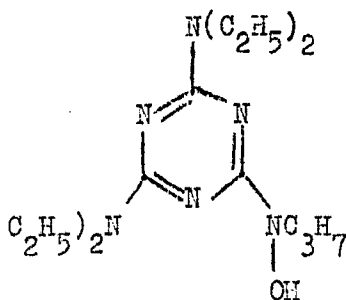
la beta,beta'-hidroxilimino-bis-propionamida de la fórmula



15. la N-propil-N-(p-clorobencil)-hidroxilamina de la fórmula

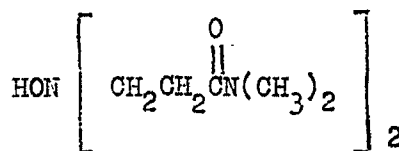


la 2-(N-n-propilhidroxilamino)-4,6-bis-(diethylamino)-s-triacina de la fórmula



la beta,beta'-hidroxilimino-bis-(N,N-dimetil-propionamida)

5. de la fórmula



Los experimentos han demostrado que las hidroxilaminas de este invento despliegan notable capacidad para captar radicales (equivalente a actividad antioxidante) en la oxidación con tetralina (tetrahidronaftaleno). Por ejemplo, se ha comprobado que muchas de las hidroxilaminas ensayadas resultaban considerablemente superiores a los antioxidantes fenólicos para inhibir la rapidez de oxidación de la tetralina durante el período de inducción. Así lo indican los coeficientes de absorción de oxígeno durante los períodos de inducción. La tabla I que sigue expone una compilación de datos sobre las pruebas de oxidación con tetralina.

10.

15.



TABLA I

Comportamiento en la prueba de absorción de oxígeno con tetralina (60°C, 2,50 moles de tetralina, $2,0 \times 10^{-3}$ moles de antioxidante y $3,0 \times 10^{-3}$ moles de azo-bis-isobutironitrilo, solución en clorobenceno)

<u>Antioxidante</u>	<u>Pendiente inicial ($\times 10^3$)</u>	<u>Período de inducción</u>
NINGUNO	30.0 ml./min.	NINGUNO
N,N-dibencilhidroxilamina	0.12	129
5. 2-dietilamino-4,6-bis-(N-metil-N-hidroxiamino)-s-triacina	0.13	111
2,4-bis-(dibutilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina	0.36	207
Bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-hidroxilamina	0.41	121
Monobencilhidroxilamina	0.34	190
10. Bis-(p-nitrobencil)-hidroxilamina	0.00	176
N-hidroxi-morfolina	0.38	175
Bis-(4-clorobencil)-hidroxilamina	0.62	168
Bis-(2-clorobencil)-hidroxilamina	0.34	157
15. Bis-(2,6-diclorobencil)-hidroxilamina	0.36	189
2-dietilamino-4,6-bis-(N-n-propil-N-hidroxiamino-3-triacina)	0.25	166

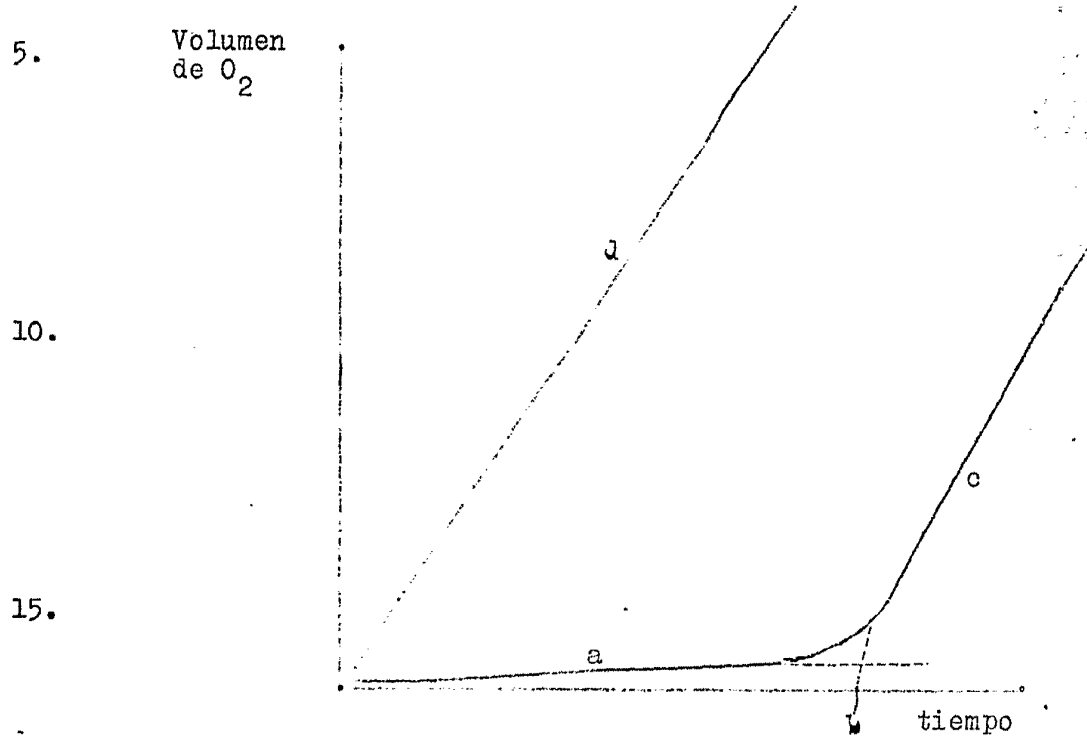


La Figura 1 que sigue muestra una gráfica típica de la absorción de oxígeno respecto al tiempo para una oxidación inhibida con tetralina. La pendiente del período de inducción representa una medida de la capacidad de captación de radicales del antioxidante; cuanto más baja es la pendiente, más eficaz es la captación de radicales. Cabe señalar que existe un aumento espectacular en la capacidad de captación de radicales cuando se añaden antioxidantes.



Figura 1

Gráfica de la absorción de oxígeno respecto al tiempo para antioxidante de hidroxilamina



- a. Pendiente inicial
- 20. b. Período de inducción
- c. Pendiente de post-inducción
- d. Oxidación no inhibida.



La extensión del período de inducción es cuestión de estequiometría; de ordinario se captan dos radicales por molécula de antioxidante. Sin embargo, con frecuencia se observan desviaciones de esta proporción 2:1, a causa, presumiblemente, de la inestabilidad del inhibidor o de la química que es distinta de la usual. Durante el período de post-inducción, el coeficiente de absorción de oxígeno debe ser el mismo que para la oxidación de tetralina no inhibida; pero no siempre ocurre así, y los motivos de las desviaciones se ignoran.

Los antioxidantes de hidroxilamina se han ensayado en una diversidad de materiales de substrato representativos, como se expone en las tablas que siguen. Por ejemplo, los antioxidantes de hidroxilamina se comportan bien en ciclohexeno a 100°C (Tabla II), en manteca de cerdo a 100°C (Tabla III) y son también eficaces en aceite mineral (Tabla IV) y resina ABS a 300°F (Tabla V). Las pruebas expuestas en la Tabla VI muestran que las hidroxilaminas en cuestión producen notable estabilización frente a la luz cuando se las incorpora al polipropileno.



TABLA II

Comportamiento del antioxidante en ciclohexeno, a 100°C

<u>Antioxidante</u>	<u>Periodo de inducción</u>
Ninguno	29.5 minutos
Beta,beta-hidroxiimino-dipropionato de didodecilo	85
N,N-dibencil-hidroxilamina	78
5. N-hidroximorfolina	131
2-dietilamino-4,6-bis-(N-metil-N-hidroxi-amino)-s-triacina	148
N-hidroxipiperidina	57
2,4-bis-(dibutilamino)-6-N-hidroxi-amino-s-triacina	110
Bis-(4-clorobencil)-hidroxilamina	60
Bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-hidroxilamina	58
10. Bis-(2-clorobencil)-hidroxilamina	69
Monobencil-hidroxilamina	49
2-dodecilamino-4,6-bis-(N-n-propil-N-hidroxi-amino)-s-triacina	103
Bis-(2,6-diclorobencil)-hidroxilamina	71
Beta,beta'-hidroxiimino-dipropionato de dietilo	70
15. Bis-(3,4-diclorobencil)-hidroxilamina	85
Benzohidril-hidroxilamina	55
Bis-(2,6-diclorobencil)-hidroxilamina	85
2-octiltio-4,6-bis-(N-hidroxi-amino)-s-triacina	98
2-dietilamino-4,6-bis-(N-n-propil-N-hidroxi-amino)-s-triacina	183



<u>Antioxidante</u>	<u>Periodo de inducción</u>
Bis-(p-nitrobencil)-hidroxilamina	123
2,4-bis-(dodecilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina	110

TABLA III

5. Comportamiento de los antioxidantes de hidroxilamina en la manteca de cerdo; 100%, 0,05% de antioxidante

<u>Antioxidante</u>	<u>Periodo de inducción en horas</u>
Ninguno	4
N,N-dibencil-hidroxilamina	48
10. 2-dietilamino-4,6-bis-(N-metil-N-hidroxiamino)-s-triacina	32
2,4-bis-(dibutilamino)-6N-hidroxiamino-s-triacina	24
Bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-hidroxilamina	75

TABLA IV

15. Comportamiento de los antioxidantes de hidroxilamina en aceite mineral, a 150°C; 0,1% de antioxidante

<u>Antioxidante</u>	<u>Periodo de inducción</u>
Ninguno	2.3 horas
2-dietilamino-4,6-bis-(N-metil-N-hidroxiamino)-s-triacina	42
2,4-bis-(dibutilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina	13



TABLA V

Comportamiento de las hidroxilaminas en resina APS, a 300°F

Indices de carbonilo/milésima de pulgada en los tiempos indicados

<u>Compuesto</u>	<u>En el inicio</u>	<u>30 min.</u>	<u>60 min.</u>	<u>90 min.</u>	<u>120 min.</u>	<u>150 min.</u>
0,1% de inhibidor						
Ninguno	.060	.128	0.22	a	a	a
5. 2-dietilamino-4,6-bis-(n-metil-N-hidroxiamino)-s-triacina	.044	.041	.042	.048	.054	0.089
2,4-bis-(dibutilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina	.047	.080	.13	.20	a	a
0,1% de inhibidor, 5,0% de Titanoz AMO ⁺						
10. Ninguno	.048	.105	.19	.21	a	a
2-dietilamino-4,6-bis-(N-metil-N-hidroxiamino)-s-triacina	.044	.044	.047	.055	.080	0.12
2,4-bis-(dibutilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina	.043	.099	.015	.20	a	a
a- demasiado alto para medirlo con exactitud						
15. +- dióxido de titanio de la variedad anatasa						



TABLA VI

Comportamiento de los antioxidantes de hidroxilamina en polipropileno, 0,5% de antioxidante

Antioxidantes incorporados por molturación

<u>Antioxidante</u>	<u>Fadeómetro</u>
	<u>Tiempo de fallo</u>
Ninguno	100 horas
5. 2-dietilamino-4,6-bis-(N-metil-N-hidroxiamino)-s-triacina	900
2,4-bis-(dibutilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina	700

Antioxidantes incorporados por prensado de polvo

Ninguno	60
10. 2-dietilamino-4,6-bis-(N-metil-N-hidroxiamino)-s-triacina	780
2-octiltio-4,6-bis-(N-hidroxiamino)-s-triacina	280
2,4-bis-(octiltio)-6-N-hidroxiamino-s-triacina	480
2,4-bis-(dodecilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina	660

15. Los ejemplos que siguen ilustran los procedimientos utilizados para la producción de las hidroxilaminas substituidas aquí tratadas. Las temperaturas se indican en grados centígrados.



EJEMPLO 1

2-Octiltio-4,6-bis-(N-hidroxiamino)-s-triacina

- Se disolvió en agua clorhidrato de hidroxilamina (117,3 g, 1,69 moles) y a esta solución se añadieron 62,5 g (1,56 moles) de una solución de hidróxido sódico, efectuando la adición a gotas y a temperatura inferior a 22°. Se añadió a esta solución 2-octiltio-4,6-dicloro-s-triacina (60 g, 0,186 moles) en 180 cc de diclorano, efectuando la adición en corriente delgada, por un período de unos 10 minutos y a temperatura inferior a 15°. Después de un período de agitación, se separó un sólido gomoso. Se calentó entonces la mezcla a temperatura entre 55° y 60° y se la agitó a esta temperatura por una hora. Luego se calentó la mezcla en reflujo por 3 horas y, después del enfriamiento, se la virtió en un litro de agua. Se obtuvo un precipitado gomoso. Se decantó la solución y se disolvió el sólido en éter. Se separaron las fases y se extrajo con éter la solución decantada. Luego se combinaron las soluciones etéreas, se lavaron con agua y se concentraron, primeramente a la presión atmosférica, para eliminar el éter, y por último en vacío. Se obtuvieron 44,2 g de un concentrado sólido de color púrpura pálido, con intenso olor de octilmercaptano. Recristalizando este material en acetato de etilo, se obtuvo un rendimiento de 21,9 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 145-146,5°.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



Análisis para: $C_{11}H_{21}N_5O_2S$

Calculado: C, 45.27; H, 7.37; N, 24.37

Hallado : C, 45.73; H, 7.16; N, 24.16

EJEMPLO 2

5. 2,4-Bis-(octiltio)-6-N-hidroxiamino-s-triacina

- Se siguió el procedimiento expuesto en el Ejemplo 1 anterior, pero utilizando 58,6 g (0,845 moles) de clorhidrato de hidroxilamina y 2,4-bis-(octiltio)-6-cloro-s-triacina. Al final del período de reacción, se enfrió el producto y se le dejó reposar durante una noche. Aparecieron dos fases líquidas, de la que la superior, orgánica, se solidificó. Se vertió el producto de la reacción en 1 litro de agua, se filtró y se lavó con agua. Secando en vacío, se obtuvo un rendimiento de 72 g de producto con punto de fusión de 87-90°. Por recristalización en etanol, se obtuvieron 54,7 g de un producto con punto de fusión de 91,5-92,5°. Se recristalizó este producto en etanol con tratamiento de carbón. Recuperación de producto 45,5 g; punto de fusión 92,5-93,5°.

20. Análisis para: $C_{19}H_{36}N_4OS_2$

Calculado: C, 56.9; H, 9.06; N, 13.99

Hallado: C, 57.32; H, 9.06; N, 14.09

C, 57.34; H, 9.08; N, 14.03



EJEMPLO 3

Bis-(p-nitrobencil-hidroxilamina)

5. Se disolvió clorhidrato de hidroxilamina (31,5 g, 0,45 moles) en 75 mililitros de agua y luego se enfrió la solución hasta 0°. A temperatura de 0 a 5° se añadió hidróxido sódico (18,6 g, 0,45 moles) en 75 cc de agua y luego una solución de 51,5 g de cloruro de 4-nitrobencilo (0,3 moles) en 500 cc de agua y se calentó la mezcla en reflujo por 4 horas. Se formó algún precipitado, que se separó por filtración en caliente. Luego se enfrió la solución, se separó el producto por filtración y se le lavó con agua. El producto, ligeramente húmedo, pesó unos 23 g. Recristalizándolo en metilcellosolve/agua, se obtuvieron cristales amarillos (18,4 g), fundentes entre 159 y 161°.

10. Análisis para $C_{14}H_{13}N_3O_5$
Calculado; C, 55.44; H, 4.32; N, 13.86
Hallado: C, 55.17; H, 4.36; N, 13.93

EJEMPLO 4

Beta,beta'-hidroxiiminodipropionato de didodecilo.

20. Se disolvió clorhidrato de hidroxilamina (4,0 g en 100 cc de metanol y, a temperatura de 10°, se añadió la solución resultante a 2,7 g de metóxido sódico en 50 cc de metanol. Luego se añadió, a 5°, una solución de 24,0 g



- de acrilato de laurilo en 100 cc de metanol. Se añadió que la temperatura ascendiera lentamente. A 15° la reacción se hizo perceptiblemente muy exotérmica y necesitó refrigeración. Al mismo tiempo, la mezcla reaccional se volvió espesa y hubo que añadirle 100 cc de éter para mantenerla móvil. Se agitó la mezcla durante la noche y luego se evaporó el disolvente, se recogió el residuo en 600 cc de éter, se extrajo la solución orgánica con una solución concentrada de cloruro sódico, se secó, se filtró y se evaporó. El residuo blanco y amorfo se recrystalizó en alcohol (200 cc). Se obtuvo un rendimiento de 18,0 de producto fundente entre 55° y 57°.
- 5.
- 10.

Análisis para $C_{30}H_{59}NO_5$

Calculado: C, 70.13; H, 11.58; N, 2.73

15. Hallado: C, 70.00; H, 11.50; N, 2.68

EJEMPLO 5

2-Dodecilamino-4,6-bis-(N-n-propil-N-hidroxiamino)-s-triacina

- En unos 20 minutos y a temperatura inferior a 25°, mantenida por refrigeración con baño de hielo, se añadió una solución de 1 mol de dodecilamina en dioxano a una lechada tenue de cloruro cianúrico en dioxano/agua. Luego se añadió rápidamente y a temperatura inferior a 40° una solución acuosa de 1 mol de hidróxido sódico y se vertió
- 20.



- la mezcla reaccional en un litro de agua. Se solidificó una materia gomosa de color canela claro, que se separó por filtración, se lavó con agua y se secó en vacío hasta peso constante. Se obtuvo un rendimiento de 157,0 g (94,5%) de producto con punto de fusión de 63-65°. Este producto, 2-dodecilamino-4,6-dicloro-s-triacina, se recristalizó en n-heptano, con lo que se obtuvo como un producto amorfo e incoloro, fundente entre 64,0 y 65,0°.
- 5.
- A una lechada de 33,3 gramos (0,10 moles) de la 2-dodecilamino-4,6-dicloro-s-triacina en dioxano se añadió en un período de 30 minutos y a temperatura inferior a 5°, una solución dioxánica de 15,8 g (0,21 moles) de n-propilhidroxilamina en una solución de dioxano. Luego se añadió a temperatura inferior a 5°, una solución de hidróxido sódico, hasta que la mezcla reaccional resultó ligeramente alcalina a la fenolftaleína. Se calentó la solución a temperatura entre 45 y 50°, por una hora, y al final de este período se agregó el resto de la solución de hidróxido sódico, hasta un total de 0,20 moles. Se filtró el producto de la reacción, a 20°, para eliminar una pequeña cantidad de sólido incoloro, y se añadió el filtrado, de color púrpura claro, a unos 1500 cc de agua a temperatura de hielo. Se obtuvo un precipitado gomoso, que se separó por decantación, se lavó con agua y se secó en vacío. El rendimiento de sólido, pegajoso y de color púrpura, fue de 35,0 g (85,4%). Recristalizando el producto en n-heptano por dos
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



veces, se obtuvo el producto deseado, fundente entre 91,5° y 93,0°.

Análisis para $C_{21}H_{42}N_6O_2$

Calculado: C, 61.43; H, 10.31; N, 20.47

5. Hallado: C, 61.33; H, 10.24; N, 20.48

EJEMPLO 6

2-Dodecilamino-4,6-bis-(N-hidroxi-amino)-s-triacina

Se preparó 2-dodecilamino-4,6-dicloro-s-triacina utilizando el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 5 anterior. Se preparó bajo nitrógeno una solución de hidroxilamina libre por adición, a temperatura inferior a 22° de una solución acuosa de 1,46 moles de hidróxido sódico a una solución acuosa concentrada de 1,60 moles de clorhidrato de hidroxilamina. Luego se agregó, a temperatura de 10. menos de 20°, una solución caliente de 6,6 g (0,20 moles) 15. de 2-dodecilamino-4,6-dicloro-s-triacina en dioxano. Se mantuvo la mezcla reaccional a temperatura entre 55 y 60° por una hora y luego se la calentó en reflujo por 3 horas. 20. La mezcla reaccional enfriada se vertió en 2 litros de agua fría. Se obtuvo un sólido gomoso, que se endureció con el reposo. El rendimiento de material bruto fue de 67,4 g (103%). Recristalizando este material una vez en dioxano y dos veces en metanol, el punto de fusión del producto resultante fue de 138,0°-140° (descomposición).



Análisis para $C_{15}H_{30}N_6O_2$

Calculado: C, 55.19; H, 9.36; N, 25.75

Hallado: C, 55.62; H, 9.44; N, 25.53

EJEMPLO 7

5. 2,4-Bis-(dodecilamino)-6-N-hidroxi-amino-s-triacina

Se preparó 2,4-bis-(docecilamino)-6-cloro-s-triacina siguiendo el procedimiento que se ha descrito en los Ejemplos 5 y 6 anteriores para la preparación de la 2-dodecilamino-4,6-dicloro-3-triacina, pero usando dos moles de la amina por un mol de cloruro cianúrico. La reacción con la hidroxilamina se efectuó tal como se ha descrito, utilizando el procedimiento del Ejemplo 6 anterior, pero con las cantidades siguientes de materiales: 0,37 moles de hidróxido sódico, 0,40 moles de clorhidrato de hidroxilamina y 0,10 moles de derivado de s-triacina. El producto bruto se obtuvo con un rendimiento de 41,2 g (86,3%) y presentó un punto de fusión de 125-127°. Después de dos recristalizaciones en dioxano, se obtuvo el producto deseado, que tiene un punto de fusión de 124-125,5°.

20. Análisis para $C_{27}H_{54}N_6O$

Calculado C, 67.73; H, 11.37; N, 17.56

Hallado: C, 67.79; H, 11.10; N, 17.67



EJEMPLO 3

2-Dietilamino-4,6-bis-(N-n-propil-N-hidroxiamino)-s-triacina

5. En un período de 30 minutos se añadió un mol de dietilamina acuosa a un mol de cloruro cianúrico, a temperatura de 0 a 5° en acetona acuosa. Se agregó en 20 minutos y a temperatura de 0 a 5° solución acuosa de carbonato sódico (0,5 moles), se agitó la lechada a 0-5° por 1.1/4 horas y se filtró. La torta del filtro se lavó dos veces con agua fría y se secó en vacío. El rendimiento de 2-dietilamino-4,6-dicloro-s-triacina cristalina e incolora fue de 10. 83,8 g (75,7%); punto de fusión, 74-77°. Después de recristalización en n-heptano, el punto de fusión se halló entre 76,5 y 78,5°.

15. A una solución de 15,0 g (0,20 moles) de n-propil-hidroxilamina en 60 mililitros de dioxano/agua 1:1 se añadió, en un período de 30 minutos y a 0-5°, una solución de 2-dietilamino-4,6-dicloro-s-triacina en 75 cc de dioxano. Se calentó la mezcla a 55-60° por 90 minutos y se la sometió a reflujo por 30 minutos. Luego se añadió una solución de 4,0 g (0,10 moles) de hidróxido sódico para ajustar el pH a color ligeramente rosado con la fenolftaleína. 20. Se sometió el producto de la reacción a reflujo por 3 horas más y luego se le vertió en 1 litro de agua fría. Después del reposo, el producto de la reacción se solidificó. Se 25. filtró este producto, se le lavó con agua y se le secó. El



producto bruto (13,9 g, 93,3% de rendimiento) se recristalizó por tres veces en éter de petróleo. Las agujas incoloras obtenidas presentaron un punto de fusión de 84,0-86,0°.

5. Análisis para $C_{13}H_{26}N_6O_2$

Calculado: C, 52.32; H, 8.73; N, 28.17

Hallado: C, 52.58; H, 8.38; N, 28.20

EJEMPLO 9

2-(N-n-propilhidroxilamino)-4,6-bis-(dietilamino)-s-triacina

10. Se preparó 2,4-bis-(dietilamino)-6-cloro-s-triacina por adición, a 0-5°, de 2 moles de una solución acuosa de dietilamina a una lechada acuosoacetónica que contenía un mol de cloruro cianúrico. A 45-50° y mientras se mantenía la alcalinidad ligeramente por debajo del punto final de la fenolftaleína, se agregaron 2 moles de solución de hidróxido sódico. Luego se separó el aceite resultante se le disolvió en éter, se extrajo con agua, se secó con sulfato magnésico anhidro, se filtró y se concentró hasta peso constante. Se obtuvo un rendimiento de 94% de un
15. producto líquido.
- 20.

A una solución de 15,0 g (0,2 moles) de n-propilhidroxilamina en 60 cc de dioxano/agua 1:1 se añadió en 30 minutos, a 0-5°, una solución de 25,7 g (0,10 moles) de 2,4-bis-dietilamino-6-cloro-s-triacina en 30 cc de dioxano.



- Se calentó la mezcla a 55° por 90 minutos y se la sometió a reflujo por 30 minutos. Luego se enfrió la mezcla reaccional hasta 50° y se le añadió a medida de la necesidad una solución de 4 g (0,1 mol) de hidróxido sódico en 20 cc de agua, para mantener el pH ligeramente por debajo del color rojo de fenolftaleína. Se necesitaron unas 24 horas para completar el período de reacción. Luego se vertió la mezcla reaccional en 2 litros de agua, se extrajo el producto con éter, se extrajo la solución etérea con ácido clorhídrico acuoso y se neutralizó éste con hidróxido sódico acuoso, liberando el producto, que se disolvió en éter, se lavó con agua, se secó y se concentró hasta constancia de peso. El rendimiento de producto líquido e incoloro fue de 20,8 g (70,2% de rendimiento); $n_D^{25} = 1,5211$.
15. Análisis para $C_{14}H_{28}N_6O$
Calculado: C, 56.73; H, 9.52; N, 28.36
Hallado: C, 56.38; H, 8.83; N, 28.20

EJEMPLO 10

2,4-bis-(dibutilamino)-6-N-hidroxiamino-s-triacina

20. Se preparó en acetona/agua una lechada de 1 mol de cloruro cianúrico y se añadieron a gotas 2 moles de dibutilamina, mientras se agitaba y refrigeraba. Luego se agregó a temperatura de 40 a 45° y mientras se mantenía el pH a color ligeramente rosa a la fenolftaleína, una solución acuosa que contenía 2 moles de hidróxido sódico. Se obtuvieron
- 25.



2 fases líquidas. Se disolvió en éter la fase superior, orgánica, se lavó con agua, se secó con sulfato magnésico anhidro, se filtró y se concentró hasta constancia de peso. Se obtuvo con 95% de rendimiento 2,4-bis-(dibutilamino)-6-cloro-s-triacina.

5.

Se preparó bajo nitrógeno hidroxilamina libre por adición, a temperatura inferior a 22°, de 1 mol de hidróxido sódico acuoso a 1,06 moles de solución concentrada de clorhidrato de hidroxilamina. A esta solución se agregó,

10. en corriente delgada y a temperatura de 2 a 6°, una solución en dioxano de 0,25 moles de la 2,4-bis-(dibutilamino)-4-cloro-s-triacina preparada por el procedimiento anterior. Se calentó a temperatura de 55 a 60° la solución resultante, por una hora, y luego se la calentó en reflujo por 3.1/2

15. horas. A continuación se enfrió la mezcla y se añadió el producto de la reacción a 1 litro de agua. Se separaron las fases, se disolvió en éter la fase superior, orgánica, se la lavó con agua, se secó con sulfato magnésico anhidro y se concentró en vacío hasta peso constante. El producto

20. cristalizó parcialmente con el reposo. Siguió a esto la suspensión en n-heptano, el enfriamiento hasta -10° y la filtración de la mezcla en frío. Las agujas resultantes, finas e incoloras, mostraron un punto de fusión de 78-81°, que, después de recristalización en metanol/agua, fue de

25. 79,5-81,5°.



Análisis para $C_{19}H_{33}N_6O$

Calculado: C, 62.26; H, 10.45; N, 22.93

Hallado: C, 62.10; H, 10.29; N, 23.20

EJEMPLO 11

5. 3-(n-propil-N-hidroxilamino)-propionamida

Se disolvió propil-hidroxilamina (7,5 g, 0,1 mol) en 10 cc de metanol y a esta solución se añadieron, a temperatura de 25-30°, 7,1 g de acrilamida (0,1 mol) en 10 cc de metanol. La reacción fue exotérmica. Se calentó la mezcla reaccional hasta 60° y se la mantuvo a esta temperatura por 2 horas. Luego se evaporó el metanol en vacío y se recristalizó el producto en benceno. Se obtuvo un rendimiento de 4,9 g del producto deseado, fundente entre 101 y 103°.

15. Análisis para $C_6H_{14}N_2O_2$

Calculado: C, 49.29; H, 9.65; N, 19.16

Hallado: C, 49.49; H, 9.75; N, 9.14

EJEMPLO 12

Beta,beta'-hidroxiimino-bis-propionamida

20. Se disolvió clorhidrato de hidroxilamina (28 g) en 250 cc de metanol y, a temperatura de 0 a 5°, se añadió metilato sódico (21,6 g, 0,4 moles) en 200 cc de metanol. En este punto se precipitó cloruro sódico. Se agregó acril-



- mida (57 g, 0,8 moles) en 150 cc de metanol, a temperatura de 10°. No pudo observarse reacción exotérmica en este momento. Se dejó que la temperatura subiera lentamente y la reacción se volvió exotérmica alrededor de 20 a 25° y alcanzó un máximo de 28°. Cuando la temperatura de la mezcla reaccional hubo bajado hasta unos 20°, se separó por filtración el cloruro sódico y se dejó reposar la solución durante una noche. Se produjo cristalización. Se filtraron los cristales y luego se recristalizó en metanol y se secó. Se obtuvo un rendimiento de 35,2 g (50,3 %) y el punto de fusión fue de 132,5-133,5° (descomposición).
- 5.
- 10.

Análisis para $C_6H_{13}N_3O_3$

Calculado: C, 41.13; H, 7.48; N, 23.99

Hallado: C, 41.38; H, 7.26; N, 23.87

15. EJEMPLO 13

N-propil-N-(p-clorobencil)-hidroxilamina

- Se disolvió propil-hidroxilamina (2,6 g, 0,11 moles) en 50 cc de alcohol etílico y se añadió a la temperatura ambiente cloruro de p-clorobencilo (17,7 g, 0,11 moles) en 50 cc de alcohol etílico. Se observó que la reacción era ligeramente exotérmica. Se añadió entonces despacio y a 25-30° carbonato sódico (5,8 g) en 35 cc de agua. Se obtuvo un precipitado de bicarbonato sódico. Se sometió la mezcla a reflujo por 2 horas y se observó que se disolvía
- 20.



- la mayor parte del bicarbonato sódico. Se filtró la mezcla a la temperatura ambiente, se evaporó el alcohol y quedó un residuo sólido, ceroso, en agua. Se extrajo éste con éter y se le lavó con agua. Del éter (1,5 g) cristalizó un sólido mullido. Se evaporó la solución etérea y quedaron 17,2 g de un sólido de punto de fusión bajo. Se disolvió este material en éter, se extrajo con ácido clorhídrico diluido y se lavó el extracto acuoso con éter. Se neutralizó la solución acuosa con hidróxido sódico, se extrajo con éter, se lavó con agua la solución etérea, se secó y luego se evaporó. El rendimiento de producto bruto fue de 13,7 g; punto de fusión 48-56°. Con la recristalización en hexano se obtuvo un rendimiento de 9,4 g (42,9%); punto de fusión, 64-66°.
5. Análisis para $C_{10}H_{14}NOCl$
10. Calculado: C, 60.15; H, 7.07; N, 7.01
- Hallado: C, 60.5; H, 6.99; N, 7.07

EJEMPLO 14

3-(N-n-propil-N-hidroxilamino)-propan-sulfonato sódico

20. Se dejó reaccionar en benceno, durante 3 días y a la temperatura ambiente, la mezcla de 0,1 mol de n-propil-hidroxilamina y 0,1 mol de propansulfona. Se decantó el benceno de un producto líquido, viscoso e incoloro, que luego se concentró hasta peso constante en vacío. El rendimiento de ácido sulfónico fue del 78%; el equivalente
- 25.



- neutro fue de 220 (en teoría, 197). En solución acuosa, se convirtió el ácido en la sal sódica por reacción con una cantidad de equivalente de hidróxido sódico y se concentró la solución acuosa hasta sequedad. El sólido resultante, espumoso e incoloro, se trituró con benceno, se filtró y se secó.

Análisis para $C_6H_{14}NO_4SNa$

Calculado: S, 14.63

Hallado: S, 14.06

10. EJEMPLO 15

Bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-hidroxilamina

- Se preparó bajo nitrógeno una solución de hidroxilamina por neutralización de una solución de 28,5 g (0,41 moles) de clorhidrato de hidroxilamina en 33 cc de agua con
15. 16 g (0,40 moles) de hidróxido sódico en 35 cc de agua, a 20°. A esta solución se agregó a gotas y a temperatura de 2 a 6°, en 30 minutos, una solución de 25,5 g (0,10 moles) de cloruro de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilo en 100 cc de dioxano. Se calentó la mezcla reaccional a
20. 50-55° por una hora y luego en reflujo por otra hora. Se evaporó en vacío el producto de la reacción, para eliminar el dioxano, y se extrajo el residuo con éter. Se lavó con agua la fase orgánica, se la secó con $MgSO_4$ anhidro y se la filtró. Concentrando la solución etérea hasta sequedad



y triturando el residuo con éter de petróleo, se obtuvo un sólido que, después de recristalizado dos veces, en benceno, presentó un punto de fusión de 195-197°.

Análisis para $C_{30}H_{47}NO_3$

5. Calculado: C, 76.71; H, 10.09; N, 2.98
 Hallado: C, 77.49; H, 9.77; N, 2.81

Los espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear resultaron conformes con la estructura.

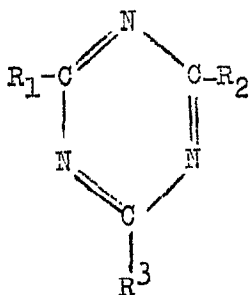
- Según el material que haya de protegerse y la gravedad de la oxidación que se encuentre, pueden emplearse diversas concentraciones de los compuestos de este invento utilizados como antioxidantes. Por lo general, se emplea de 0,001 % en peso, aproximadamente, a 5 % en peso, aproximadamente, de uno o más de los compuestos activos de este invento. Sin embargo, en muchos casos concentraciones de antioxidante muy por debajo de la última cifra dan protección adecuada. Así, para los aceites lubricantes, son de ordinaria adecuadas concentraciones de 0,01 a 2% en peso del compuesto activo. Por lo general se prefiere usar de 0,05 a 3% en peso, aproximadamente, del compuesto aditivo, pues se ha comprobado que las concentraciones dentro de este intervalo proporcionan protección antioxidante adecuada.
- 10.
- 15.
- 20.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente U.S.A. serial nº 709.882 del 4-3-63.

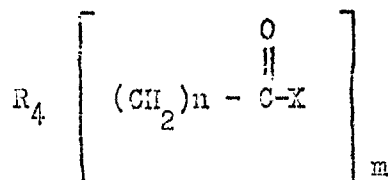
5. 1. Un procedimiento para estabilizar un material orgánico pasible normalmente de deterioro oxidativo, caracterizado por incorporarse homogéneamente en dicho material orgánico una cantidad estabilizante de una hidroxilamina tomada del grupo constituido por las fórmulas siguientes:
- 10.



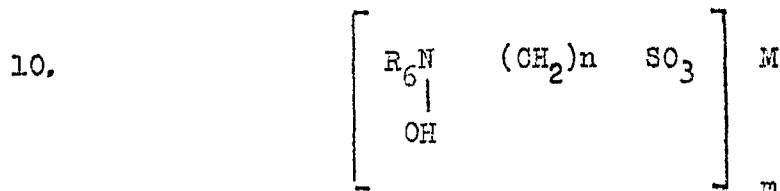
15. en la que R_1 , R_2 y R_3 son alquilo, dialquilamino, monoalquilamino, hidroxilamino, alquil-hidroxilamino, alquiltio, alcoxilo, fenoxilo o alquil-fenoxilo y los grupos alquílicos y alcoxílicos contienen de 1 a 12 átomos de carbono con la salvedad de que uno a lo menos de los símbolos R_1 , R_2 y R_3 sea un grupo de hidroxilamino o de alquil-hidroxil-
- 20.



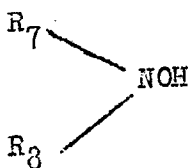
lamino;



5. en la que R_4 es HON, HONH o HONR₅ (donde R₅ es alquilo o fenalquilo y los grupos alquílicos contienen de 1 a 3 átomos de carbono), X es amino, monoalquilamino, dialquilamino o alcoxilo y los grupos alquílicos y alcoxílicos contienen de 1 a 12 átomos de carbono, mientras que m y n son los números enteros 1 o 2;



15. en la que R₆ es alquilo o fenalquilo y el grupo alquílico contiene de 1 a 3 átomos de carbono, n es un número entero por valor de 1 a 4, m es un número entero por valor de 1 a 3 y M es un cation de metal alcalino o de metal alcali-notérreo, y





en la que R_7 o R_8 es alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, bencilo, clorobencilo, nitrobencilo, benzohidrilo o trifenilmetilo, con la salvedad de que uno solamente de los símbolos R_7 o R_8 es alquilo y que R_8 es hidrógeno cuando R_7 es benzohidrilo o trifenilmetilo, o bien R_7 y R_8 , tomados junto con el átomo de nitrógeno, forman un grupo heterocíclico, elegido entre morfolino, piperidino y piperacino.

5. 2. Un Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por añadirse de 0,001% aproximadamente a 5% aproximadamente de la hidroxilamina.

3. Un procedimiento para estabilizar un material orgánico pasible normalmente de deterioro oxidativo.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 41 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de Marzo de 1.969

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Por medio de: JOSÉ RODRÍGUEZ