

## P A T E N T E

D E

## I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS 4-(3,5-DIALQUIL-4-(3,5-DIALQUIL-4-HIDROXIFENIL))-1,2-DITIOIOL-3-TIONAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY, AG., residente en BASILEA (Suiza)

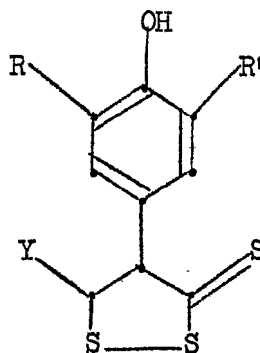
= . =

## MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevas 4-(3,5-dialquil-4-hidroxifenil)-1,2-ditioiol-3-tionas.

Según el presente invento se proporciona un compuesto de la fórmula general:

5.



en la que

- R y R<sup>1</sup> son iguales o diferentes y cada uno es un radical alquílico con 1 a 12 átomos de carbono, un radical cicloalquílico con 5 a 12 átomos de carbono que puede estar substituído con grupos alquílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o un radical aralquílico que tiene 7 a 14 átomos de carbono, e
5. Y es hidrógeno o SR<sup>2</sup> donde R<sup>2</sup> es un radical alquílico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquílico con 5 a 12 átomos de carbono, alquénílico con 3 a 20 átomos de carbono o aralquílico con 7 a 14 átomos de carbono.
- 10.
15. De preferencia R y R<sup>1</sup> son radicales alquílicos de cadena ramificada con 3 a 8 átomos de carbono, 1-metil-ciclohexilo o alfa, alfa-dimetil-bencilo e Y es, de preferencia, hidrógeno o un grupo -S-alquílico con 6 a 18 átomos de carbono.
20. Ejemplos de compuestos de la fórmula I en donde Y es hidrógeno son :
- 4-(3,5-di-isopropil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio1-3-tiona
- 4-(3,5-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio1-3-tiona
- 4-[3,5-bis(1,1-dimetilpropil)-4-hidroxifenil]-1,2-ditio1-
25. -3-tiona
- 4[3,5-bis(1,1-dimetilbutil)-4-hidroxifenil]-1,2-ditio1-
- 3-tiona
- 4-[3,5-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-4-hidroxifenil]-1,2-
- ditio1-3-tiona

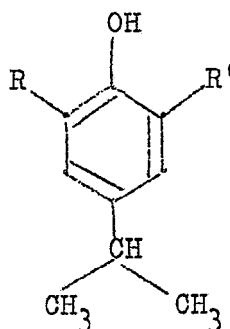
- 4-[3,5-bis(1-metilciclohexil)-4-hidroxifenil]-1,2-ditio1-  
-3-tiona
- 4-[3,5-bis(1,1-dimetilbencil)-4-hidroxifenil]-1,2-ditio1-  
-3-tiona
5. 4-(3-t-butil-4-hidroxi-5-isopropilfenil)-1,2-ditio1-3-tio-  
na
- 4-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-1,2-ditio1-3-tiona
- 4-[3-(1,1-dimetilpropil)-4-hidroxi-5-isopropilfenil]-1,2-  
ditio1-3-tiona
10. 4-[3-(1,1-dimetilbencil)-4-hidroxi-5-isopropilfenil]-1,2-  
ditio1-3-tiona.

Ejemplos de los compuestos de la fórmula I en  
donde Y es  $-SR^2$  son

- 5-benciltio-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio1-  
15. -3-tiona
- 5-benciltio-4-[3,5-bis(1,1-dimetilpropil)-4-hidroxifenil]  
-1,2-ditio1-3-tiona
- 5-hexiltio-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio1-  
-3-tiona
20. 5-hexiltio-4-[3,5-bis(1,1-dimetilbutil)-4-hidroxifenil]-  
-1,2-ditio1-3-tiona
- 5-octadeciltio-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio1  
-3-tiona
- 5-octadeciltio-4-(3,5-bis(1,1-dimetilbencil)-4-hidroxi-  
25. fenil]-1,2-ditio1-3-tiona
- 5-aliltio-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio1-  
-3-tiona
- 5-ciclohexiltio-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-  
-ditio1-3-tiona.

Los compuestos de la fórmula I en donde Y es hidrógeno pueden prepararse, convenientemente, haciendo reaccionar un fenol alquilado de la fórmula

5.



(II)

10. en donde

R y R<sup>1</sup> tienen el mismo significado que en la fórmula I,

con azufre en un disolvente de reflujo que sea substancialmente inerte bajo las condiciones de la reacción y en presencia de un catalizador básico.

15.

Los disolventes apropiados son los disolventes hidrocarbúricos tales como t-butilbenceno y 2,4,6-trimetilbenceno, disolventes hidrocarbúricos clorados tales como o-diclorobenceno y disolventes apróticos dipolares como la dimetilformamida. Los catalizadores básicos apropiados son bases inorgánicas tales como el hidróxido potásico y las bases orgánicas tales como la n-amilamina, di-n-amilamina, isoquinolina y guanidinas.

20.

Los compuestos de la fórmula II pueden prepararse mediante la alquilación de 4-isopropilfenol, convenientemente, con un alcohol u olefina en presencia de un catalizador de ácido, tal como ácido sulfúrico y ácido p-toluen-sulfónico.

25.

Los compuestos de la fórmula I, en donde Y es

$SR^2$ , pueden prepararse mediante alquilación de una 5-mercapto-1,2-ditio-3-tiona de la fórmula I, donde  $Y = SH$ , con un haluro de alquilo, cicloalquilo, alqueno o aralquilo en solución de etóxido sódico etanólica.

5. El intermediario 5-mercapto-1,2-ditio-3-tionas de la fórmula I, donde  $Y = SH$ , puede prepararse haciendo reaccionar las 1,2-ditio-3-tionas respectivas de la fórmula I, donde  $Y = H$ , con solución de disulfuro sódico en un disolvente apropiado, tal como dimetilformamida.

10. Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse solos o en forma de una solución en un compuesto de la fórmula II del cual se prepara. Por ejemplo, pueden utilizarse soluciones que contengan del 10 al 90%, y de preferencia del 20 al 60% en peso del compuesto de la fórmula

15. I. Los compuestos de la fórmula I cuando se incorporan a aceites lubricantes imparten propiedades de resistencia al desgaste a superficies metálicas. Estos compuestos son particularmente útiles porque carecen de cenizas. Los compuestos de la fórmula I son también estabilizadores para

20. materiales orgánicos, especialmente aceites lubricantes y cauchos.

Por consiguiente, el presente invento proporciona también un material orgánico que contiene una cantidad funcionalmente efectiva de un compuesto de la fórmula I.

25. Cuando el material orgánico es un aceite lubricante, este puede ser un aceite mineral o sintético o puede ser una mezcla de aceites minerales y sintéticos lubricantes y, si se desea, pueden adoptar la forma de una emulsión.

Los aceites lubricantes pueden contener una

cantidad del compuesto de la fórmula I comprendida en la gama de 0,001% a 5%, pero de preferencia dentro de la gama de 0,1% a 3% en peso basado en el peso total del aceite lubricante.

5. El aceite lubricante puede contener adicionalmente, si se desea, otros aditivos que se adicionan eventualmente para mejorar sus propiedades, tales como antioxidantes, pasivadores del metal, inhibidores del óxido, mejoradores del índice de viscosidad/rebajadores del punto de congelación, dispersantes/detergentes y otros aditivos de extrema presión/antidesgaste.
- 10.

Ejemplos de antioxidantes son :

- (a) Aminas aromáticas alquiladas y no alquiladas y sus mezclas, por ejemplo dioctildifenilamina; mono-t-octilfenil-alfa y beta-naftilaminas; fenotiacina; dioctilfenotiacina; fenil-alfa-naftilamina; N,N'-di-secubutil-p-fenilendiamina.
- 15.
- (b) Fenoles interrumpidos, por ejemplo 2,6-dibutilterciario-p-cresol; 4,4'-bis-(2,6-diisopropilfenol); 2,4,6-triisopropilfenol; 2,2'-tio-bis(4-metil-6-tercibutilfenol); 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-t-butilfenol).
- 20.
- (c) Alquil, aril o alcaril fosfitos, por ejemplo trinitilfosfito, trifenilfosfito; difenildecilfosfito.
- (d) Esteres de ácido tiodipropiónico o ácido tioadiacético, por ejemplo dilauril-tiodipropionato o dioc - tilitiodiacetato.
- 25.
- (e) Sales de ácidos carbámicos y ditiófosfóricos, por ejemplo diamilditiocarbamato de antiamonio, diamil ditiófosfato de zinc.

- (f) Sales metálicas y complejos metálicos de agentes quelantes orgánicos, por ejemplo bis-trifluoroacetilacetatos de cobre, ftalocianinas de cobre, éster tributílico de sal monosódica de ácido etilendiaminotetra-acético.
5. (g) Antioxidantes de radical libre, por ejemplo nitroxidos.
- (h) Combinaciones de dos o más antioxidantes de cualquiera de los apartados anteriores, por ejemplo una amina alquilada y un fenol interrumpido.
10. Ejemplos de pasivadores son :
- (a) para el cobre, por ejemplo: 1,2,4-triazoles, benzotriazol, tetrahidrobenzotriazol, 2,5-dimercaptotriazol, saliciliden-propilendiaminas, sales de salicilaminoguanidina,
15. (b) para el magnesio: por ejemplo piridilaminas;
- (c) para el plomo por ejemplo, ácido sebácico, quini - zarina, propilgalato.
- (d) Combinación de dos o más de los aditivos anteriores.
20. Ejemplos de inhibidores de óxido son :
- (a) Acidos orgánicos, sus ésteres, sales metálicas y anhídridos, por ejemplo N-oleil-sarcosina, mono-oleato de sorbitan, naftenato de plomo, anhídrido dodecenilsuccínico.
25. (b) Materiales conteniendo nitrógeno, por ejemplo :
- i. aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas o cicloalifáticas y sales amínicas de ácidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo morfina, estearilamina, trietanolamincaprilato.

- ii. Compuestos heterocíclicos, por ejemplo: imidazolinas, oxazolinas.
- (c) Materiales conteniendo fósforo, por ejemplo fosfatos inorgánicos, ácidos fosfónicos, fosfatos amínicos.
5. (d) Materiales conteniendo azufre, por ejemplo dinonil-naftalen-sulfonatos de bario.
- (e) Combinaciones de dos o más de los aditivos antes expuestos.
- Ejemplos de mejoradores del índice de viscosidad/rebajadores del punto de congelación son, por ejemplo: poliacrilatos, polibutenos, polivinil-pirrolidonas.
10. Ejemplos de dispersantes/detergentes son, por ejemplo:
- sulfonatos metálicos (Ca, Ba, Mg) y fenatos, polibutenil/succinimidas.
15. Ejemplos de aditivos de extrema presión/antidesgaste son:
- materiales que contienen azufre y/o fósforo y/o halógeno, por ejemplo: aceite de esperma sulfurado,
20. dialquil-fosforo-ditioatos de zinc, tritolilfosfato, parafinas cloradas.

El presente invento proporciona, asimismo, un procedimiento para producir composiciones de materiales orgánicos, por ejemplo, aceites lubricantes que comprenden una proporción funcionalmente efectiva de un compuesto que tiene la fórmula I, que comprende mezclar el aceite lubricante con el compuesto de la fórmula I.

25.

Los ejemplos que siguen amplian la ilustración del invento. Las partes en peso tienen la misma relación

que partes por volumen como kilos a litros. Las partes y los porcentajes se expresan en peso a menos que se indique de otro modo y "°" son "°C".

EJEMPLO 1

5. Se calientan en reflujo, durante 55 horas, en 1000 partes de o-diclorobenceno y en presencia de 3,5 partes de isoquinolina 356 partes de 2,6-di-t-butil-4-isopropil-fenol y 275 partes de azufre. Con el enfriamiento cristaliza la 4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio1-3-tiona (276 partes) on forma de prismas de color pardo oscuro, punto de fusión 257-258°. El análisis es como sigue :

	Requerido para $C_{17}H_{22}OS_3$	Hallado
Carbono	60,4 %	60,3 %
15. Hidrógeno	6,5 %	6,4 %
Azufre	28,4 %	28,3 %

EJEMPLOS 2 a 7

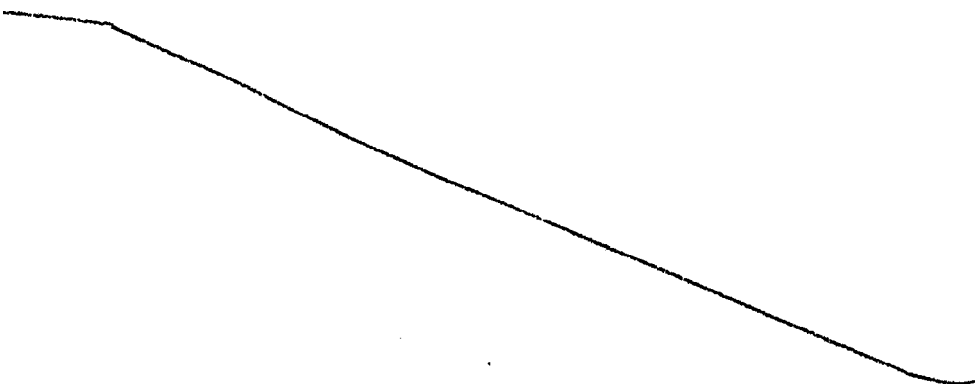

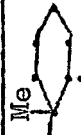

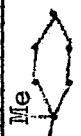
20. Siguiendo esencialmente el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 1, pero utilizando, en lugar del fenol utilizado en dicho ejemplo, los fenoles que se indican en la Tabla I, se obtienen las 1,2-ditio1-3-tionas respectivas.
- 

Tabla I

Ej.	Formula II		Partes	Formula I		Partes de fusión	Análisis						
	R	R'		R	R'		Y	Calculado %			Hallado %		
								C	H	S	C	H	S
2	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	25.7	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	H 16	184°	62.4	7.1	26.3	62.4	7.0	26.3
3	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$	22.2	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$	H 9.0	103°	64.0	7.6	24.4	64.2	7.4	24.3
4			9.25			H 1.8	175°	66.0	7.2	23.0	66.2	7.2	23.1
5	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	55	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H 9	127-30°	58.1	5.8	30.9	58.3	6.1	29.2
6	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	15.4	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H 3.2	154-5°	65.7	6.5	23.9	65.4	6.2	24.6
7	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$	12.2	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$	H 6.2	166-9°	70.2	5.6	20.8	70.3	5.8	21.0

Ph significa el radical fenilico ( \* se calcula una molécula de benceno de recristalización)

EJEMPLO 8

Se calientan en reflujo, durante 111 horas, en 60 partes de o-diclorobenceno y en presencia de 0,22 partes de quinolina, 22 partes de 2,4,6-triisopropilfenol y 9,6 partes de azufre. Luego se separa por destilación el o-diclorobenceno bajo vacío. El residuo resulta un líquido viscoso de color pardo que contiene 10,5 % de azufre.

EJEMPLO 9

Se calientan en reflujo, durante 107 horas, en 60 partes de o-diclorobenceno y en presencia de 0,22 partes de quinolina, 22 partes de una mezcla de fenoles isopropilados conteniendo 80% de 2,4,6-triisopropilfenol y 20% de 2,4,5-triisopropilfenol y 4,8 partes de azufre. Luego se separa por destilación, bajo vacío, el o-diclorobenceno. El residuo viene formado por un líquido viscoso de color pardo que contiene 5,8 % de azufre.

EJEMPLO 10

Se disuelven en 40 partes de metilformamida 33,8 partes de 4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditiol-3-tiona y 40 partes de una solución 2,5 molar de disulfuro sódico y se calienta a 100° durante 15 minutos. Se adicionan luego 500 partes de agua, se extrae la mezcla varias veces con éter para separar cualquier material de partida, y luego se adicionan lentamente, mientras se agita, 60 partes de solución de ácido clorhídrico 3N. La filtración del sólido dá 27 partes de 5-mercapto-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditiol-3-tiona, punto de fusión 182° C, que proporciona el siguiente análisis elemental:

	Requerido para $C_{17}H_{22}OS_4$	Hallado
Carbono	55,1 %	54,6 %
Hidrógeno	6,0 %	6,2 %
Azufre	34,6 %	33,6 %

5.

EJEMPLO 11

Se disuelven 0,92 partes de sodio en 80 partes de etanol y se adiciona a la solución 14,8 partes de 5-mercapto-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio-3-tiona, tal como se ha preparado en el ejemplo 10, disueltas en 200 partes de etanol. Luego se calienta la mezcla hasta 50° C y se instila una solución de 6,6 partes de bromuro de n-hexilo. Se somete a reflujo la mezcla durante 5 horas, se evapora el etanol y se extrae el residuo con éter dietílico. La evaporación de la solución etérea dá un residuo cristalino que se cristaliza en éter para obtener 12 partes de 5-n-hexil-tio-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio-3-tiona, punto de fusión 110°.

EJEMPLO 12

Se lleva a cabo la reacción descrita en el ejemplo 11 utilizando 14,2 partes de n-octadecilbromuro en lugar del n-hexilbromuro se obtienen 23,2 partes de 5-n-octadeciltio-4-(2,5-di-t-butil-4-hidroxi-fenil)-1,2-ditio-3-tiona, punto de fusión 76° C, que proporciona el análisis elemental siguiente :

25.

	Requerido para $C_{35}H_{58}OS_4$	Hallado
Carbono	67,5 %	67,3 %
Hidrógeno	9,4 %	9,5 %
Azufre	20,6 %	20,9 %

EJEMPLO 13

Se lleva a cabo la reacción descrita en el ejemplo 11 utilizando 6,8 partes de bromuro de bencilo en lugar de bromuro de n-hexilo con lo que se obtienen 7,6 partes de 5-benciltio-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio-3-tiona, punto de fusión 165-166°C, que proporciona el análisis elemental siguiente:

	Requerido para $C_{24}H_{48}OS_4$	Hallado
5. Carbono	62,6 %	62,9 %
10. Hidrógeno	6,1 %	6,2 %

Los ejemplos que siguen 14 a 17 ilustran los métodos de preparación de los compuestos de la fórmula II

EJEMPLO 14

Se someten a reflujo, durante 16 horas, 38 partes de para-isopropil-fenol y 74 partes de alcohol t-amílico en 100 partes de benceno con 1,5 partes de ácido sulfúrico concentrado como catalizador, eliminándose continuamente de la reacción el agua que se forma. Se evapora la solución bencénica, se disuelve el residuo en éter, se lava con agua, solución Claisen y luego se lava con agua hasta neutralidad. A continuación se evapora la solución etérea y se purifica el residuo por filtración a través de una columna de gel de sílice (800 g) utilizando éter de petróleo, como disolvente, lo que da 34 partes de 2,6-di-t-amil-4-isopropil-fenol en forma de un aceite incoloro  $n_D^{20}$  1,4961, gamma max 3625 cm (-OH) que proporciona el análisis elemental siguiente :

	Requerido para $C_{19}H_{32}O$	Hallado
Carbono	82,5 %	82,8 %
Hidrógeno	11,7 %	11,7 %

EJEMPLO 15

5. Se hacen reaccionar, en la forma expuesta en el ejemplo 14, 38 partes de para-isopropilfenol y 96 gramos de 1-metil-ciclohexanol, lo que dá 2,6 bis-(1-metil-ciclohexil)-4-isopropilfenol,  $\gamma_{\max} 3620 \text{ cm}^{-1}(-\text{OH})$ .

EJEMPLO 16

10. Se mezclan 38 partes de para-isopropilfenol y 15 partes de ácido sulfúrico concentrado y se calienta a 70° C. Se instilan, durante 2 horas, 70,5 partes de propileno dímero, (esencialmente 2-metilpen-1-eno) y se agita la mezcla a 70° durante 3 horas.

15. Se elabora la mezcla en la forma expuesta en el ejemplo 14, lo que dá 2,6-bis-(1,1-dimetilbutil)-4-isopropilfenol,  $n_D^{20} = 1,4900$ ,  $\gamma_{\max} 3625 \text{ cm}^{-1}(-\text{OH})$  que ofrece el análisis elemental siguiente

	Requerido para $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$	Hallado
Carbono	82,84 %	82,74 %
Hidrógeno	11,95 %	11,70 %

EJEMPLO 17

20. Se calientan y agitan a 135-145°, durante 8 horas, en presencia de 1 g de ácido p-toluensulfónico, en calidad de catalizador, 38 partes de para-isopropilfenol y 132 partes de alfa-metilestireno. Se disuelve la mezcla en éter, se lava con agua, luego con solución Claisen y por último con agua y se seca. La evaporación del éter
25. proporciona un aceite que, disuelto en un volumen igual de etanol y enfriado, da 2,6-bis-(1,1-dimetilbencil)-4-isopropilfenol, punto de fusión 92°C, que ofrece el análisis elemental siguiente :

	Requerido para $C_{27}H_{32}O$	Hallado
Carbono	87,0 %	86,8 %
Hidrógeno	8,7 %	8,7 %

EJEMPLO 18

5. El ejemplo que sigue ilustra el empleo de los compuestos de la fórmula I del presente invento en calidad de aditivos de extrema presión para aceites lubricantes.

10. Se procede a la prueba Falex, una prueba de extrema presión para lubricantes fluidos, de conformidad con el método A de las normas del Institute of Petroleum, Parte I 241/69T, pero modificada con el empleo de 100 libras (=45,36 kg) de cargas de aumento.

15. Se utilizan nueve muestras de un aceite HVI 160, una de ellas sin aditivo y las ocho restantes conteniendo los productos de los ejemplos 1, 2, 3, 7, 9, 11, 12 y 13.

Los resultados se exponen en la Tabla I.

TABLA I

	Aditivo utilizado	Concentración	Carga de falla (kg).
20.	Ninguno	-	408
	Producto del ejemplo 1	0,2 %	635
	" " " 2	0,2 %	499 - 544
	" " " 3	0,2 %	544
	" " " 7	0,2 %	499
25.	" " " 9	0,2 %	567
	" " " 11	0,2 %	590
	" " " 12	0,2 %	499
	" " " 13	0,2 %	544

EJEMPLO 19

Este ejemplo ilustra el empleo de los compuestos de la fórmula I en calidad de antioxidantes.

Se lleva a cabo la prueba de oxidación de CERL Turbine Oil incorporando a 25 cc de un aceite HVI 65 (con una viscosidad de 33,3 centistokes a 38° C) 0,5% en peso de un compuesto de la fórmula I basado en el peso del aceite y manteniendo el aceite a 120° durante 7 días en presencia de cobre metálico haciéndose pasar a su través oxígeno con una velocidad de flujo de 1 litro por hora. Se separa por filtración la suspensión insoluble, se lava, se seca y se pesa. Se lava el tubo con cloroformo se evapora, el extracto clorofórmico y se pesa el residuo. De este modo se determina la suspensión total a partir de las dos pesadas. El aumento de acidez del aceite filtrado se determina potenciométricamente y se adiciona a la determinación de la acidez volátil producida durante la prueba y se condensa en 25 cc de agua a la temperatura del ambiente. Se sigue el mismo procedimiento ocho veces, utilizando los productos expuestos en la tabla II que sigue:

TABLA II

Aditivo utilizado	Concentración %	Suspensión total(mg)	Aumento del valor ácido (mgKOH p/g)
Ninguno		0,82	2,27
Producto del ejemplo 1	0,5	0,14	1,17
" " "	2	0,45	0,63
" " "	3	0,56	0,70
" " "	5	0,27	0,46
" " "	7	0,34	0,52

TABLA II (cont.)

Aditivo utilizado	Concentra- ción %	Suspensión total(mg)	Aumento del va- lor ácido (mg KOH p/g)
5. Producto del ejemplo 11	0,5	0,38	0,70
" " " 12	0,5	0,34	0,54
" " " 13	0,5	0,35	0,56

EJEMPLO 20

10. Se lleva a cabo la prueba Petter W1, una prueba de oxidación de aceite y corrosión de cojinete utilizando el motor de prueba de encendido Petter W1. Los detalles se exponen en las normas del Institute of Petroleum, Parte 3 nº 176/69. Se incorpora 0,5 % en peso de un compuesto de la fórmula I y también 1% en peso de un dialquilditiofosfato de zinc, que se encuentra en el comercio, a aceite neutro disolvente 500.
- 15.

TABLA III

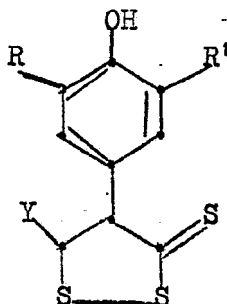
Aditivo uti- lizado	Concen- tración	Aumento de la viscosi- dad %	Aumento del valor de aci- dez (mg KOH por g)	Pérdida Regimen de peso del fal- del co- jinete pistón
20. Producto del ejemplo 1	0,5 %	1.0 %	0,15	3 10
Un dialquil- ditiofosfato de zinc	1,0 %	2.1 %	neg.	37 8

25. Las cifras antes expuestas indican que el producto del ejemplo 1 tiene mejores propiedades de limpieza, antioxidantes e inhibidoras de la corrosión del cojinete que un dialquilditiofosfato de zinc de tipo comercial con doble concentración.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 29.334/73 del 20 de Junio de 1973.

5. 1. Un procedimiento para la preparación de nuevas 4-(3,5-dialquil-4-hidroxifenil)-1,2-ditio1-3-tionas, de la fórmula general:



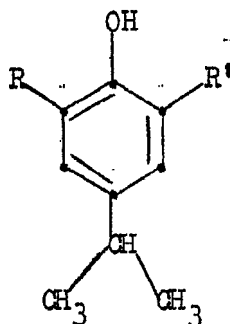
10.

en la que

15. R y R<sup>1</sup> son iguales o diferentes y cada uno es un radical alquílico con 1 a 12 átomos de carbono, un radical cicloalquílico con 5 a 12 átomos de carbono que puede estar substituido con grupos alquílicos que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono o un radical aralquílico con 7 a 14 átomos de carbono e
20. Y es hidrógeno o SR<sup>2</sup>, en donde R<sup>2</sup> es un radical alquílico con 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono, alqueni1o con 3 a 20 átomos de carbono, o

aralquilo con 7 a 14 átomos de carbono, caracterizado porque cuando Y es hidrógeno, se hace reaccionar un fenol alquilado de la fórmula

5.



en la que

10.

R y R<sup>1</sup> tienen el significado expuesto en la reivindicación 1,

con azufre en un disolvente de reflujo que es sustancialmente inerte bajo las condiciones de la reacción y en presencia de un catalizador básico.

15.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente es t-butilbenceno, 2,4,6-trimetilbenceno, o-diclorobenceno o dimetilformamida.

20.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador básico es hidróxido potásico, n-amilamina, di-n-amilamina, isoquinolina o una guanidina.

25.

4. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque cuando en la fórmula I, Y es SR<sup>2</sup>, donde R<sup>2</sup> tiene el significado expuesto en la citada reivindicación 1, comprende alquilar una 5-mercapto-1,2-ditio1-3-tiona de la fórmula I, donde Y=SH, con un haluro de alquilo, cicloalquilo, alqueno1o o aralquilo en

427 402

una solución de etóxido sódico etanólica.

5. Un procedimiento para la preparación de nuevas 4-(3,5-dialquil-4-hidroxifenil)-1,2-ditiol-3-tionas.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 Junio 1974

p. a.

JAIMÉ ISERN  
P. P.

Firmado: FELIPE PRIETO