



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	447395	
	23	FECHA DE PRESENTACION	

(Case 3-9875/GC 723)

PATENTE DE INVENCION

FC

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
572.774	29 Abril 1975	U.S.A.

54 FECHA DE PUBLICIDAD	55 CLASIFICACION INTERNACIONAL	56 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/C08K	

57 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SULFONAMIDAS PARA-SUBSTITUIDAS DE FENOLES INTERRUPTIDOS"

58 SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

59 INVENTOR (ES)

Martin Knell

60 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

61 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

POOR
QUALITY

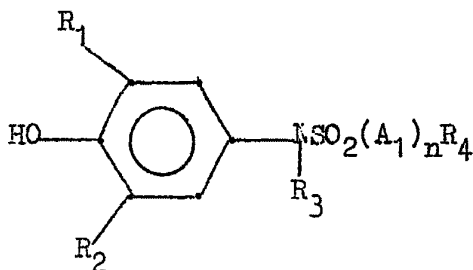
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a sulfonamidas para-subs-
tituidas de fenoles interrumpidos y a materiales orgáni-
cos sujetos a degradación oxidativa y térmica estabiliza-
dos con dichas sulfonamidas.

5.

Más concretamente los compuestos de este inven-
to son los que tienen la fórmula

10.

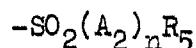


en donde

15.

R₁ y R₂ son cada uno butilo terciario,

R₃ es hidrógeno, alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono o el grupo



20.

R₄ y R₅ son cada uno, independientemente, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono o cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono, con la salvedad de que R₄ y R₅ pueden ser cada uno, independientemente, hidrógeno cuando n es 1,

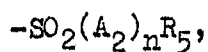
25.

A₁ y A₂ son cada uno, independientemente, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-(5,6,7,8-tetrahidro)-naftilo, 2-(5,6,7,8-tetrahidro)naftilo ó p-fenileno, y

R₁ y R₂ son cada uno butilo terciario,

R₃ puede ser hidrógeno o alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propil

lo ó n-butilo. R_3 puede ser también el grupo



R_3 es, de preferencia, hidrógeno, metilo ó

$-\text{SO}_2(\text{A}_2)_n\text{R}_5$. Más preferentemente R_3 es hidrógeno.

5.

Los grupos R_4 y R_5 pueden ser alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, como metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo terciario, amilo terciario, n-octilo, n-dodecilo, dodecilo terciario, n-hexadecilo ó n-octadecilo.

10.

Los grupos R_4 y R_5 pueden ser también cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono como ciclopentilo, ciclohexilo o ciclododecilo.

Cuando n es 1, R_4 y R_5 pueden ser también cada uno, independientemente, hidrógeno.

15.

Cuando n es 0 ó 1, los grupos R_4 y R_5 son de preferencia cada uno, independientemente, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono como metilo, etilo, n-butilo, n-octilo ó n-dodecilo. R_4 y R_5 pueden ser independientemente cada uno, de preferencia, cicloalquilo con 6 a 12 átomos de carbono como ciclohexilo o ciclododecilo.

20.

Cuando n es 1, R_4 y R_5 pueden ser también cada uno, de preferencia, independientemente, hidrógeno.

Más preferentemente, cuando n es 0, R_4 y R_5 pueden ser, independientemente, metilo ó n-octilo. Más preferentemente, cuando n es 1, R_4 y R_5 pueden ser, independientemente, hidrógeno, metilo, n-octilo, n-dodecilo, ciclohexilo o ciclododecilo.

25.

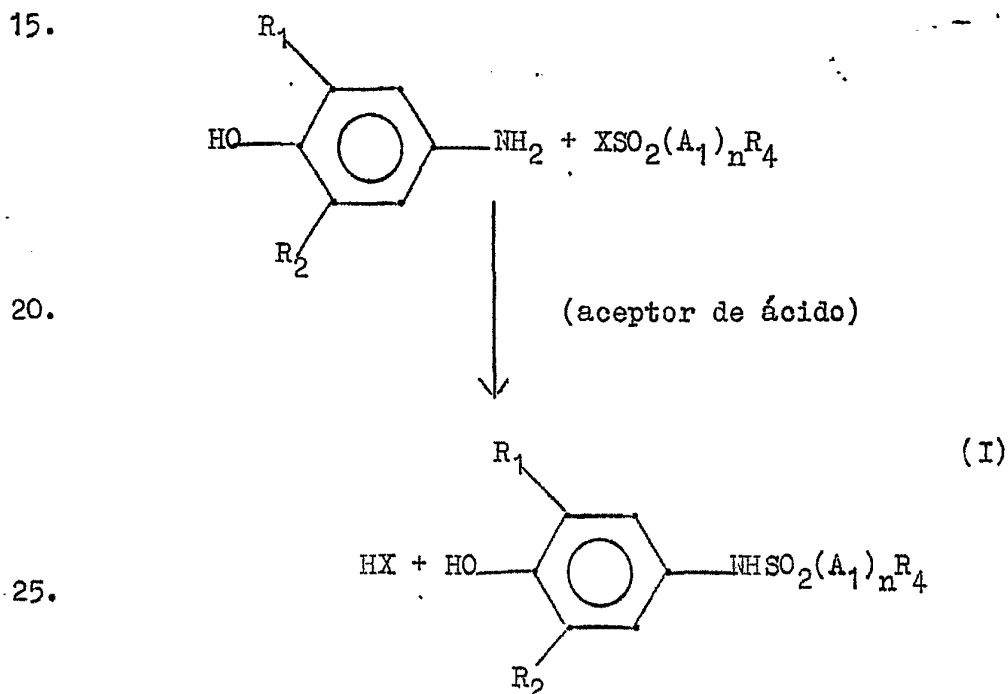
Los grupos A_1 y A_2 son cada uno, independien-

temente, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-(5,6,7,8-tetrahidro)naftilo, 2-(5,6,7,8-tetrahidro)naftilo ó p-fenileno.

5. A_1 y A_2 son cada uno, de preferencia, independientemente, fenilo, 2-(5,6,7,8-tetrahidro)naftilo ó p-fenileno.

Más preferentemente A_1 y A_2 son cada uno p-fenileno.

10. Las sulfonamidas de este invento, en donde R_3 es hidrógeno, se preparan haciendo reaccionar el 4-amino fenol apropiadamente substituído con un haluro de sulfonilo, de preferencia en presencia de un aceptor de ácido, para neutralizar el ácido formado durante la reacción. Esta reacción se expone a continuación:



X puede ser cloro o bromo, pero de preferencia, por razones de economía y disponibilidad, será cloro.

La reacción puede llevarse a cabo en cualquier disolvente inerte tal como acetona, cloroformo, benceno o tolueno. El aceptor de ácido preferido es hidróxido sódico acuoso, si bien puede utilizarse cualquier base más fuerte que el 4-aminofenol sustituido.

5.

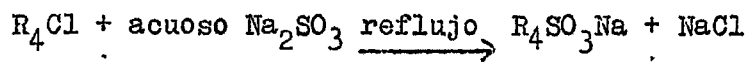
Los haluros de alcansulfonilo o cicloalcansulfonilo se obtienen a partir de diversos métodos, de preferencia a partir del mercaptano correspondiente mediante oxidación con halógenos.

10.

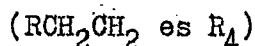
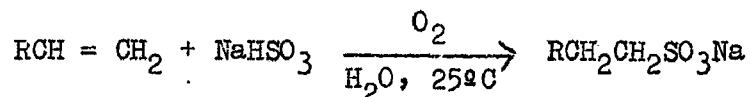


Métodos alternativos para obtener los ácidos alcansulfónicos implican la reacción del haluro de alquilo correspondiente con sulfito sódico la adición anti-Markownikoff inducido por oxígeno de bisulfito sódico a un alqueno.

15.



20.



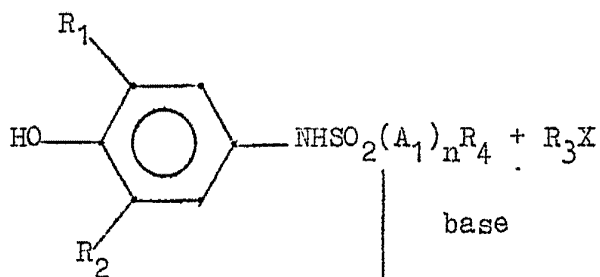
25.

El ácido sulfónico o el sulfonato sódico resultante puede convertirse en el cloruro de sulfonilo mediante reacción con cloruro de tionilo, pentacloruro de fósforo o similares.

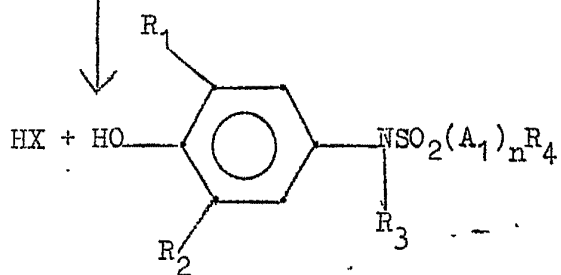
Las sulfonamidas de este invento, en donde R_3 es alquilo o el grupo $-SO_2(A_2)_nR_5$ se obtienen mediante ulterior reacción de la sulfonamida de la fórmula I con

un agente alquilante tal como yoduro de metilo, sulfato de dimetilo o bromuro de n-butilo o una cantidad adicional de éste o un haluro de sulfonilo distinto en presencia de una base.

5.



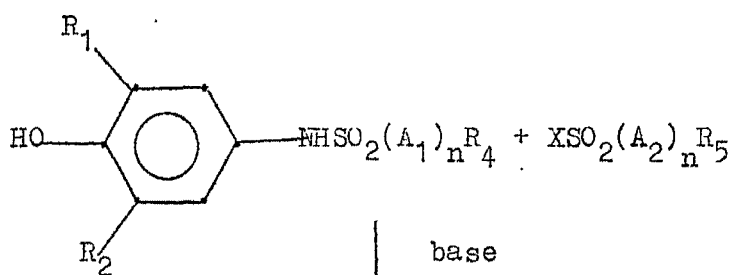
10.



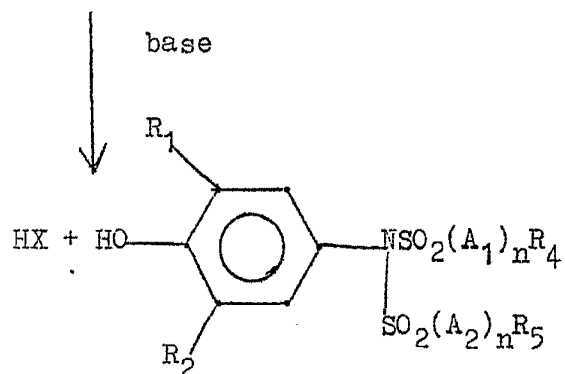
15.

6

20.



25.



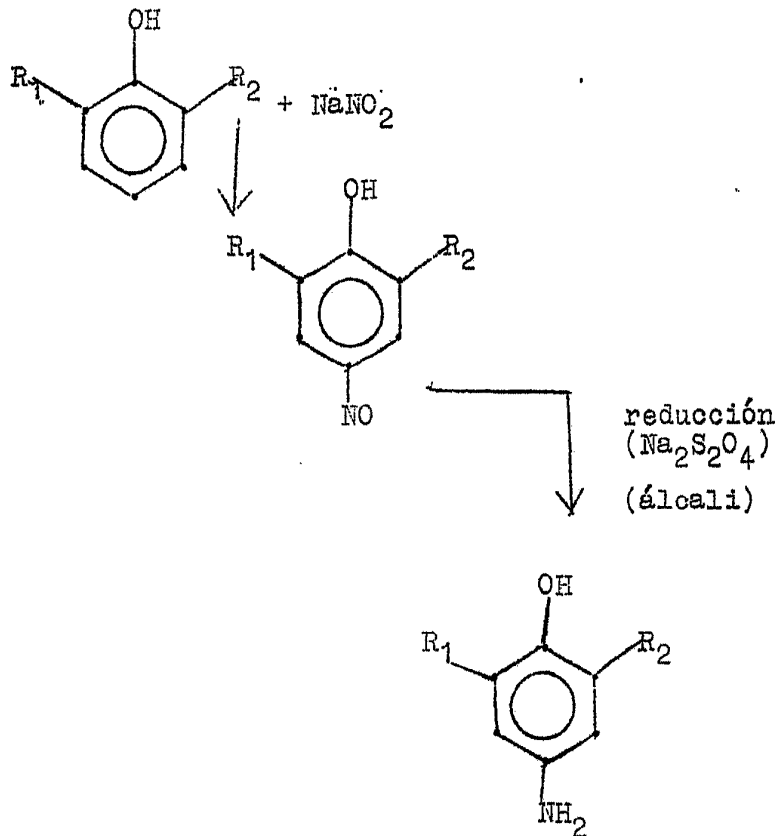
en donde X es cloro o bromo.

Los 4-aminofenoles sustituidos útiles en la obtención de las sulfonamidas de este invento se obtienen, a su vez, utilizando las ilustraciones generales de la patente estadounidense nº 3.255.191, cuyas revelaciones se incluyen aquí como referencia.

5.

El método general utilizado implica la nitración de diversos 2,6-dialquilfenoles utilizando nitrito sódico seguido de reducción con agentes reductores tal como hidrosulfito sódico para preparar los 2,6-dialquil-

10.



15.

20.

25.

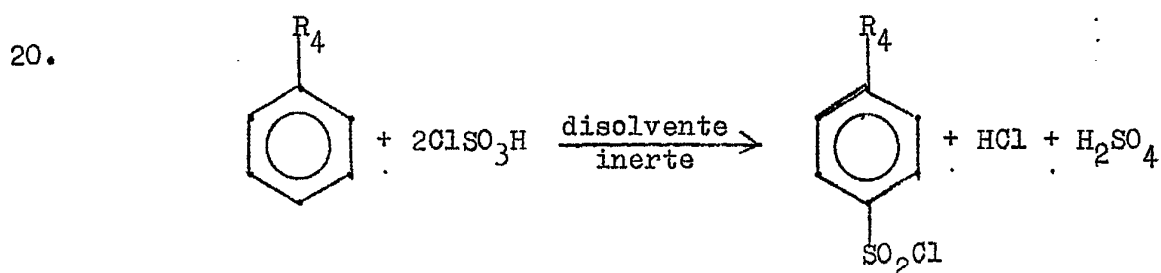
Muchos de los 2,6-dialquilfenoles son artículos del comercio tales como 2-metil-6-tercibutilfenol, 2,6-dimetil-fenol y 2,6-di-tercibutilfenol. Otros 2,6-dialquilfenoles pueden obtenerse mediante alquilación

catalizada por fenóxido de aluminio de fenol o bien o-alquilfenol utilizando la olefina apropiada tal como isobutileno, estireno, 2-metil-1-butenó, 2,4,4-trimetil-1-penteno, ciclohexeno y similares.

5. Los haluros de sulfonilo útiles en la obtención de las sulfonamidas de este invento, son en algunos casos productos del comercio. Entre estos intermediarios se encuentran el cloruro de bencensulfonilo, el cloruro de p-toluensulfonilo, el cloruro de 2-naftalensulfonilo, el cloruro de metansulfonilo y el cloruro de n-hexadecan sulfonilo.

10. Otros haluros de sulfonilo útiles en calidad de intermediarios pueden obtenerse, convenientemente, siguiendo uno de los diversos métodos que se exponen mas adelante.

15. Un alquilbenceno o alquilnaftaleno puede cloro sulfonarse fácilmente, tal como se expone en el ejemplo 4, utilizando ácido clorosulfónico en un disolvente inerte.



25. Los derivados de sulfonamida de fenoles interrumpidos de este invento son estabilizadores de material orgánico sujeto, normalmente, a deterioro térmico y oxidativo. Los materiales que así se estabilizan incluyen sustancias poliméricas orgánico sintéticas tales como poli-al

- fa-olefinas, polietileno, polipropileno, polietileno reticulado, polibutileno incluyendo copolímeros de alfa-olefinas tales como copolímero de etileno/propileno; dienos tales como polibutadieno, poliisopreno y similares,
5. incluyendo copolímeros con otros monómeros; poliuretanos y poliamidas tales como polihexametilen-adipamida y policaprolactama; poliésteres tales como polietileno-tereftalatos; policarbonatos; poliacetales; poliésteres insaturados; poliestireno, óxido de polietileno; y copolímeros
10. tales como el poliestireno de elevada resistencia al impacto conteniendo polímeros de butadieno y estireno y los formados por la copolimerización de acrilonitrilo, butadieno y/o estireno, ABS; SAN; cauchos naturales y sintéticos tales como copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM) y caucho clorado; óxido de polifenileno y
15. copolímeros; resinas vinílicas formadas a partir de la polimerización de haluros vinílicos o a partir de la copolimerización de haluros vinílicos con compuestos polimerizables insaturados, por ejemplo ésteres vinílicos, cetonas alfa,beta-insaturadas, aldehidos alfa,beta-insaturados e hidrocarburos insaturados tales como butadienos y estirenos; y cloruro de polivinilo plastificado.
- 20.

- Otros materiales que pueden estabilizarse con los compuestos del presente invento incluyen aceite lubricante
25. del tipo de éster alifáticos, por ejemplo di(2-etilhexil)acelato y otros lubricantes de éster sintéticos, tetracaproato de pentaeritritol y similares; lubricantes de hilatura del tipo poliestérico; aceites derivados de animales y vegetales, aceite de linaza,

- grasa, sebo, grasa de cerdo, aceite de cacahuete, aceite de hígado de bacalao, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de maiz, aceite de semilla de algodón y similares; materiales hidrocarbúricos tales como gasolina, aceite mineral, fuel oil, aceite secante, aceite mineral lubricante, fluidos de corte, ceras, resinas y similares, sales de ácidos grasos, tales como jabones y similares; y alquilenglicoles, por ejemplo beta-metoxietilenglicol, metoxitrietilenglicol, trietilenglicol; octaetilenglicol, dibutilenglicol, dipropilenglicol y similares.
- 5.
- 10.

Los substratos de particular importancia son los elastómeros insaturados tales como pulibutadieno, poliisopreno, caucho copolímero de estireno/butadieno, caucho de cloropreno, cauchos nitrílicos y similares.

15. Polibutadieno, poliisopreno, cauchos SBR y copolímeros conteniendo como un componente butadieno o isopreno se estabilizan particularmente bien con los compuestos de este invento.

20. Los compuestos de este invento en donde R_3 es hidrógeno son estabilizadores particularmente efectivos para estos elastómeros insaturados.

25. En general, los estabilizadores de este invento se utilizan en una cantidad comprendida entre alrededor de 0,01 y alrededor del 5% en peso de la composición estabilizada, si bien esta cantidad variará según el substrato particular y aplicación. Una gama ventajosa se encuentra entre alrededor de 0,05 y alrededor del 2% y especialmente entre alrededor de 0,1 y alrededor del 1%.

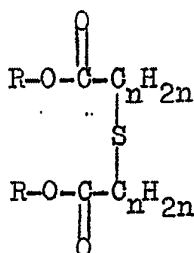
Los estabilizadores para la adición a substra-

- tos poliméricos pueden combinarse antes de la polimerización o después de la polimerización, durante las operaciones de elaboración usuales, por ejemplo, mediante combinación en seco, extrusión y molturación en caliente. La composición puede luego extruirse, comprimirse, moldearse por inyección o manipularse de otro modo para formar películas, fibras, filamentos, artículos moldeados y similares. Las propiedades estabilizadoras del calor de estos compuestos estabilizan, ventajosamente, el polímero contra la degradación durante este tratamiento a las elevadas temperaturas que se encuentra generalmente. Sin embargo, la vida útil de los materiales poliméricos se prolonga también con estos estabilizadores en gran medida.
- 5.
- 10.
15. - Los estabilizadores pueden disolverse también en disolventes apropiados y rociarse sobre la superficie de películas, tejidos, filamentos o similares para obtener la estabilización efectiva.
20. Estos compuestos pueden utilizarse también en combinación con otros aditivos tales como ésteres conteniendo azufre, por ejemplo beta-tiodipropionato de distearilo (DSTDP) en una cantidad comprendida entre 0,01 y 2% en peso del material orgánico y similares, depresivos de la temperatura de fluidez, inhibidores de la corrosión y del óxido, agentes dispersantes, emulgentes, agentes antiespumantes, negro de humo, aceleradores y otros productos químicos utilizados en las composiciones de cauchos, plastificantes, estabilizadores de color, agentes antiestáticos, agentes antideslizantes, agentes antibloqueo,
- 25.

- agentes tensoactivos, rellenos, organofosfitos, organotiofosfitos, estabilizadores del calor, estabilizadores de la luz ultravioleta, antiozonantes, colorantes, pigmentos, desactivadores metálicos, agentes quelantes de metal, agentes tintóreos y similares. Con frecuencia combinaciones como las indicadas, particularmente de los ésteres que contienen azufre, los fosfitos y/o los estabilizadores de la luz ultravioleta, producen superiores resultados en ciertas aplicaciones que las esperadas por las propiedades de los componentes individuales.

La fórmula que se indica a continuación representa co-estabilizadores que son, en ciertos casos, muy útiles en combinación con los estabilizadores de este invento :

15.



20. en donde R es un grupo alquílico con 6 a 24 átomos de carbono y n es un número entero comprendido entre 1 y 6. Los compuestos de este tipo especialmente útiles son dilaúril-beta-tiodipropionato y distearil-beta -tio-dipropionato. Los coestabilizadores anteriores se utilizan en una cantidad comprendida entre 0,01 y 2% en peso del material orgánico, y de preferencia entre 0,1 y 1%.

25.

En adición a los aditivos antes indicados que pueden utilizarse en combinación con los compuestos de este invento es con frecuencia especialmente ventajoso

cibutil-benzoil)resorcinol, benzoilresorcinol, éster 2,4-ditercibutilfenílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoico o éster 2-metil-4,6-di-tercibutilfenílico y ésteres alquílicos de ácido 4-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-benzoiloxi)-3,5-di-tercibutilbenzoico.

5.

Acrilatos, como, por ejemplo, éster etílico o éster isooctílico de ácido alfa-ciano-beta,beta-difenil-acrílico, éster metílico de ácido alfa-carbometoxicinámico, éster metílico o éster butílico de ácido alfa-ciano-beta-metil-p-metoxicinámico y N-(beta-carbometoxi-vinil)-2-metilindolina.

10.

Compuestos de níquel como, por ejemplo, complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol, como el complejo 1:1 y 1:2, opcionalmente con otros ligantes tales como n-butil-, trietanol-, ciclohexil- o N-ciclohexildietanolamina; complejos de níquel de bis-[2-hidroxi-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil] sulfona, como el complejo 2:1, opcionalmente con otros ligantes como ácido 2-etilcaproico; dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres monoalquílicos de ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilbenzil-fosfónico, como el éster metílico, etílico o butílico, el complejo de níquel de (2-hidroxi-4-metil-fenil)undecilacetoxima y 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de níquel.

15.

20.

25.

Diamidas de ácido oxálico como, por ejemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-ditercibutiloxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-tercibutiloxanilida, 2-etoxi-5-tercibutil-2'-etiloxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis-(3-dimetilaminopropil)oxalamida,

mezclas de oxanilidas de o-y p-metoxi y o- y p-etoxi-di-substituidas y mezclas de 2-etoxi-5-tercibutil-2'-etil-oxanilida con 2-etoxi-2'-etil-5,4-di-tercibutiloxanilida.

Aminas estéricamente interrumpidas como, por

5. ejemplo, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidilo)sebacato y 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-2,4-diona.

Unicamente con fines ejemplificativos se expo-

10. nen a continuación compuestos de este invento que son útiles como estabilizadores tal como se ha expuesto anteriormente.

2,6-di-tercioctil-4-(p-toluensulfonamido)fenol

2,6-di-terciamil-4-(p-toluensulfonamido)fenol

15. 2-metil-6-tercibutil-4-(p-toluensulfonamido)fenol

2,6-diciclohexil-4-(p-toluensulfonamido)fenol

2,6-di-tercibutil-4-(n-dodecansulfonamido)fenol

2,6-di-tercibutil-4-ciclododecansulfonamidofenol

2,6-di-tercioctil-4-ciclohexansulfonamidofenol

20. 2,6-di-terciamil-4(N-etil-p-n-octilbencensulfonamido)fenol

2,6-di-tercibutil-4(N-n-butil-ciclohexansulfonamido)fenol

2,6-di-tercibutil-4-(bis-n-dodecansulfon)amidofenol

25. 2,6-di-tercioctil-4-(bis-metansulfon)amidofenol

2,6-di-tercibutil-4-bencensulfonamidofenol

2,6-di-tercibutil-4-(naftalen-2-sulfonamido)fenol

2,6-di-tercioctil-4-(naftalen-1-sulfonamido)fenol

2,6-di-tercibutil-4-(bis-p-toluensulfon)amidofenol

2,6-di-terciamil-4-(N-bencensulfonil-p-toluensulfonamido)-fenol.

Los ejemplos que siguen son ilustrativos del invento pero en modo alguno significan limitación del mismo.

.5.

EJEMPLO 1

2,6-di-tercibutil-4-(p-toluensulfonamido)fenol

a) 4-nitroso-2,6-di-tercibutilfenol

10. Se enfrió etanol (75 cc) a 15°C y se saturó con cloruro de hidrógeno gaseoso. Se diluyó esta solución con la adición de otros 400 cc de etanol. A esta solución alcohólica se adicionaron 82,4 gramos de 2,6-di-tercibutilfenol. Después de la disolución se adicionó una solución de 30,4 gramos de nitrito sódico en 40 cc

15. de agua a 15-20°C durante un período de una hora con agitación. Se prosiguió la agitación durante otras dos horas dejando elevar la temperatura hasta la del ambiente. Se diluyó la solución con 200 cc de agua y se recogió el producto formado mediante filtración y se lavó

20. bien con agua. Luego se suspendió la torta de filtración en 300 cc de éter de petróleo, se filtró, se lavó con otros 100 cc de éter de petróleo y se secó en una estufa de vacío a 70-80°C, lo que dió el intermediario deseado 4-nitroso-2,6-di-tercibutilfenol, fundente a 219°C.

25.

b) 4-amino-2,6-di-tercibutilfenol

A 17,6 gramos de 4-nitroso-2,6-di-tercibutilfenol disueltos en 60 cc de hidróxido sódico 5N y 120 cc de agua se adicionó con agitación durante un período de 30 minutos, una solución de 52,2 gramos de hidrosulfito

sódico en 220 cc de agua, durante cuyo tiempo la temperatura se elevó a 53°C. Después de completada la adición se prosiguió la agitación durante 2 horas y media más. El producto formado se recogió luego rápidamente mediante filtración, se lavó con 400 cc de agua y se secó en un desecador de vacío sobre pentóxido de fósforo, lo que dió 4-amino-2,6-di-tercibutilfenol, fundente a 105-108°C.

c) 2,6-di-tercibutil-4-(p-toluensulfonamido)fenol

10. A una solución de 11,05 gramos (0,05 mol) de 4-amino-2,6-di-tercibutilfenol en 50 cc de acetona se adicionó, con agitación 9,5 gramos (0,05 mol) de cloruro de p-toluensulfonilo. Después de apaciguarse la ligera exotermicidad se adicionaron 10 cc de solución de hidróxido sódico 5N. Durante la adición se separó un aceite que eventualmente solidificó. Se adicionaron otros 50 cc de agua y el producto se separó por filtración. El producto bruto pesó 12,88 gramos y fundió a 160-180°C. Después de recristalización en metanol/agua y etanol/agua, el punto de fusión fué de 180-182°C (Compuesto 1).

15. Calculado para $C_{21}H_{29}NO_3S$: C 67,16; H 7,78.
Hallado : C 66,94; H 7,81.

EJEMPLO 2

2,6-di-tercibutil-4-metansulfonamidofenol

25. A una solución de 11,05 gramos (0,05 mol) de 4-amino-2,6-di-tercibutilfenol en 60 cc de cloroformo se adicionaron, con agitación 5,75 gramos (0,05 mol) de cloruro de metansulfonilo durante un período de 5 minutos. Se calentó la mezcla reaccional hasta 35°C durante 15 minutos seguido de la instilación de 8,0 gramos (0,05 mol)

- de una solución acuosa de hidróxido sódico al 25% y por último se calentó a 47°C durante 30 minutos. Después del enfriamiento a la temperatura del ambiente se separó la fase cloroformica, se lavó con agua y se secó sobre tamices moleculares 4A y se filtró. Se separó el disolvente en vacío y se lavó el residuo con hexano lo que dió 5,8 gramos de un producto bruto color rosa. La recristalización en tolueno y nuevamente en dicloruro de etileno dió 2,7 gramos de cristales incoloros fundentes a 149-151°C (Compuesto 2)
5. Calculado para $C_{15}H_{25}NO_3S$: C 60,17; H 8,42; N 4,68; S 10,71.
Hallado : C 60,15; H 8,31; N 4,70; S 10,64.
- 10.

EJEMPLO 3

- 2,6-di-tercibutil-4-(n-octansulfonamido)fenol y
15. 2,6-di-tercibutil-4-(bis-n-octansulfon)amidofenol
- A una solución de 6,6 gramos (0,03 moles) de 4-amino-2,6-di-tercibutilfenol en 50 cc de benceno se adicionó, con agitación 6,4 gramos (0,03 moles) de cloruro de n-octansulfonilo durante un período de 20 minutos.
20. Después que remitió la reacción exotérmica, que elevó la temperatura a 27°C, se instilaron, durante 10 minutos, 3,0 gramos (0,03 mol) de trietilamina, lo que elevó la temperatura a 46°C. Se prosiguió la agitación durante 1 hora sin calentamiento externo, después de lo cual se lavó bien la solución bencénica con agua, se secó sobre tamices moleculares 4A y se filtro. Se separó el disolvente en vacío, y se lavó el residuo resultante con hexano, lo que dejó 5,8 gramos de un sólido blanco. La recristalización del sólido bruto blanco en 60 cc de hepta-
- 25.

no caliente dió 4,8 gramos de cristales blancos que, según RMN y análisis elemental, resultó ser 2,6-di-terci-butil-4-(n-octansulfonamido)fenol y fundente a 106-109°C (compuesto 3).

5. Calculado para $C_{22}H_{39}NO_3S$: C 66,45; H 9,89; N 3,52; S 8,06.
Hallado: C 66,42; H 9,62; N 3,60; S 7,94.

- Se evaporaron hasta sequedad las lavazas hexánicas del aislamiento del producto monosulfonamido, lo que dejó un residuo de 4,8 gramos. Se trituró el residuo con hexano caliente y se filtró, lo que dió 0,8 gramos de material insoluble. Luego se recristalizó este material insoluble en 10 cc de heptano caliente, lo que dió 0,45 gramos de un compuesto que demostró ser, según RMN y análisis elemental, 2,6-di-terci-butil-4-(bis-n-octansulfon)amidofenol, fundente a 126-129°C. (Compuesto 4)
10. Calculado para $C_{30}H_{55}NO_5S_2$: C 62,78; H 9,66; N 2,44; S 11,18
15. Hallado : C 62,73; H,9,57; N 2,40; S 11,19.

20.

EJEMPLO 4

2,6-di-terci-butil-4-(p-n-dodecilsulfonamido)fenol

a) Cloruro de p-n-dodecilsulfonilo

- A una solución de 24,6 gramos (0,1 mol) de n-dodecilsulfonilo en 150 cc de tetracloruro de carbono se adicionó, con agitación 34,8 gramos (0,3 mol) de ácido clorosulfónico durante un período de 1 hora. La reacción fué exotérmica, elevándose la temperatura hasta 27°C. Se prosiguió la agitación durante 4 horas, después de lo cual se vertió cuidadosamente la mezcla reaccional en 1
- 25.

litro de hielo triturado con vigorosa agitación. Se adicionó cloroformo (200 cc) y se saturó la fase acuosa con cloruro sódico. Se separó la fase clorofórmica, se lavó por dos veces con 500 cc de solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó sobre tamices moleculares 4A y se filtró. Se separó el disolvente en vacío y se reprecipitó el residuo resultante en 100 cc de hexano. El producto seco pesó 22,6 gramos y fundió a 33-35°C.

5.

b) 2,6-di-tercibutil-4(p-n-dodecilsulfonamido)

10.

fenol

A una solución de 4,4 gramos (0,02 mol) de 4-amino-2,6-di-tercibutilfenol en 25 cc de tolueno se adicionó, con agitación 6,8 gramos (0,02 mol) de cloruro de p-n-dodecilsulfonilo seguido de la instilación de 3,2 gramos (0,02 mol) de solución acuosa de hidróxido sódico al 25%. Después de concluida la reacción exotérmica que elevó la temperatura hasta 33°C, se prosiguió la agitación durante varias horas. Luego se separó la fase toluénica, se lavó con agua, se secó sobre tamices moleculares 4A y se filtró. Se separó el tolueno en vacío y se reprecipitó el residuo resultante en 50 cc de hexano caliente, lo que dió 7,5 gramos de un producto rosado fundente a 79-83°C. Otra reprecipitación en hexano dió 6,6 gramos de cristales blancos fundentes a 81-83°C.

15.

20.

25.

(Compuesto 5)

Calculado para $C_{32}H_{51}NO_3S$: C 72,54; H 9,70; N 2,64;
S 6,05.

Hallado : C 72,90; H 9,60; N 2,59; S 6,07.

EJEMPLO 5

2,6-di-tercibutil-4(N-metil-p-toluensulfonamido)fenol

5. A una solución de 3,75 gramos (0,01 mol) del producto del ejemplo 1, 2,6-di-tercibutil-4-(p-toluen-sulfonamido)fenol, y 0,54 gramos (0,01 mol) de metilato sódico en 50 cc de metanol se adicionó 1,42 gramos (0,01 mol) de yoduro metílico. Se calentó la mezcla reaccional con agitación durante 72 horas en un tubo de presión a 100°C. Luego se enfrió la mezcla reaccional, se vertió en 150 cc de agua y se extrajo con heptano. Se separó
10. la fase heptánica y después del enfriamiento se dejó en reposo. Se formaron cristales que se aislaron mediante filtración, se lavaron y se secaron hasta un peso de 0,5 gramo y fundieron a 123-142°C. La recrystalización en heptano dió 0,2 gramos de cristales fundentes a 130-142°C.
15. El espectro de RMN protónica confirmó la estructura deseada prevista. (Compuesto 6).

Calculado para $C_{22}H_{31}NO_3S$: C 67,83; H 8,02; N 3,60; S 8,23.

Hallado: C 67,73; H 8,07; N 3,49; S 8,29.

EJEMPLO 6

20. 2,6-di-tercibutil-4-(p-ciclohexilbencensulfonamido)fenol
a) Cloruro de p-ciclohexilbencensulfonilo

25. Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 4 a), cuando se sustituyó una cantidad equivalente de ciclohexilbenceno por n-dodecilbenceno se preparó el cloruro de p-ciclohexilbencensulfonilo. Después de la separación del disolvente solidificó el producto bruto con el enfriamiento y mostró un punto de fusión de 42-52°C. El análisis elemental y de CCD indicó que el producto bruto tenía la pureza adecuada para utilizarse

en la etapa siguiente de síntesis.

b) 2,6-di-tercibutil-4(p-ciclohexilbencensulfonamido)
fenol

5. Cuando utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 4b) se sustituyó una cantidad equivalente de cloruro de p-ciclohexilbencensulfonilo por cloruro de p-n-dodecilbencensulfonilo se obtuvo el producto deseado el cual, después de cristalización en isopropanol/agua, fundió a 155-157°C (Compuesto 7).

10. Calculado para $C_{26}H_{37}NO_3S$: C 70,39; H 8,41; N 3,16; S 7,23.
Hallado: C 70,21; H 8,43; N 3,06; S 7,14.

EJEMPLO 7

2,6-di-tercibutil-4(5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-sulfonamido)fenol

15. Cuando utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 4b) se sustituyó una cantidad equivalente de cloruro de 5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-sulfonilo, preparado con el procedimiento de Huntress y Autenrieth, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3446 (1941), por cloruro de p-n-dodecilbencensulfonilo, se obtuvo el producto deseado que, después de cristalización en isopropanol/agua fundió a 129-133°C (Compuesto 8).

20. Calculado para $C_{24}H_{33}NO_3S$: C 69,36; H 8,00; N 3,37; S 7,72.
Hallado: C 69,02; H 7,92; N 3,28; S 7,55.

25. EJEMPLO 8

2,6-di-tercibutil-4-(p-ciclododecilbencensulfonamido)fenol

a) Cloruro de p-ciclododecilbencensulfonilo

Quando siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 4a) se substituyó el n-dodecilbenceno por una

cantidad equivalente de ciclododecilbenceno se obtuvo el cloruro de p-ciclododecilbencensulfonilo en forma de un producto bruto de adecuada pureza para la siguiente etapa de síntesis.

5. b) 2,6-di-tercibutil-4(p-ciclododecilbencensulfonamido)
-fenol

Cuando utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 4 b) se sustituyó el cloruro de p-n-dodecilbencensulfonilo por una cantidad equivalente de cloruro de p-ciclododecilbencensulfonilo se obtuvo el producto deseado el cual, después de cristalización en isopropanol/agua y recristalización en heptano, fundió a 174-176°C (Compuesto 9).

10. Calculado para $C_{32}H_{49}NO_3S$: C 72,73; H 9,35; N 2,65; S 6,07.
Hallado: C 72,32; H 8,95; N 2,62; S 6,06.

EJEMPLO 9

Estabilización de polibutadieno

- Utilizando un Hasticorder Brabender que funciona a 50 rpm y a 110°C bajo atmósfera de nitrógeno, se incorporaron los estabilizadores de este invento a caucho polibutadiénico tal como se recibió ("Solprene" 201, Phillips Petroleum) con períodos de incorporación de 4 minutos. Luego se moldeó por compresión el material compuesto para obtener placas de 0,635 mm de espesor a 110°C durante 1 minuto a 70 kg/cm² y 4 minutos a 420 kg/cm² en una prensa hidráulica. Se colocaron sobre láminas de aluminio muestras de un tamaño de 6,3 cm x 3,15 cm y se envejecieron en horno a 100°C durante varios intervalos, en cuyo tiempo se tomaron las lecturas de color Garden.

Las determinaciones del contenido de gel se efectuaron, asimismo, preparando una solución al 0,5% en peso del caucho envejecido en tolueno. Después de filtrarse a través de un filtro de vidrio fritado se secaron dos porciones alicuotas de 10 cc del filtrado y se pesó el caucho residual. El porcentaje de gel en el caucho se calculó según la fórmula

$$\% \text{ de Gel} = \frac{100(W_i - 10W_f)}{W_i}$$

10. en donde W_i es el peso del caucho envejecido en 100 cc de tolueno, o sea 0,5 gramos, y W_f es el peso del caucho residual.

15. La efectividad de los estabilizadores antioxidantes puede apreciarse por el prolongado tiempo de envejecimiento en horno a 100°C que se requiere antes de que se observe algún gel en la muestra envejecida por horno, así como la prevención de formación de color indebida durante dicho envejecimiento.

Los resultados se exponen en la Tabla I.

20.

TABLA I

Envejecimiento en horno de polibutadieno a 100°C

0,125% en peso de estabilizador	Horas hasta la iniciación de gel	Color Gardner ⁺ después de horas de envejecimiento en horno a 100°C						
		0	40	80	120	160	200	240
25. Ninguno	2							
Solprene 201 ⁺⁺	5	0	9	10	10	11	11 ⁺	
Compuesto 1	193							
" 2	75	0	1	3	9	10	10	11
" 3	186	0	1	2	2	2	3	9

TABLA I (cont.)

0,125% en peso de estabilizador	Horas hasta la iniciación de gel	Color Gardner ⁺ después de horas de envejecimiento en horno a 100°C						
		0	40	80	120	160	200	240
Compuesto 4	20	0	9	10	11	11	11 ⁺	
5. " 5	155	0	1	2	2	3	9	11 ⁺
" 6	50	0	6	9	10	11	11 ⁺	
BHT (1 %)	10							
Polygard(1,25%)	10							

10. + - Números bajos de color Gardner significan reducida descoloración

++ - Se considera que el "Solprene" 201 contiene BHT al 0,75 % y "Polygard" al 0,5%.

- BHT es 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol

15. Polygard es tri(nonilfenil)fosfito

En el caucho polibutadiénico, así como en SBR, el inicio de la descomposición va acompañada de reticulación. Así pues, la medición del tiempo requerido para que se observe formación incipiente de gel es un método de evaluación rápido y seguro para medir la eficacia de los estabilizadores para estos polímeros.

20.

Las sulfonamidas de este invento son particularmente efectivas para proteger el polibutadieno contra la degradación oxidativa, según se desprende de una prolongada demora en la iniciación de formación de gel. Los compuestos de este invento que tienen hidrógeno libre en la sulfonamida nitrógeno son especialmente preferidos y efectivos.

25.

EJEMPLO 10

Estabilización de SBR termoplástico

- Utilizando un Plasticorder Brabender que funciona a 150°C bajo atmósfera de nitrógeno se incorporaron los estabilizadores de este invento a caucho de estireno/butadieno termoplástico(SBR) tal como se recibió (Kraton 1101, Shell) en períodos de incorporación de 3 minutos. Placas de 0,635 mm, obtenidas tal como se ha descrito en el ejemplo 9 y con un peso de 1 gramo, aproximadamente, cada una, se envejecieron en horno a 90°C, en un horno de corriente forzada. Se efectuaron periódicamente mediciones de gel insoluble en tolueno y mediciones de color Hunter(L-b). Los valores Hunter se obtuvieron utilizando un Medidor de diferencia de color Hunter Lab en la forma usual. Los valores L son la medición de blancura y los valores b los valores de amarillamiento. El valor más elevado de L-b constituye la muestra más blanca. El porcentaje de gel se calculó tal como se ha expuesto en el ejemplo 9. Los resultados se exponen en la Tabla II.

20.

TABLA II

Envejecimiento en horno de SBR termoplástico a 90°C

0,2% en peso de estabilizador	Horas hasta la iniciación de gel	Valores Hunter(L-b) después de horas de envejecimiento en horno				
		0	20	50	100	230
25. "Kraton" ⁺ 1101	2	82	66	53	47	40
Compuesto 1	140	80	78	71	60	46

+ - Se considera que el "Kraton" 1101 contiene BHT al 0,2%, 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol.

Las sulfonamidas de este invento son estabilizadores antioxidantes muy efectivos en la protección de caucho SBR termoplástico de la degradación oxidativa, según se desprende del prolongado tiempo antes de observarse alguna formación de gel en SBR envejecido por horno que contiene la presente sulfonamida.

5.

Las sulfonamidas de este invento también protegen el caucho SBR termoplástico de la descoloración en forma efectiva, según se desprende de los valores Hunter (L-b).

10.

EJEMPLO 11

Estabilización de poliisopreno

Utilizando un Plasticorder Brabender que funciona a 90°C bajo atmósfera de nitrógeno, se incorporaron los estabilizadores de este invento a caucho poliisoprenico tal como se recibió (Ameripol SN-600, B.F. Goodrich) en períodos de incorporación de 4 minutos. Placas de 0,635 mm., preparadas como en el ejemplo 9, se envejecieron en horno a 70° en un horno de corriente forzada. Mientras los cauchos de polibutadieno y SBR se reticulan y forman gel con el envejecimiento en horno, el caucho de poliisopreno sufre escisión de la cadena con el envejecimiento en horno volviéndose, por tanto, blando y pegajoso. Así pues, como criterio de inicio de la descomposición y eficacia de estos estabilizadores para prevenir dicha descomposición se tomó el tiempo en días requerido para que la muestra se volviera pegajosa (al tacto) y el color Gardner de la muestra. Los resultados se exponen en la Tabla III.

15.

20.

25.

TABLA III

Envejecimiento en horno de poliisopreno a 70°C

	0,1% en peso de estabilizador	Dias para exhibir pegajosidad	Color Gardner ⁺ después de días			
			0	6	20	31
5.	Ninguno	2	0	4	7	8
	Ameripol ⁺⁺ SN-600	3	0	0	7	8
	Compuesto 1	14	0	0	1	1
	BHT ⁺⁺ (1,5%)	3	0	0	7	8
10.						

+ - Números bajos de color Gardner significan reducida descoloración.

++ - Ameripol SN-600, tal como se recibe, contiene cierta cantidad de BHT, 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol.

15. Las sulfonamidas de este invento son muy efectivas para prevenir la descoloración y la degradación oxidativa del poliisopreno.

EJEMPLO 12

20. Se combina polietileno lineal sin estabilizar (HiFax 4401) en cloruro de metileno con 0,2% en peso del substrato de 2,6-di-terciamil-4-(N-n-butil-ciclohexan-sulfonamido)fenol y luego se seca en vacío. A continuación se extruye la resina a 232,2°C utilizando una extrusora de 1,905 cm. con una relación L/D de 24:1. La velocidad de flujo en fusión de una muestra de la resina se determina después de cada extrusión según la norma ASTM D-1238. El polietileno estabilizado con el compuesto anterior sufre menor alteración de la velocidad de flujo en fusión que el polietileno sin estabilizar.

25.

EJEMPLO 13

- A 50 g de resina poliacrética conteniendo 0,1 % de un ácido barredor, dicianidamida, se adiciona 0,2 % en peso de 2,6-di-tercibutil-4-bencensulfonamidofenol y se moltura durante 7 minutos a 200°C en un Plasticorder Brabender. A continuación se comprime la formulación molida para formar una lámina de 1,016 mm a 215°C y 24,5 kg/cm² durante 90 segundos y luego se enfría rápidamente en una prensa en frío a 24,5 kg/cm². Luego se remoldean las láminas estabilizadas durante 2 minutos a presión de contacto y durante 3 minutos a 21 kg/cm² y 215°C para obtener placas de 3,81 cm x 5,715 cm x 3,175 mm. Se envejecen las placas a 60°C en el horno y se determina periódicamente la pérdida de peso de la muestra hasta que se alcanza una pérdida de peso del 4%. La muestra estabilizada requiere mucho más tiempo para alcanzar esta pérdida del 4% que la muestra sin estabilizar.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 14

- Se combinan en seco doladuras de tereftalato de polietileno secadas a fondo y sin estabilizar con 1,0% en peso de 2,6-di-tercioctil-4-(bis-metansulfon)-amidofenol. Se hila por fusión un multifilamento de 60/10 denier a una temperatura de fusión de 290°C y se orienta en frío 3 a 1. Las fibras orientadas se devanan en madejas y se envejecen en horno a 140°C. El material estabilizado exhibe mayor retención de resistencia a la tracción al cabo de 24 horas que el material sin estabilizar.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 15

Se prepara un aceite lubricante de alta tempera-

tura estabilizado incorporando 0,05% en peso de 2,6-di-
-terciocetil-4-(bis-n-dodecansulfon)amidofenol al lubrican-
te que comprende adipato diisoamílico. La composición es-
tabilizada se compara con el lubricante sin estabilizar
5. calentándola a 175°C en presencia de aire y catalizadores
metálicos según el método de prueba descrito en la Norma
Militar Mil-I-7808c. Al cabo de 72 horas el producto que
no contiene estabilizador posee más impurezas y una mayor
viscosidad que el lubricante estabilizado.

10.

EJEMPLO 16

Se combinó a fondo polipropileno sin estabilizar
en polvo (Hercules Profax 6501) con 0,5% en peso del com-
puesto 1. Luego se laminaron los materiales combinados en
una laminadora de dos rodillos a 182°C durante 10 minutos
15. después de cuyo tiempo se laminó el polipropileno estabi-
lizado con la laminadora y se dejó enfriar.

Las hojas de polipropileno laminado se cortaron
en trozos y se comprimieron durante 7 minutos en una pren-
sa hidráulica a 218°C y presión de 19,25 kg/cm². Se proba-
ron las placas resultantes de 0,635 mm de espesor con res-
pecto a la resistencia al envejecimiento acelerado en un
20. horno de corriente forzada a 150°C. Cuando las placas mos-
traron las primeras señales de descomposición (por ejemplo,
agrietamiento o bordes pardos) se consideraron en fallo.

25.

Sin ningún estabilizador las placas de polipro-
pileno fallaron al cabo de 3 horas de envejecimiento en
horno a 150°C. Con el 0,5% en peso del compuesto 1, las
placas no fallaron hasta después de 23 horas de envejeci-
miento en horno a 150°C.

EJEMPLO 17

En una mezcladora Kitchen Aid se dispusieron pellas (500 g) de nylon-6,6- sin estabilizar (Zytel 101, DuPont). Se adicionó lentamente, con mezclado, una solución de 0,5% (basado en el peso de nylon) de 2,6-di-tercioctil-4-(p-toluensulfonamido)fenol en 20 cc de cloruro de metileno. Se disolvió hipofosfito sódico (0,5 gm 0,1%) en 20 cc de agua y se adicionó lentamente, con mezclado, a las pellas de nylon, después de haberse adicionado la solución antioxidante y evaporarse la mayor parte del cloruro de metileno. Las pellas estabilizadas se secaron a 80°C a << 1 mm de Hg durante 4 horas.

Se extruyó la formulación de poliamida a 315,6°C a través de una matriz de 0,635 cm para formar un macarrón que se enfrió con agua y se cortó en pellas. Se utilizó una extrusora Brabender de 1,905 cm, equipada con un tornillo de nylon. Las pellas se secaron a 80°C a < 1 mm durante 4 horas.

Las pellas secas se moldean por compresión para formar película de 0,127 mm de espesor, comprimiéndolas a 290°C durante 4 minutos a 57,75 kg/cm². Las películas se envejecieron en horno a 150°C en un horno de corriente forzada y se extrajeron periódicamente las muestras. La viscosidad específica de las muestras se determina utilizando una solución de ácido fórmico al 1% a 25°C. La muestra estabilizada con el estabilizador antes expuesto requirió un tiempo de envejecimiento más prolongado para reducir su viscosidad en la mitad que la muestra sin estabilizar.

EJEMPLO 18

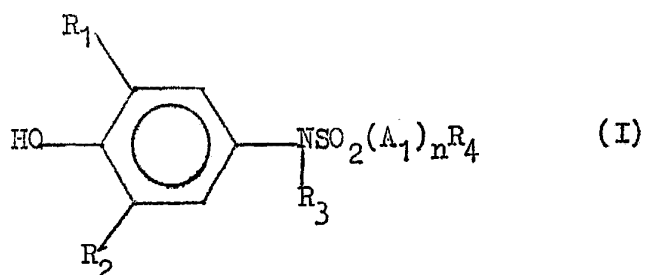
- Se mezcló en seco resina de poliestireno de elevado impacto sin estabilizar con 0,01 % en peso de la resina de 2,6-di-tercibutil-4-ciclododecansulfonamidofenol.
5. Luego se extrusionó la resina en una extrusora de 2,54 cm. 24/l=L/D, temperatura de fusión 260°C, y se comprimió durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y una presión de 140 kg/cm² para obtener una lámina de espesor uniforme de 2,54 mm. Luego se cortaron las láminas en placas de
10. 5,08 cm x 5,08 cm. Luego se envejecieron en horno las placas a 80°C y se efectuaron periódicamente mediciones de color utilizando un Medidor de Diferencia de Color Hunter Modelo D25. Las muestras de poliestireno estabilizadas con el estabilizador anterior exhibieron la indeseable
15. descoloración amarilla sustancialmente más tarde que en las muestras sin estabilizar.

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente norteamericana núm. 572,774 de 29 de abril de 1975.
- 20.

1.- Procedimiento para la preparación de sulfonamidas para-substituídas de fenoles interrumpidos, de la fórmula general I

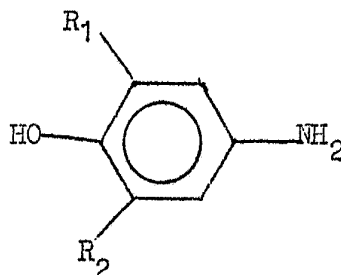
25.



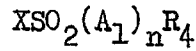
en la que

- R_1 y R_2 significan en cada caso un grupo butílico terciario,
- R_3 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o el grupo $-\text{SO}_2(\text{A}_2)_n\text{R}_5$,
5. R_4 y R_5 significan en cada caso, independientemente uno de otro, un grupo alquílico de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo cicloalquílico de 5 a 12 átomos de carbono; o bien, cuando n es igual a 1,
10. R_4 y R_5 pueden ser en cada caso, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno;
- A_1 y A_2 significan en cada caso, independientemente uno de otro, un grupo de fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-(5,6,7,8-tetrahidro)-naftilo, 2-(5,6,7,8-tetrahidro)-naftilo ó p-fenileno y
15. n representa los números 0 ó 1,
20. caracterizado por hacerse reaccionar un aminofenol de la fórmula

25.



con un haluro de sulfonilo de la fórmula

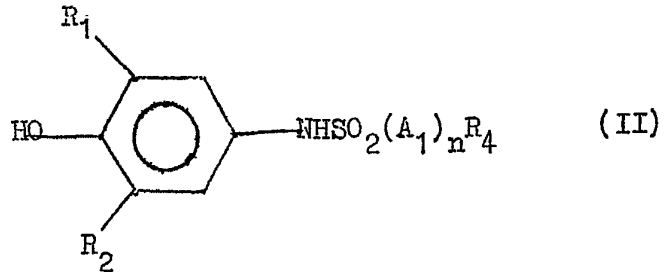


en la que

X significa halógeno,

5. en presencia de un aceptor de ácido; y, en el caso de que R_3 signifique un grupo alquílico o el grupo $-SO_2(A_2)_nR_5$, dejarse reaccionar ulteriormente la sulfonamida respectiva de la fórmula II

10.



15.

con R_3X o $XSO_2(A_2)_nR_5$ en presencia de una base.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado en que en la fórmula I los símbolos R_1 y R_2 designan en cada caso un grupo butílico terciario, R_3 designa un átomo de hidrógeno, un grupo metílico o el

20.

grupo $-SO_2(A_2)_nR_5$, R_4 y R_5 designan en cada caso, independientemente uno de otro, un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo cicloalquílico de 6 a 12

25.

átomos de carbono o, cuando n es igual a 1, R_4 y R_5 pueden ser en cada caso, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno; A_1 y A_2 designan en cada caso, independientemente uno de otro, un grupo de fenilo, 2-(5,6,7,8-tetrahidro)-naftilo o p-fenileno y n designa los números 1 ó 2.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,

- caracterizado en que en la fórmula I los símbolos R_1 y R_2 designan en cada caso un grupo butílico terciario, R_3 designa un átomo de hidrógeno, R_4 y R_5 , independientemente uno de otro, designan, cuando n es igual a 0, un grupo de metilo o de n -octilo y, cuando n es igual a 1, un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo, de n -octilo, de n -dodecilo, de ciclohexilo o de ciclododecilo, A_1 y A_2 designan en cada caso un grupo de p -fenileno y n designa los números 0 ó 1.
- 5.
10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la fórmula I los símbolos R_1 y R_2 designan en cada caso un grupo butílico terciario, R_3 designa un átomo de hidrógeno, R_4 y R_5 designan en cada caso, independientemente uno de otro, un grupo de metilo o de n -octilo y n designa el número 0.
- 15.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en la fórmula I los símbolos R_1 y R_2 designan en cada caso un grupo de butilo terciario, R_3 designa un átomo de hidrógeno, R_4 y R_5 designan en cada caso, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo, n -octilo, n -dodecilo, ciclohexilo o ciclododecilo, A_1 y A_2 designan en cada caso un grupo de p -fenileno y n designa el número 1.
- 25.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como aceptor de ácido el hidróxido sódico.
- 7.- Procedimiento para la preparación de sulfonamidas para-substituidas de fenoles interrumpidos. Según se describe y reivindica en la presente

memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 Abril 1976

p.a.

JAIIME ISEBN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORAS

MLA.