

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO 453088	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 6 NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
14432/75	7 Noviembre 1975	Suiza
14433/75	7 Noviembre 1975	Suiza
4146/76	2 Abril 1976	Suiza
4147/76	2 Abril 1976	Suiza
11214/76	3 Septiembre 1976	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DEL ACIDO
HIDROXIBENCILMALONICO"

(71) SOLICITANTE (ES)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Michael Rasberger

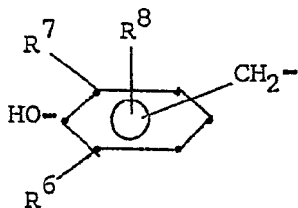
(73) TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

(74) REPRESENTANTE

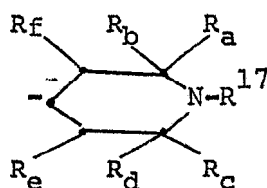
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

- (además de ser
- R_e y R_f cambiables entre sí),
- X denota oxígeno o -NR-,
- R significa hidrógeno, alquilo de 1 a 18 átomos
5. de carbono, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, alquino de 3 ó 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, arilo de 6 a 10 átomos de carbono o aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono,
10. R^1 significa hidrógeno, -O-, -OH, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alqueno de 3 ó 4 átomos de carbono, propargilo, bencilo o un grupo de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR}^5)-\text{R}^4$ en que R^4 expresa hidrógeno, metilo o fenilo y R^5
15. expresa hidrógeno o un grupo A-CO-; o bien R^1 significa un grupo A-CO- y en ambos casos A expresa alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alqueno de 2 ó 3 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, bencilo, un grupo de fenilo o
20. feniletilo substituído por dos grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de carbono cada uno y por un grupo hidroxílico, alquilamino de 1 a 12 átomos de carbono, dialquilamino de 2 a 16 átomos de carbono, anilino, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, benciloxilo o fenoxilo,
25. R^2 representa un grupo hidroxibencílico de la fórmula II



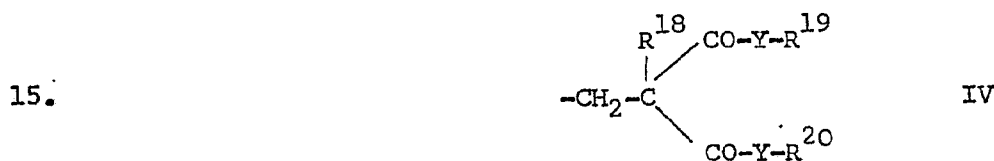
II

5. en la que R⁶ y R⁷, independientemente uno de otro, significan cada uno un grupo alquílico de 1 a 9 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono o cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono y R⁸ significa hidrógeno o metilo; y
10. R³, en el caso de ser n = 1, significa alquilo de 1 a 20 átomos de carbono o alquilo de 1 a 10 átomos de carbono substituído por uno o más de los grupos -OR⁹, -SR¹⁰, -CO-R¹¹, -CN, -C(O)-YR¹², -O-C(O)R¹³ y -P(O)(OR¹⁴)₂, en los cuales
15. R⁹ representa fenilo o alquilfenilo de 6 a 10 átomos de carbono, bencilo o ciclohexilo, R¹⁰ representa fenilo o alquilfenilo de 6 a 10 átomos de carbono,
20. R¹¹ representa alquilo de 1 a 12 átomos de carbono,
- Y representa oxígeno o -NR-,
- R tiene el mismo significado que antes,
25. R¹² representa alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono o un grupo de la fórmula III



5. en la que R^{17} tiene uno de los significados indicados para R^1 ,
10. R^{13} representa alquilo de 1 a 17 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono o fenilo y respectivamente fenilalquilo de 7 a 9 átomos de carbono en que el radical fenílico puede estar substituído por alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y/o por hidroxilo,
15. R^{14} representa alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, alilo o fenilo y
- X tiene el mismo significado que se le ha atribuído antes, y
20. R^3 designa además un grupo alquílico de 2 a 22 átomos de carbono, interrumpido por -O-, -S-, -SO- o -SO₂-, alqueno de 3 a 18 átomos de carbono, alquino de 3 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, alquil-cicloalquilo de 6 a 18 átomos de carbono, cicloalquil-alquilo de 6 a 14 átomos de carbono,
25. aralquilo o alquil-aralquilo de 7 a 19 átomos de carbono, fenilo o un grupo -OR¹⁵ en el que R^{15} puede ser alquilo de 1 a 18 átomos de car-

5. bono, alqueniilo de 3 ó 4 átomos de carbono, alquinilo de 3 ó 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono o aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono; o bien R^3 designa un grupo $-O-C(O)R^{16}$ o $-NH-C(O)R^{16}$ en el que R^{16} puede ser alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alqueniilo de 2 ó 3 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, bencilo o un grupo de fenilo o feniletilo substituído
10. por dos grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de carbono cada uno y por un grupo hidroxílico; o bien R^3 es un grupo de la fórmula III o de la fórmula IV



- donde
20. R^{18} designa alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, alilo, bencilo, fenilo, ciclohexilo, alcóxialquilo de 3 a 8 átomos de carbono o un grupo $-O-C(O)R^{16}$ o $-NH-C(O)R^{16}$ definido como antes o tiene uno de los significados que se han indicado para R^2 y R^{19} y R^{20}
25. designan, independientemente uno de otro, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un radical de la fórmula III; mientras que, en el caso de ser $n = 2$,

5. R^3 significa un enlace directo, alquileno de 1 a 20 átomos de carbono, alquileno de 2 a 20 átomos de carbono interrumpido por uno o dos de los miembros -O-, -S-, -SO-, -SO₂- o -CO-O-, aren-bis-alquileno de 8 a 14 átomos de carbono, alquenileno de 4 a 8 átomos de carbono o alquinileno de 4 a 8 átomos de carbono.

10. R_a , R_b y R_d pueden ser grupos alquílicos de 1 a 6 átomos de carbono lineales o ramificados, como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, isopentilo o n-hexilo.

15. R_c puede ser un grupo alquílico de 1 a 9 átomos de carbono lineal o ramificado, como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, isopentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o isononilo.

20. R_e y R_f pueden ser grupos alquílicos de 5 átomos de carbono a lo sumo, en cuyo caso R_e contiene de preferencia un átomo menos de carbono que R_b y la posición de R_e y R_f es intercambiable. R_e y R_f pueden significar también alquenilo o alquinilo; por ejemplo, alilo, metalilo, 2-butenilo o propargilo, pero en particular alilo. R_e y R_f pueden significar también aralquilo; por ejemplo, bencilo, feniletilo o metilbencilo, pero de preferencia bencilo.

25.

Preferentemente, R_a , R_b , R_c y R_d son metilo y R_e y R_f son hidrógeno.

R^1 , R^{16} y A en el significado de grupo alquí-
lico de 1 a 12 átomos de carbono pueden ser un grupo al-
quílico primario, como, por ejemplo, un grupo de metilo,
etilo, n-propilo, n-butilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo
5. o n-dodecilo.

R y R^{15} en el significado de alquilo de 18
átomos de carbono a lo sumo pueden ser además, por ejem-
plo, tridecilo, hexadecilo u octadecilo.

10. R, R^1 , R^{15} , R^{16} y A en el significado de
grupo alquénílico pueden ser, por ejemplo, un grupo de
alilo, metililo o butenilo.

R y R^{15} en el significado de alquinilo de
1 a 4 átomos de carbono pueden ser, por ejemplo, propar-
gilo o metilpropargilo.

15. R y R^{15} en el significado de cicloalquilo de
5 a 12 átomos de carbono pueden ser, por ejemplo, ciclo-
pentilo, ciclohexilo, ciclooctilo o ciclododecilo.

R en el significado de arilo puede ser, por
ejemplo, fenilo, toliilo o naftilo.

20. R y R^{15} en el significado de aralquilo pueden
ser, por ejemplo, bencilo, feniletilo o fenilpropilo.

25. Cuando R^1 y/o R^5 denotan un grupo A-CO, éste
puede ser, según el significado de A, un radical de ácido
carboxílico (como, por ejemplo, acetilo, propionilo, buti-
rilo, capronilo, capriloílo, lauroílo, acrilóilo, croto-
noílo, fenilacetilo, β -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-
-propionilo o benzoílo) o un radical carbamoílico (como,

- por ejemplo, metilcarbamoilo, butilcarbamoilo, dodecilcarbamoilo, dietilcarbamoilo, dihexilcarbamoilo, dioctilcarbamoilo o fenilcarbamoilo) o un radical de éster carboxílico (como, por ejemplo, etoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, 2-etilhexiloxicarbonilo, dodeciloxicarbonilo, benciloxicarbonilo o fenoxicarbonilo.
- 5.

- R^2 puede ser conformemente a su definición por la fórmula II un grupo de para- o meta-hidroxibencilo. Los substituyentes R^6 y R^7 que se hallan en el radical bencílico pueden ser grupos alquílicos, ramificados o no, de 1 a 9 átomos de C; por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, butilo terciario, n-hexilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo o nonilo terciario. Cuando R^6 o R^7 significan cicloalquilo, éste puede ser, por ejemplo, ciclopentilo, metilciclopentilo, ciclohexilo o metilciclohexilo. Cuando R^6 o R^7 significan aralquilo, éste puede ser, por ejemplo, bencilo o α,α -dimetilbencilo. De preferencia R^6 y R^7 son grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de C, en particular metilo o butilo terciario.
- 10.
- 15.

20. Según el valor de n , R^3 puede ser un radical orgánico monovalente o divalente. En el significado de alquilo de 1 a 20 átomos de C, R^3 puede denotar, por ejemplo, uno de los grupos alquílicos indicados antes para R^1 , y además puede denotar alquilo ramificado (como isopropilo, isopentilo, 2-etilbutilo, 2-etilhexilo o en particular isononilo) o también radicales alquílicos más altos (como, por ejemplo, n-hexadecilo, n-octadecilo o n-eicosilo).
- 25.

- En el significado de grupo alquílico sustituido o interrumpido R^3 puede significar uno de los radicales siguientes, por ejemplo: 2-fenoxietilo, 2-benciloxietilo, 2-p-toliloxipropilo, ciclohexiloximetilo,
5. 2,3-di-(fenoxi)-propilo, 2-feniltioetilo, 2-(4-tercibutilfeniltio)-etilo, 2-acetiletilo, 2-isobutiriletilo, 2-(dodecilcarbonil)-etilo, 2-cianoetilo, cianometilo, 3-cianopropilo, metoxicarbonilmetilo, dodeciloxicarbonilmetilo, 2-etoxicarboniletilo, 1,2-di-(metoxicarbonil)-etilo,
10. 2,3-di-(etoxicarbonil)-propilo, 2-(butilaminocarbonil)-etilo, 2-(ciclohexiloxicarbonil)-etilo, 2-tercibutiloxicarbonil)-etilo, 2-(octadeciloxicarbonil)-propilo, 4-(propoxicarbonil)-butilo, 2-acetoxietilo, 1,2-diacetoxi-etilo, 2-(iso-octanoiloxi)-propilo, 2-(octadecanoiloxi)-etilo,
15. 2-(ciclopentilcarboniloxi)-etilo, 3-benzoiloxipropilo, 2-(p-tercibutilbenzoiloxi)-etilo, 2-saliciloiloxi-etilo, 2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoiloxi)-etilo, 2-fenil-acetiloetilo, 2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilpropioniloxi)-propilo, dietilfosfonometilo, 2-dimetilfosfono-
20. -etilo, 2-(dioctilfosfono)-etilo, difenilfosfonometilo, 3-(dialilfosfono)-propilo, metoximetilo, 2-butoxietilo, 2-octadeciloxietilo, isopropoximetilo, 3-butiltio-propilo, 2-dodeciltioetilo, 2-(isohexilsulfinil)-etilo, 2-octadecil-sulfonil-etilo, 2-etilsulfonilpropilo, 2-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-iloxicarbonil)-etilo, 2-(1,2,2,6,6-penta-
25. metilpiperidin-4-ilaminocarbonil)-etilo, 2-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-iloxicarbonil)-2-(metoxicarbonil)-hexilo o 2,2-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilaminocarbonil)-hexilo.

R^3 en el significado de grupo alquénfílico o alquinílico puede ser, por ejemplo, alilo, metalilo, 2-buten-1-ilo, 3-hexen-1-ilo, undecenilo, olefílo, propargilo o 2-heptin-1-ilo.

5. Ejemplos de R^3 como cicloalquilo, alquil-cicloalquilo o respectivamente cicloalquil-alquilo son los radicales ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclo-dodecilo, metilciclopentilo, dimetilciclohexilo, propil-ciclooctilo, hexilciclododecilo, ciclohexilmetilo, 3-ciclooctilpropilo o decahidronaftil- α -metilo.
- 10.

Ejemplos de R^3 como aralquilo o respectivamente alquil-aralquilo son los grupos bencilo, 2-feniletilo, 2-fenilpropilo, β -naftilmetilo, 4-metilbencilo, 4-tercibutil-bencilo o 4-metilnaftil-1-metilo.

15. R^3 en el significado de grupo $-O-CO-R^{16}$ o $-NH-CO-R^{16}$ puede ser, por ejemplo, acetoxilo, propionoxilo, butiroxilo, octanoiloxilo, dodecanoiloxilo, acriloxilo, crotonoxilo, benzoiloxilo, fenilacetoxilo, 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoiloxilo, acetamino, butirilamino, decanoilamino, acroilamino, benzoilamino o ciclohexilcarbonilamino.
- 20.

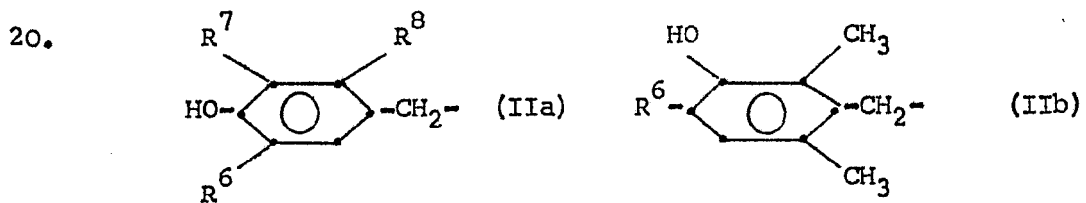
- Cuando \underline{n} es 2, R^3 constituye un enlace directo o un radical orgánico divalente. Este puede ser alquilenos (como, por ejemplo, metileno, etileno o polimetileno de 20 átomos de C a lo sumo) o el radical alquilénico está interrumpido por uno o dos heteroeslabones, como, por ejemplo, los radicales divalentes $-CH_2O-CH_2-$, $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-$,
- 25.

- $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2-$,
5. $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}(\text{CH}_2)_4-\text{OOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$. Puede ser además aren-bis-al-
quileno, como, por ejemplo, p-xilileno, bencen-1,3-bis-
-(etileno), difenil-4,4'-bis-(metileno) o naftalin-1,4-bis-
-(metileno). Por último, puede ser alquenileno o alquini-
10. leno de 4 a 8 átomos de C, como, por ejemplo, 2-buteni-
leno-1,4, 2-butinileno-1,4 o 2,4-hexadiinileno-1,6.

- Los compuestos de la fórmula I imparten a las
materias sintéticas extraordinaria protección tanto contra
el envejecimiento termooxidativo como contra el envejeci-
15. miento inducido por la luz. Se sabe que las materias sin-
téticas pueden ser estabilizadas por adición de antioxi-
dantes o de agentes antiactínicos o una mezcla de unos
y otros, con lo cual se prolonga considerablemente su
duración de uso. Asimismo se han dado ya a conocer hoy en
20. día estabilizadores que tienen al mismo tiempo acción
antioxidante y antiactínica. Así, en la DT-OS 2.456.864 se
han descrito ya ésteres 4-piperidinólicos de ácidos
mono- y di-(hidroxibencil)-malónicos que tienen acción
estabilizante más intensa que una mezcla correspondiente
25. de un hidroxibencilmalonato conocido como antioxidante y
un derivado de 4-piperidinol conocido como antiactínico.

- Ahora bien, si en los compuestos de la DT-OS 2.456.864 se reemplaza un radical hidroxibencílico o respectivamente un átomo de hidrógeno por un grupo alquílico u otro grupo conocido como ineficaz (como los que se han definido antes para R^3), se advierte sorprendentemente un aumento de la actividad antioxidativa y de la actividad antiactínica. Compuestos individuales de la fórmula I superan en determinadas materias sintéticas a todos los estabilizadores conocidos hasta hoy día en eficacia, por lo cual el invento tiene considerable importancia para la tecnología de las materias sintéticas.
- 5.
- 10.

- Se prefieren los compuestos de la fórmula I en los que R_a hasta R_d son metilo y R_e y R_f son hidrógeno o en los que R_a y R_c son etilo, R_b , R_d y R_e son metilo y R_f es hidrógeno. Se prefieren además los compuestos de la fórmula I en los que X es oxígeno o NH, R^1 es hidrógeno, $-O^*$, $-OH$, alquilo de 1 a 4 átomos de C, alilo, propargilo, acetilo, acrilóilo o crotonóilo, R^2 es un grupo hidroxibencílico de la fórmula IIa o IIb
- 15.

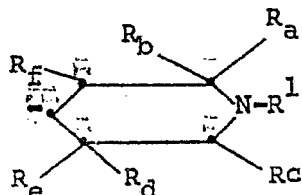


donde

- 25.
- R^6 y R^7 significan, independientemente uno de otro, alquilo de 1 a 4 átomos de C y
- R^8 significa hidrógeno o metilo,

y R^3 , cuando $n = 1$, es alquilo de 1 a 18 átomos de C, alquilo de 1 a 4 átomos de C sustituido por uno o dos grupos $-CN$, $-C(O)-XR^{12}$, $-O-C(O)R^{13}$ o $P(O)(OR^{14})_2$ (donde R^{12} puede ser alquilo de 1 a 4 átomos de C o un grupo de la fórmula III

5.



IIIb

10.

R^{13} puede ser alquilo de 1 a 17 átomos de C, ciclohexilo, fenilo o bencilo y R^{14} puede ser alquilo de 1 a 4 átomos de C o alilo), alquilo de 2 a 18 átomos de C interrumpido por $-O-$ o $-S-$, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de C, alquil-

15.

cicloalquilo de 6 a 18 átomos de C, alqueno de 3 a 6 átomos de C, alquino de 3 a 6 átomos de C, fenilo o aralquilo de 7 a 15 átomos de C o un grupo $-OR^{15}$ (donde R^{15} significa alquilo de 1 a 12 átomos de C, alilo, propargilo o bencilo) o un grupo $-O-COR^{16}$ o $-NH-COR^{16}$ (donde R^{16} significa alquilo de 1 a 12 átomos de C, fenilo,

20.

3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo o 2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etilo) o un grupo de la fórmula III; o bien, cuando $n = 2$, significa un enlace directo, alquilenilo de 1 a 12 átomos de C, que puede estar interrumpido por uno o dos de los grupos $-O-$, $-S-$ o $-CO-O-$, aren-bis-alquilenilo de 8 a 14 átomos de C o alquilenilo de 4 a 8 átomos de C.

25.

Se prefieren especialmente los compuestos de la fórmula I en los que n es 1 ó 2, R_a , R_b , R_c y R_d son metilo y R_e y R_f son hidrógeno, mientras que

X es oxígeno,

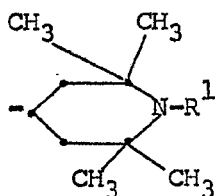
5. R^1 es hidrógeno, -O-, alquilo de 1 a 4 átomos de C, alilo o acetilo,

R^2 es un grupo hidroxibencílico de la fórmula IIa o IIb en que R^6 significa butilo terciario, R^7 significa metilo o butilo terciario y R^8 significa hidrógeno o metilo, y

10.

R^3 significa alquilo de 1 a 18 átomos de C que está substituído por uno o dos grupos $-C(O)-OR^{12}$, donde R^{12} significa alquilo de 1 a 4 átomos de C o un grupo de la fórmula IIIa

15.



IIIa

o bien por un grupo $-P(O)(OR^{14})_2$, donde R^{14} significa alquilo de 1 a 4 átomos de C; o bien R^3 significa alilo,

20.

propargilo, bencilo, fenilo, alquilenos de 1 a 8 átomos de C o xilileno.

El invento aquí expuesto comprende también las sales de compuestos de la fórmula I que se originan por adición de ácidos en cantidades equivalentes como

25.

máximo a los grupos piperidínicos. Tales ácidos pueden ser ácidos inorgánicos (como, por ejemplo, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido fosfórico), ácidos

- carboxílicos orgánicos (como el ácido fórmico, el acético, el oxálico, el maleico, el bencénico o el salicílico), ácidos sulfónicos orgánicos (como el ácido metan- o p-toluen-sulfónico) o ácidos fosforosos orgánicos (como el ácido difenilfosfórico, el metanfosfónico o el difenilfosfínico).
- 5.

Ejemplos de compuestos de la fórmula I son:

- el éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
10. el éster bis-(1-alil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido alil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
15. el éster bis-(1-hidroxil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido etil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido propargil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
20. el éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido β -metoxietil-(3-metil-5- α , α -dimetilbencil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(1-acril-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido dodecil-(2,6-dimetil-4-tercibutil-3-hidroxibencil)-malónico,
25. el éster bis-(1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido feniltiometil-(3-tercibutil-5-terciamil-4-hidroxibencil)-malónico,

- el éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido dodeciltioetil-(3-metil-5-ciclohexil-4-hidroxibencil)-malónico,
5. el éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido dodecilsulfonietil-(3-metil-5-ciclohexil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido metiloxicarbonilmetil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
10. el éster bis-(1-crotonil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido γ -octiloxipropil-(3-metil-5-diterciocetil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(1-formil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido β -butilcarboniletal-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
15. el éster bis-(1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido fenilsulfinilmetil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(1-propil-2,2,6,6-tetrametil-5-piperidinílico) del ácido β -(octiloxicarbonil)-etil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
20. el éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinoxicarbonilmetil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
25. el éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido bencil-(3-metil-5-di-terciocetil-4-hidroxibencil)-malónico,

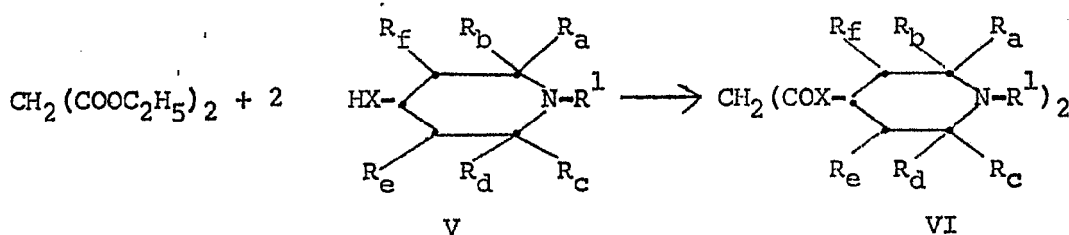
- el éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido ciclohexil-(2,3-dimetil-5-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
5. el éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido β -cianoetil-(3-isopropil-5-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
10. el éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido β -dietilfosfonoetil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido β -difenilfosfonoetil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
15. el 1,4-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2,3,3-tetra-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiniloxicarbonil)-butano,
- la 4,4'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-3,3,3',3'-tetra-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxicarbonil)-dibutilsulfona,
20. el éter 4,4'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-3,3,3',3'-tetra-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxicarbonil)-dibutílico,
- el 3,3'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2,2',2'-tetra-(1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxicarbonil)-p-dipropilbenceno,
- 25.

- el 1,8-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2',7',7'-
-tetra-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiniloxicarbonil)-
-oct-4-eno,
5. el etilen-di- $\sqrt{\delta}$ -3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil- γ,γ -bis-
-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxicarbonil)-valeria-
nato $\sqrt{\gamma}$
- el 1,16-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2,15,15-
-tetrakis-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxi-
carbonil)-hexadecano,
10. la 1,8-bis-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2,7,7-
-tetrakis-(1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-
oxicarbonil)-oct-4-ina,
- el éster bis-(2,6-dietil-2,5,6-trimetil-4-piperidinílico)
del ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-ma-
lónico,
15. el éster bis-(2,6-dietil-2,5,6-trimetil-4-piperidinílico)
del ácido alil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-ma-
lónico,
- el éster bis-(2,6-dietil-1,2,5,6-tetrametil-4-piperidiní-
lico) del ácido propargil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
bencil)-malónico,
20. el éster bis-(1-acril-2,6-dietil-2,5,6-trimetil-4-piperidi-
nílico) del ácido dodecil-(2,6-dimetil-4-tercibutil-3-
-hidroxibencil)-malónico,
25. el éster bis-(2,6-dietil-1,2,5,6-tetrametil-4-piperidiní-
lico) del ácido dodecilsulfoniletil-(3-metil-5-ciclo-
hexil-4-hidroxibencil)-malónico,

- el éster bis-(1-oxil-2,6-dietil-2,5,6-trimetil-4-piperidinílico) del ácido metiloxycarbonilmetil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
5. el éster bis-(1,2,6-tripropil-2,6-dimetil-5-etil-4-piperidinílico) del ácido β -(octiloxycarbonil)-etil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico
- el éster bis-(2,6-dietil-2,5,6-trimetil-4-piperidinílico) del ácido bencil-(3-metil-5-di-tercioctil-4-hidroxibencil)-malónico,
10. el éster bis-(2,6-dietil-1,2,5,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido ciclohexil-(2,3-dimetil-5-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(2,6-dietil-1,2,5,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
15. el éster bis-(2,5,6,6-tetrametil-2-etil-4-piperidinílico) del ácido β -cianoetil-(3-isopropil-5-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico,
- el éster bis-(2,6-dietil-2,5,6-trimetil-4-piperidinílico) del ácido β -dietilfosfonoetil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico y
20. el 1,4-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2,3,3-tetra-(2,5,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidiniloxycarbonil)-butano.

La síntesis de los compuestos de la fórmula I puede efectuarse por diversos métodos, constituidos por varios pasos individuales en diverso orden de sucesión.

- Los pasos o etapas individuales consisten en reacciones que son conocidas, sobre todo las que son familiares por la química de los derivados de ácido malónico. La síntesis puede iniciarse convirtiendo un éster alquílico inferior de ácido malónico (como, por ejemplo, el malonato de dietilo), por reacción con un 4-piperidinol o una 4-aminopiperidina de la fórmula V, en el derivado respectivo de ácido bis-piperidinil-malónico VI



15. Aquí puede ser R^1 ya el sustituyente deseado en el compuesto de la fórmula I, o bien se emplea el derivado de piperidina insustituído en el nitrógeno (V , $\text{R}^1 = \text{H}$) y se introduce el sustituyente R^1 después de la reacción anterior o en una etapa posterior del proceso sintético.
20. La introducción de R^1 puede efectuarse por los métodos usuales para la N-alquilación o N-acilación; por ejemplo, mediante reacción con haluros de alquilo, con haluros de alquenoilo, con cloruro de propargilo, con cloruro de bencilo o con cloruros de ácido carboxílico,

- de preferencia en presencia de cantidades molares de una base. Los radicales hidroxialquílicos se introducen por reacción con epóxidos (por ejemplo, con óxido de etileno u óxido de propileno) y pueden convertirse en los grupos
5. N-aciloxialquílicos respectivos por reacción con cloruros o anhídridos de ácido carboxílico. Cuando R^1 es $-O^{\cdot}$, tales N-oxilos pueden prepararse a partir de los compuestos NH por oxidación con perácidos o con peróxido de hidrógeno. Mediante reducción de tales N-oxilos (por ejemplo, por
10. hidrogenación catalítica) pueden prepararse los compuestos con $R^1 = OH$.

- Como paso siguiente puede introducirse en los compuestos de la fórmula VI, o bien primeramente el sustituyente R^2 y a continuación el R^3 , o bien, de preferencia, primeramente el sustituyente R^3 y luego el R^2 .
- 15.

- La introducción del grupo hidroxibencílico R^2 puede efectuarse por reacción con un hidroxibencilditiocarbamato de la fórmula $R^2-S-CS-N(R^{21})_2$, en la que R^{21} significa un grupo alquílico de 1 a 5 átomos de C o bien
20. ambos grupos R^{21} junto con el nitrógeno constituyen un anillo morfolínico, pirrolidínico o piperidínico. Tales ditiocarbamatos son asequibles por reacción de un fenol con formaldehído, sulfuro de carbono y una amina secundaria.

25. La reacción de los ditiocarbamatos con los compuestos de la fórmula VI se realiza en la proporción molar de 1:1, en presencia de reactivos básicos, como

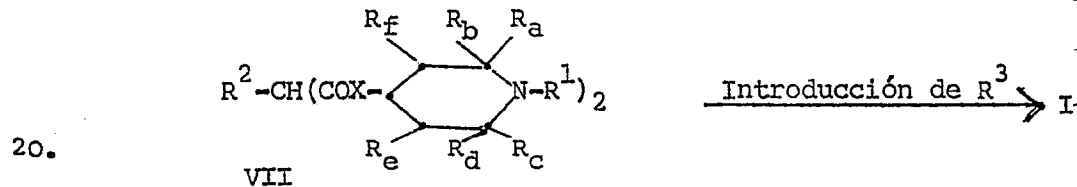
- hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos, hidruros alcalinos o alcalinotérreos o amidas alcalinas. Estas bases se emplean de preferencia en cantidades molares, o sea que por mol de ditiocarbamato se añade un equivalente de la base. La reacción puede desarrollarse en solución, por ejemplo en alcoholes, éteres o hidrocarburos. También son aptos los disolventes apróticos polares, como la dimetilformamida o el sulfóxido de dimetilo. De preferencia se actúa en solución alcohólica con empleo de hidróxido alcalino como base.
- 5.
- 10.

- Otro método adecuado para la introducción del grupo hidroxibencílico R^2 en los compuestos VI consiste en hacerlos reaccionar con hidroxibencilaminas $R^2-N(R^{21})_2$. Tales aminas son sintetizables por reacción de fenoles con formaldehído y una amina secundaria, en una reacción llamada "de Mannich". Su reacción con los compuestos VI se acelera igualmente con catalizadores básicos, de preferencia con amidas alcalinas o alcoholatos alcalinos. También son aptos como catalizadores los metales alcalinos.
- 15.
- 20.
- Sin embargo, a diferencia del procedimiento con el ditiocarbamato, bastan cantidades catalíticas, alrededor de 0,1 a 5 moles %, del catalizador básico.

- En lugar de las aminas terciarias (bases de Mannich) pueden emplearse también sus productos de cuaternización. En calidad de disolventes pueden emplearse los de las clases indicadas antes, pero también puede actuarse sin disolvente.
- 25.

- Cuando X es oxígeno, el radical R^2 puede ser introducido también en el estero de una síntesis de éster malónico convirtiendo primeramente el éster VI, por reacción con un equivalente de metal alcalino, de alcoholato alcalino, de amida alcalina, de hidruro alcalino o de un compuesto alcalino básico semejante, en el compuesto alcalino de VI y haciendo reaccionar a continuación éste, de la manera ordinaria, con 1 mol de un haluro de hidroxibencilo $R^2\text{Hal}$ (Hal = Cl, Br o J). Aunque se prefieren los dos métodos de hidroxibencilación citados antes, el método últimamente expuesto puede ser interesante en los casos en que el compuesto de halógeno $R^2\text{Hal}$ es fácil de obtener.
- 5.
- 10.

- Cada uno de los tres métodos reseñados conduce a un derivado de ácido hidroxibencilmalónico de la fórmula VII en el que a continuación debe introducirse el sustituyente R^3
- 15.



- La introducción del sustituyente R^3 puede efectuarse por el método clásico de la C-alkilación de ésteres malónicos, en cuyo caso se convierte primeramente VII en su compuesto alcalino y luego se hace reaccionar éste con un compuesto de halógeno $R^3\text{Hal}$ o respectivamente $R^3\text{Hal}_2$ (Hal significa aquí otra vez Cl, Br o J). Según
- 25.

- que se persiga la síntesis de un compuesto de la fórmula I en que n sea 1 o sea 2, se emplea por mol de compuesto alcalino de VII un mol de un monohaluro $R^3\text{Hal}$ o medio mol de un compuesto de dihalógeno $R^3\text{Hal}_2$. Ejemplos de ellos
5. son los haluros de alquilo, cicloalquilo, aralquilo, alqueno o alquinilo y los dihaluros de alquileno, alquenileno, alquinileno o xilileno. Otros ejemplos son los ésteres de ácidos halocarboxílicos, como, por ejemplo, los ésteres de ácido cloroacético de compuestos hidrofílicos monovalentes
10. o divalentes o los ésteres de ácido carboxílico de halohidrinatas, como, por ejemplo, los ésteres de 2-cloroetanol o 3-bromopropanol. También los ésteres de ácidos halofosfónicos, como, por ejemplo, el fosfonato de dimetil-clorometilo o el fosfonato de dietil-2-bromoetilo, son aptos
15. para el caso.

Si en lugar de un compuesto de halógeno orgánico se emplea yodo, se obtienen compuestos de la fórmula I en los que $n = 2$ y R^3 es un enlace directo.

- Junto a este método clásico de la C-sustitución con compuestos de halógeno puede emplearse para
20. la introducción del radical R^3 el método de la llamada "adición de Michael", en el cual pueden añadirse compuestos con enlaces dobles activados bajo la influencia de catalizadores básicos al átomo central de C del compuesto
25. VII. La variedad más conocida es la cianoalquilación con acrilonitrilo. Pero también son aptos los ésteres de ácido acrílico o metacrílico, los ésteres de ácido maleico,

- los ésteres de ácido itacónico, las vinilcetonas, las vinilsulfonas, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos o los ésteres de ácido vinilfosfónico. Los catalizadores aquí empleados se incluyen en cantidades de
5. 0,5 a 5 moles % aproximadamente. Ejemplos de catalizadores utilizables son otra vez los alcoholatos alcalinos, las amidas alcalinas, los hidruros alcalinos o los hidróxidos alcalinos, o también bases amónicas cuaternarias, como, por ejemplo, el hidróxido de bencil-trimetilamonio.
10. Tanto en la sustitución clásica de ácido malónico como en el método de la adición de Michael se actúa preferentemente en solución. Pueden emplearse disolventes apróticos, como los hidrocarburos o los éteres (por ejemplo, benceno, tolueno, dioxano o tetrahidrofurano) o disolventes polares (como la dimetilformamida).
- 15.

- Los compuestos de la fórmula I en que R^3 es un radical de la fórmula IV pueden prepararse por condensación de dos derivados distintos de ácido malónico con formaldehído en relación molar aproximada de 1:1:1 e
20. introducción consecutiva de uno o dos grupos de hidroxibencilo.

- Los compuestos de la fórmula I en que R^3 es un grupo de la fórmula III pueden obtenerse por condensación de un derivado de ácido malónico de la fórmula VI
25. con una 4-oxopiperidina e hidrogenación consecutiva del compuesto piperidilidénico formado.

Un método especial para la introducción de grupos de fosfometilo como sustituyente R^3 consiste

en la reacción de un derivado de ácido malónico VII con formaldehído y un fosfito de la fórmula $P(OR^{14})_3$.

- Además, puede introducirse primeramente según uno de dichos métodos un sustituyente R^3 determinado, el cual es convertido en otro grupo R^3 en un paso de reacción suplementario. Por ejemplo, puede introducirse por adición de acrilato de etilo el grupo $R^3 = -CH_2CH_2COOC_2H_5$, que en un segundo paso es convertido por transesterificación con etilenglicol en el grupo divalente $R^3 = -CH_2CH_2COOCH_2CH_2OOCCH_2CH_2-$. De manera semejante puede ser convertido un grupo de halogenalquilo intermediario en un fenoxialquilo o un grupo de fosfonoalquilo. Los grupos de alquiltioalquilo pueden ser convertidos por oxidación en los respectivos sulfóxidos y las respectivas sulfonas. Tal oxidación del sustituyente R^3 puede efectuarse al mismo tiempo que la introducción de oxígeno como R^1 ; por ejemplo, mediante oxidación con ácidos percarboxílicos. También puede realizarse la introducción de R^1 junto con la introducción de R^3 cuando R^1 y R^3 son idénticos; por ejemplo, cuando coinciden en el significado de alquilo, alquenilo, propargilo o bencilo.

En virtud de estas diversas posibilidades para la realización de los pasos de reacción individuales,

- introducción del radical pieridinílico,
introducción del grupo R^2 ,
introducción del grupo R^3 y eventualmente
introducción de R^1 ,

poliestireno, los copolimerizados de estireno-butadieno-acrilonitrilo, las mezclas de poliolefinas o de polimerizados de estireno, los poliuretanos a base de poliéteres o poliésteres y en forma de lacas, los elastómeros o las materias de espuma.

5. Los estabilizadores se añaden a las materias sintéticas en concentración de 0,01 a 5 % en peso, calculado respecto al material que se ha de estabilizar. De preferencia se incorporan a éste de 0,03 a 1,5 % en peso, y más preferentemente de 0,2 a 0,6 % en peso, de los compuestos respecto al material que se ha de estabilizar.

10. La incorporación puede efectuarse después de la polimerización, por ejemplo mezclando los compuestos y eventualmente otros aditivos a la fusión por los métodos corrientes en la técnica, antes o después del moldeo, o también por aplicación de los compuestos disueltos o dispersos al polímero, eventualmente con evaporación ulterior del disolvente.

15. Los nuevos compuestos pueden añadirse también en forma de una masterbatch que contenga estos compuestos, por ejemplo, en concentración de 2,5 a 25 % en peso, a las materias sintéticas que se hayan de estabilizar.

20. En el caso del polietileno reticulado los compuestos se añaden antes de la reticulación.

25. Además de los compuestos de la fórmula I, a las materias sintéticas pueden añadirse también otros

- estabilizadores o coestabilizadores conocidos. Estos pueden ser, por ejemplo, antioxidantes, antiactínicos o desactivadores de metales, o aún coestabilizadores, como, por ejemplo, los del tipo de los ésteres de ácido fosforoso.
5. Por otra parte, pueden añadirse los demás aditamentos corrientes en la tecnología de los plásticos, como, por ejemplo, ignifugantes, antiestáticos, plastificantes, deslizantes, propulsores, pigmentos, materias reforzantes o materias de relleno.
10. El invento atañe pues también a las materias sintéticas estabilizadas por adición de 0,01 a 5 % en peso de un compuesto de la fórmula I, las cuales pueden contener aún, eventualmente, otros aditamentos conocidos y corrientes. Las materias sintéticas así estabilizadas pueden
15. usarse en la más diversa forma; por ejemplo, como láminas, fibras, cintas, perfiles o como aglomerantes para barnices y lacas, adhesivos o masillas y pegamentos.
- Objeto de este invento son además los compuestos de la fórmula VIII y su empleo como antiactínicos para
20. las materias sintéticas. Los substratos apropiados para ello, las proporciones cuantitativas y el procedimiento para la incorporación son aquí los mismos que para el empleo de los compuestos de la fórmula I.
- La preparación y el empleo de los compuestos
25. de este invento se describen con más detalle en los ejemplos que siguen. En ellos las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplos 1 a 32

5. Se disuelven en 200 cc de tolueno 23,3 g (0,05 moles) de éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) de ácido butilmalónico y 13,2 g (0,05 moles) de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-dimetilamina. Después de añadir 0,25 g de amida de litio, se calienta la mezcla 4 horas en reflujo. Una vez enfriada, se la neutraliza y se lava la fase orgánica varias veces con agua. Después de secar sobre Na_2SO_4 , se evapora la solución en vacío. Se obtiene el
10. éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) de ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico, de punto de fusión 140°C .

De manera análoga se preparan los compuestos descritos en la Tabla I.

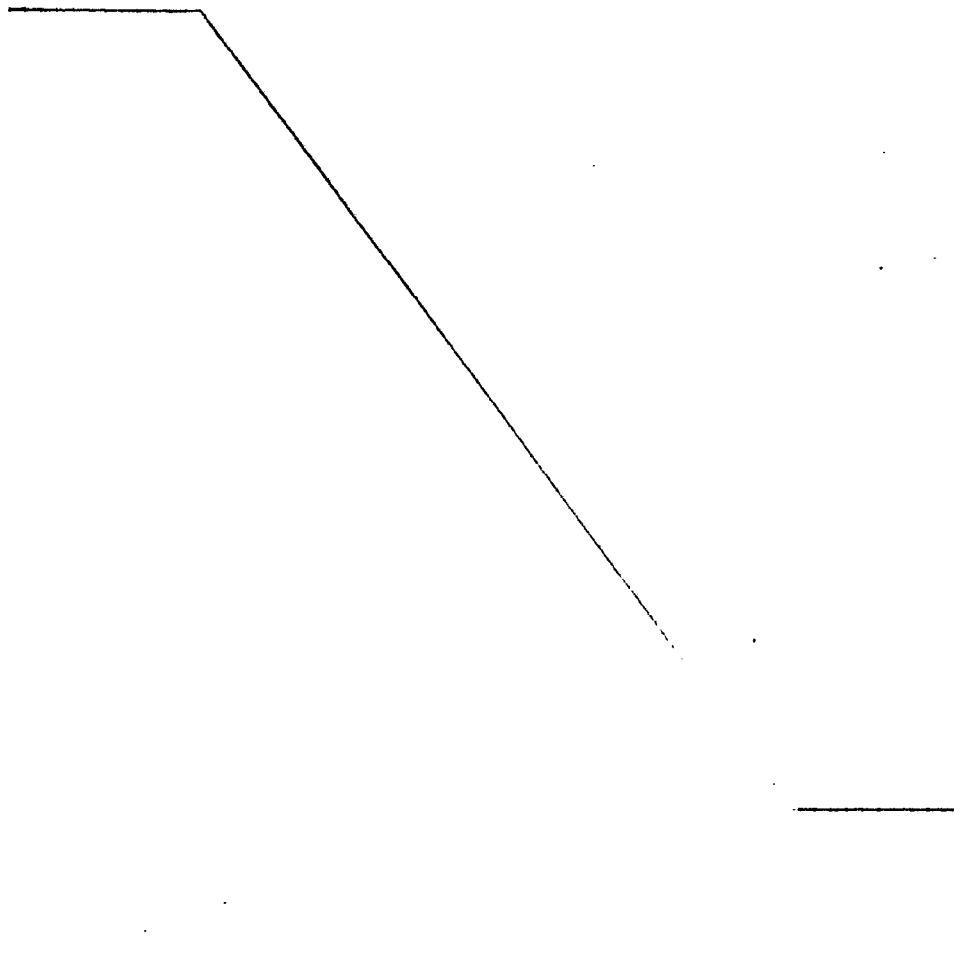
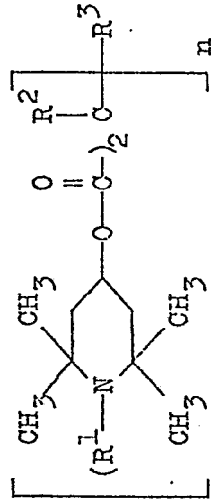
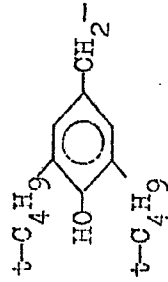
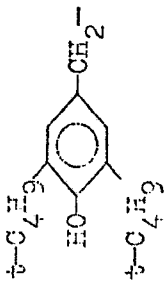
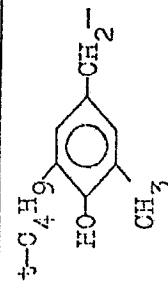
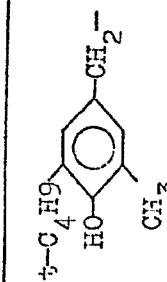


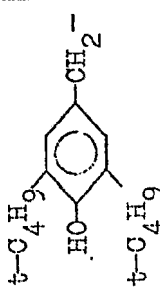
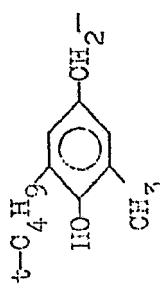
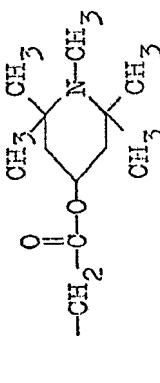
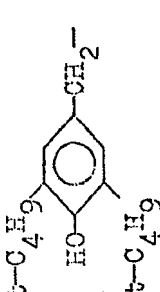
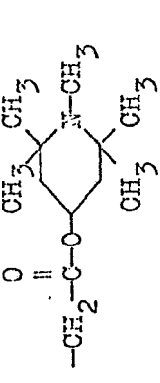
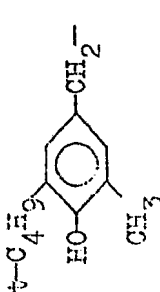
Tabla 1



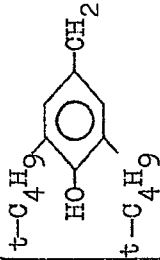
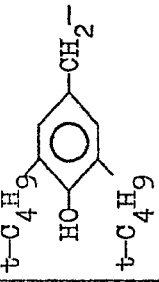
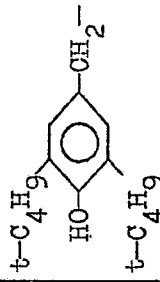

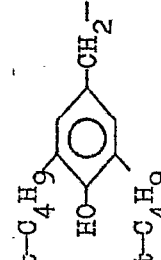

Comp. No	n	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
2	1	H	$\begin{array}{c} \text{t-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{t-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	-C ₄ H ₉	éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 125°C
3	1	H	$\begin{array}{c} \text{t-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-C ₄ H ₉	éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 157°C
4	1	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{t-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-C ₄ H ₉	éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-piperidinílico) del ácido butil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	150°C

Comp. no	n	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
5	1	O		-C ₄ H ₉	éster bis-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-malónico	p.f. 145°C
6	1	CH ₃ CO		-C ₄ H ₉	éster bis-(1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-malónico	p.f. 136°C
7	1	H		-CH(CH ₃) ₂	éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido isopropil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxibencil)-malónico	aceite
8	1	CH ₃		-CH ₃	éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido metil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxibencil)-malónico	p.f. 137°C

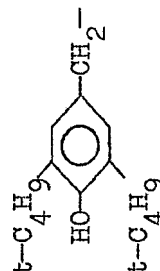
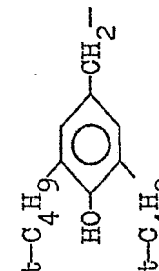
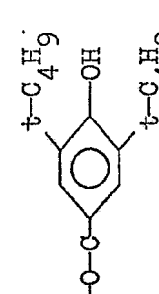
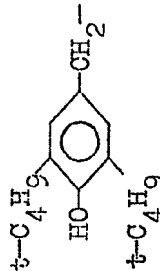
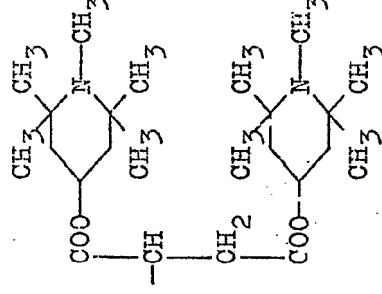
Comp. No	n	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
9	1	CH ₃		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	éster bis-(1, 2, 2, 6, 6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido dietilfosfometil-(3, 5-di-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	aceite viscoso
10	1	H		-CH ₂ CH=CH ₂	éster bis-(2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido alil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 150°C
11	1	H		-(CH ₂) ₃ -P(OC ₂ H ₅) ₂	éster bis-(2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido 3',-diethylfosfopropil-(3, 5-di-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 134°C
12	1	H		-C ₈ H ₉ (n)	éster bis-(2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido octil-(3, 5-di-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	aceite

Comp. nº	m	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
13	1	CH ₃		-C ₁₂ H ₂₅ (n)	éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido dodecil-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 126°C
14	1	CH ₃			éster bis-(1,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido 1,2,6,6-pentametil-4-piperidiniloxi-carbonilmetil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 150°C
15	1	CH ₃			éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiniloxi-carbonilmetil-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 160°C
16.	1	H		-C ₁₈ H ₃₇ (n)	éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido octadecil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	aceite

Comp. No	n	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
17	1	H			<p>éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido 2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidiniloxi-carbonilmetil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxibencil)-malónico</p>	p. f. 104°C
18	1	H			<p>éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxi-carbonilmetil-(3,5-diterciobutil-4-hidroxibencil)-malónico</p>	p. f. 170°C
19	2	CH ₃		—	<p>1,4-di-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenil)-2,2,3,3-tetra-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiniloxi-carbonil)-butano</p>	aceite viscoso
20	2	H		-(CH ₂) ₃ -	<p>1,7-di-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetra-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxi-carbonil)-heptano</p>	aceite

Comp. No	n	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
21	1	CH ₃		-CH(CH ₃) ₂	éster bis-(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido isopropil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 125°C
22	1	CH ₃		-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	éster bis-(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido metoxi-carbonil-etil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	p.f. 165°C
23	1	CH ₃			éster bis-(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido fenil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	aceite
24	1	CH ₃			éster bis-(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido bencil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	152°C

Comp. nº	n	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
25	1	CH ₃			éster bis-(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido 2-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxycarbonil)-malónico	P.f. 143°C
26	1	n-C ₃ H ₇		-C ₄ H ₉	éster bis-(1-propil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-terci-butil-4-hidroxi-bencil)-malónico	P.f. 142°C
27	1	CH ₂ = CH-CH ₂ -		-C ₄ H ₉	éster bis-(1-alil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-terci-butil-4-hidroxi-bencil)-malónico	P.f. 148°C
28	1	CH ₃		-NHCOCH ₃	éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido acetamido-(3,5-di-terci-butil-4-hidroxi-bencil)-malónico	P.f. 225°C

Comp. nº	n	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
29	2	H		<p>-(CH₂)₁₂-</p>	1,16-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2,15,15-tetra-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiniloxicarbonil)-hexadecano	p. f. 130-6°C
30	1	CH ₃			éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoiloxi-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico	p. f. 213-4°C
31	1	CH ₃			éster (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido 3,4,4-tris-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiniloxicarbonil)-5-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-valeriánico	aceite

Ejemplos 32 a 35

- Se disuelven en 200 cc de tolueno 26,2 (0,05 moles) de éster bis-(2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidinílico) de ácido butilmalónico y 13,2 g (0,05 moles) de
5. N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-dimetilamina. Después de añadir 0,25 g de amida de litio se calienta la mezcla 4 horas en reflujo. Una vez enfriada, se la neutraliza con 1,5 cc de ácido acético al 1 % y se lava varias veces con agua la fase orgánica. Después de secar sobre
10. Na_2SO_4 , se evapora la solución en vacío. Se obtiene como residuo el éster bis-(2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidinílico) de ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico, en forma de aceite viscoso (Compuesto n° 32).
15. Análisis:
- | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_5$ | C 74,54 % | H 10,88 % | N 3,78 % |
| Hallado | C 74,7 % | H 10,6 % | N 3,82 %. |

De manera análoga se preparan los compuestos descritos en la Tabla Ia.

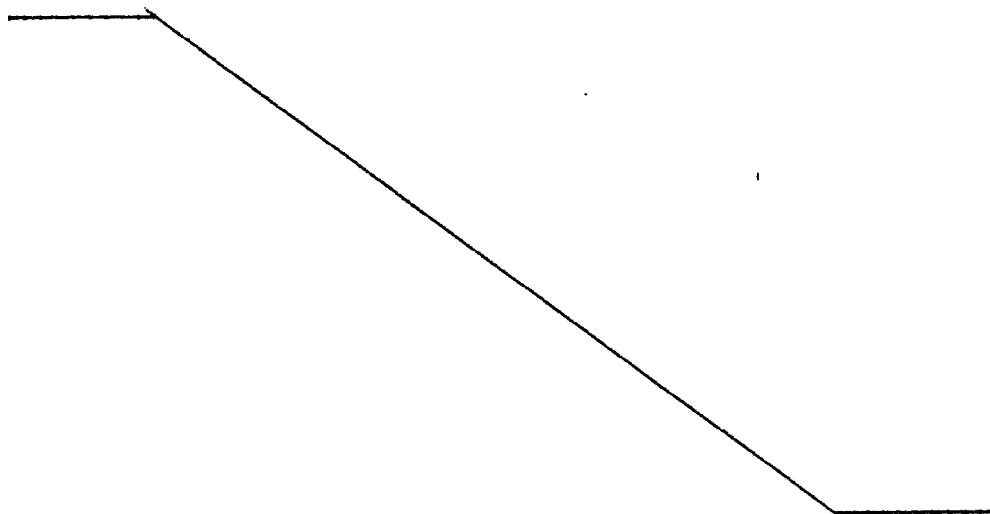
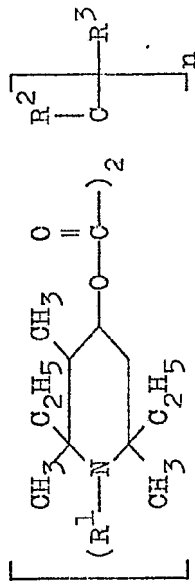


Tabla Ia



Comp. No	n	R ¹	R ²	R ³	Nombre	Propiedades físicas
33	1	H		-C ₄ H ₉	éster bis-(2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3-metil-5-terci-butil-4-hidroxi)encil)-malónico	aceite
34	1	H		-C ₈ H ₁₇	éster bis-(2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidinílico) del ácido octil-(3-metil-5-terci-butil-4-hidroxi)encil)-malónico	aceite
35	1	H		-C ₁₂ H ₂₅	éster bis-(2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidinílico) del ácido dodecil-(3,5-diterci-butil-4-hidroxi)encil)-malónico	aceite

Ejemplos 36 a 42

- Se disuelven en 100 cc de isopropanol 13,2 g (0,03 moles) de éster bis-(1,2,2,6,6-pentametílico) del ácido etilmalónico y 9,75 g (0,03 moles) de N-dietil-S-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-ditiocarbaminato.
5. Agitando, se instilan a 60° y en un período de 15 minutos 1,2 g de NaOH (0,03 moles) en 12 cc de agua. A continuación se calienta 2 horas en reflujo, se enfría hasta 50°,
10. se trata con 36 cc de ácido acético al 1 % y se enfría hasta 0°. Cristaliza así el producto, que es recristalizado de ligroína. Se obtienen 12,7 g de éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxibencílico) de ácido etil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico, de punto de fusión 166° C.
15. De manera análoga se preparan, con empleo de los ditiocarbamatos respectivos, los compuestos reseñados en las Tablas IIa y IIb.

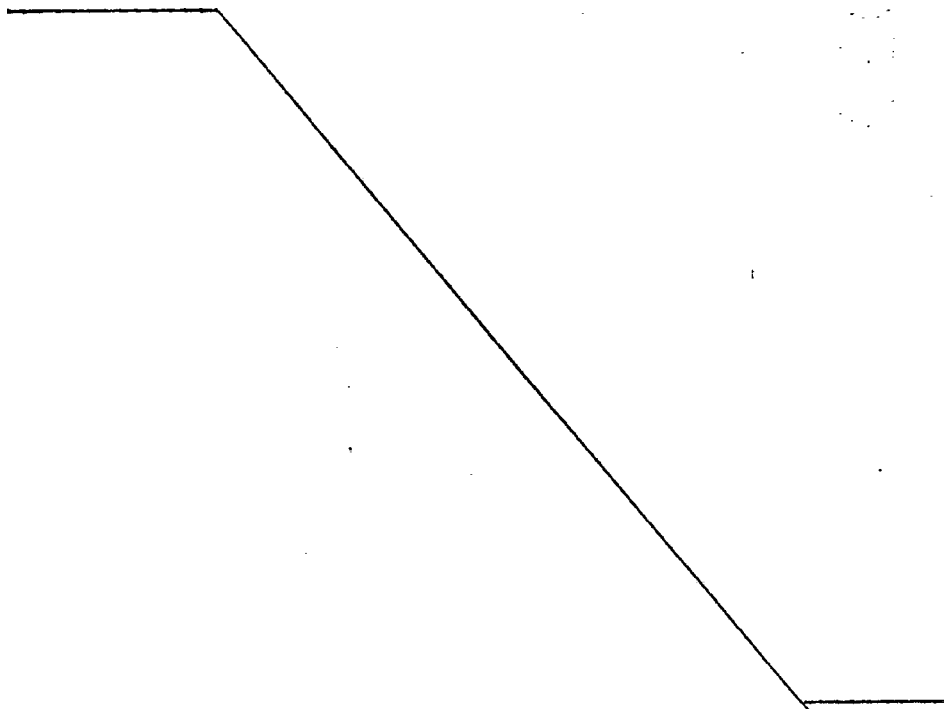
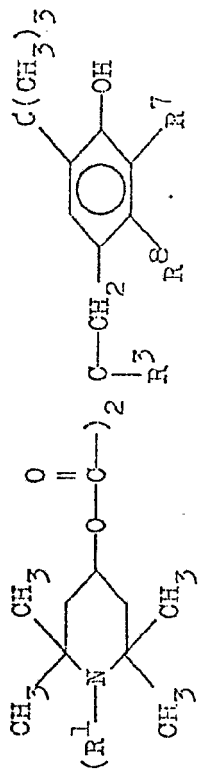
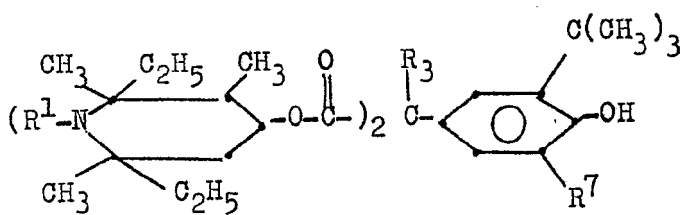


Tabla I Ia



Comp. No	R ¹	R ⁷	R ⁸	R ³	Nombre	Propiedades físicas
37	H	CH ₃	H	-C ₂ H ₅	éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidínico) del ácido etil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	P.F. 104º C
38	H	t-C ₄ H ₉	H	-C ₂ H ₅	éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidínico) del ácido etil-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	P.F. 144º C
39	CH ₃	CH ₃	H	-C ₂ H ₅	éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidínico) del ácido etil-(3-metil-5-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico.	P.F. 153º C
40	H	CH ₃	CH ₃	-C ₈ H ₁₇	éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidínico) del ácido octil-(2,3-dimetil-5-terciobutil-4-hidroxi-bencil)-malónico	aceite viscoso

IIb



5.

Comp. No	n	R ¹	R ⁷	R ³	Nombre	Propiedades físicas
41	1	CH ₃	t-C ₄ H ₉		éster bis-(1,2,3,6-tetrametil-2,6-dietil-4-piperidinílico) del ácido fenil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoil)-malónico	aceite
42	2	H	CH ₃	-(CH ₂) ₆ -	1,10-di-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-2,2,9,9-tetra-(2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidiniloxi carbonil)-decano	aceite

10.

15.

Ejemplos 43 a 46

5. A 24,6 g (0,06 moles) de éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido etilmalónico en 80 cc de dimetilformamida se añaden 2,5 g de dispersión de NaH (al 55-60 %), seguidos de 13,6 g (0,06 moles) de cloruro de 2,6-di-metil-4-tercibutil-3-hidroxi-bencilo en 40 cc de dimetilformamida. Se agita durante 20 horas a 90-100° C y seguidamente se vierte la mezcla reaccional en agua de hielo, se extrae con éter la solución acuosa, se seca ésta sobre Na₂SO₄ y después de excluir el disolvente en vacío se obtiene el éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido etil-(2,6-dimetil-4-tercibutil-3-hidroxi-bencil)-malónico, en forma de residuo amarillento y oleoso (N° 43).
- 10.
15. De manera análoga se prepararon:
- N° 44: el éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido etil-(2,6-dimetil-4-tercibutil-3-hidroxi-bencil)-malónico; punto de fusión, 175° C.
20. N° 45: el éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(2,6-dimetil-4-tercibutil-3-hidroxi-bencil)-malónico; aceite amarillo.
- N° 46: el éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(2,6-dimetil-4-tercibutil-3-hidroxi-bencil)-malónico; aceite.

Ejemplo 47

- Se agitan en 120 cc de tolueno durante media hora a la temperatura del ambiente y luego durante 7 horas a temperatura de reflujo 21,9 g (0,05 moles) de éster bis-
5. -(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido etilmalónico, 20,5 g (0,05 moles) de éster bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinílico) del ácido malónico, 1,5 g (0,05 moles) de paraformaldehído y 0,5 g de NaH. Después del enfriamiento se trata con 13,2 g (0,05 moles) de N-(3,5-
10. di-tercibutil-4-hidroxibencil)-dimetilamina y se calienta la mezcla durante 4 horas en reflujo. Con la elaboración final de manera análoga a la del Ejemplo 1 se obtiene el 1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2,4,4-tetra-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiniloxicarbonil)-hexano, en forma
15. de residuo oleoso.

Análisis:

Calculado	C 71,2 %	H 10,3 %	N 5,2 %
Hallado	C 70,3 %	H 10,5 %	N 5,3 %.

Ejemplos 48 y 49

20. Se disuelven en 200 cc de xileno 39 g de éster bis-(2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico. Se añaden, a la temperatura del ambiente, 20 g de carbonato potásico anhidro y 10 g de anhídrido acético y se calienta
25. despacio la suspensión hasta que se inicia un fuerte des-

prendimiento de CO₂. Tan pronto como el desprendimiento de CO₂ remite, se sigue aumentando la temperatura hasta 130-135° y se agita durante 10 horas en reflujo. Después del enfriamiento se separan por filtración las sales

5. potásicas y se evapora en vacío la solución xilénica. Queda un aceite tenaz, pardusco, que constituye el éster bis-(1-acetil-2,3,6-trimetil-2,6-dietil-4-piperidinílico) bruto del ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico.

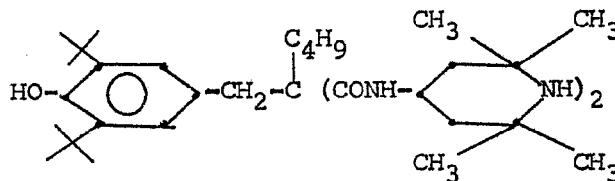
10. Análisis:

Calculado	C 72,77 %	H 10,26 %	N 3,39 %
Hallado	C 72,8 %	H 10,1 %	N 3,50 %

De manera análoga se hacen reaccionar 32 g de éster bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico con 10 g de anhídrido acético y 20 g de K₂CO₃. Se obtiene el éster bis-(1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinílico) del ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico, el cual funde a 120-124° C.

20.

Ejemplo 50



25. Se calientan en reflujo durante 4 horas en 450 cc de tolueno 43 g de N,N'-di-(2,2,6,6-tetrametil-4-

5. -piperidinil)-diamida de ácido butilmalónico (0,1 mol) y 26,4 g de N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-dimetilamina (0,1 mol), con adición de 0,5 g de LiNH_2 . Después del enfriamiento se neutraliza con 0,4 g de ácido acético glacial, se filtra y se evapora. Se obtiene como residuo la N,N'-di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-diamida bruta de ácido butil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico, que después de recristalización a partir de etanol funde a 244° C.

10.

Ejemplo 51

15. En un aparato sacudidor se mezclan intensamente durante 10 minutos 100 partes de polipropileno (índice de fusión: 3,2 g / 10 minutos, 230° / 2160 g) con 0,2 partes de uno de los estabilizadores reseñados en la tabla que sigue. La mezcla obtenida se amasa a 200° durante 10 minutos en un plastógrafo Brabender y la masa resultante se comprime a continuación en una prensa para placas, a temperatura de 260° de las placas, para formar placas de 1 mm de espesor, de las que se estampan tiras de 1 cm de anchura y 17 cm de longitud.
- 20.

25. La prueba de la eficacia de los aditivos añadidos a las tiras experimentales se realiza por envejecimiento térmico en una estufa de recirculación de aire, a 135° y 149°, utilizando como comparación una tira experimental sin aditivo. Para cada formulación se emplean 3 tiras experimentales. Se define como punto final la fragilización incipiente, fácilmente visible, de la tira experimental.

TABLA III

Estabilizador del ejemplo nº	Dias hasta el principio de la descomposición	
	149°	135°
5.		
ninguno	1	3
1	27	84
2	9	55
3	20	51
10.		
4	25	66
6	21	68
8	23	65
11	26	77
15.		
13	49	141
15	45	103
16	29	96
29	20	20
20.		
32	27	81
36	25	66
37	8	45
38	8	43
25.		
42	16	16
45	28	77
48	14	53

Ejemplo 52

Algunas de las muestras descritas en el Ejemplo 51 se examinaron además para comprobar su estabilidad cromática, y ello:

- 5. a) después de la incorporación (Tabla IV, columna 2)
- b) después de 500 horas de exposición en un aparato Xenotest de la firma Hanau (Tabla IV, columna 3)
- c) después de una semana de tratamiento con agua hirviente (Tabla IV, columna 4).

10. Para juzgar el colorse empleó una tabla cromática empírica en la que 5 significa falta de color, 4 una coloración ligera, apenas perceptible, y 3, 2 y 1 coloración sucesivamente más intensa.

Tabla IV

15. Estabilizador del ejemplo nº	Calificación cromática según la escala 1-5		
	después de la incorporación	después de la exposición	después de una semana en agua hirviente
1	4-5	5	4-5
20. 2	4-5	5	5
3	4-5	5	4-5
4	4-5	5	4-5
36	4-5	5	4-5
25. 37	4-5	5	4-5
38	4-5	5	4

Ejemplo 53

- Se homogeneizan en el plastógrafo Brabender durante 10 minutos, a 200° C, 100 partes de polipropileno en plvo (Moplen, Fibre grade, de la firma Montedison) con
5. 0,2 partes de éster octadecílico de ácido β -(3,5-di-terci-butil-4-hidroxifenil)-propiónico y 0,25 partes de uno de los estabilizadores de la Tabla 5 que sigue. La masa así obtenida se retira de la amasadora lo más rápidamente posible y se comprime en una prensa de palanca acodada
 10. para formar una placa de 2 a 3 mm de espesor. Una parte de la muestra bruta obtenida se corta y se prensa entre dos láminas de aluminio duro esmaltadas, valiéndose de una prensa manual hidráulica de laboratorio, durante 6 minutos a 260°y con 12 toneladas de presión, para formar
 15. una lámina de 0,5 mm de espesor, la cual se temple inmediatamente en agua fría. De esta lámina de 0,5 mm se prepara en condiciones exactamente iguales la lámina de ensayo de 0,1 mm de espesor. De ésta se estampan luego segmentos de 60 x 44 mm cada uno, que se exponen en el Xenotest 150.
 20. A intervalos regulares de tiempo se retiran estas muestras del aparato de exposición y se las examina en un espectrofotómetro infrarrojo para determinar su contenido de carbonilo. El incremento de la extinción de carbonilo en 5,85 μ durante la exposición es una medida de la descomposición fotooxidativa del polímero (véase L. Balaban y colaboradores, J. Polymer Sci., Part C, 22, 1059-1071 -1969-; J.F. Heacock, J. Polymer Sci., Part A-1, 22, 2921-34 -1969-; D.J. Carlsson y DM. Wiles, Macromolecules 2, 587-606 -1969-)
 - 25.

y va asociada según la experiencia con una disminución de las propiedades mecánicas del polímero. Así, por ejemplo, al llegar a una extinción de carbonilo de 0,300 aproximadamente, la lámina es completamente quebradiza.

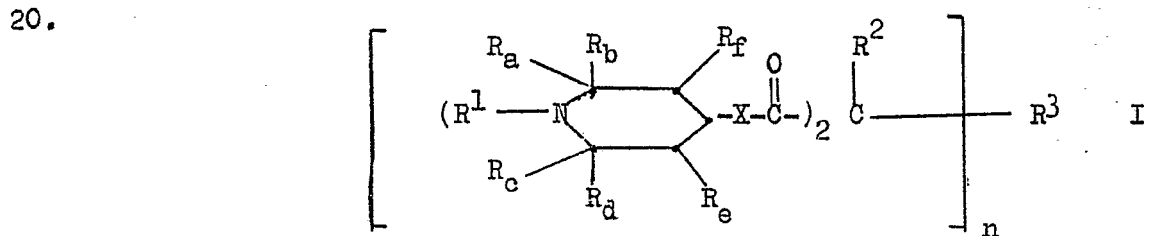
5. La acción protectora de los estabilizadores acordes con el invento resulta evidente en la Tabla V que sigue.

Tabla V

Estabilizador de ejemplo nº	Tiempo de exposición en horas hasta la extinción de CO = 0,3
10. Comparación	800
1	> 5000
2	7700
3	> 5000
4	> 5000
32	> 5000
36	> 5000
37	> 5000
15. 38	> 5000
42	> 5000
48	> 5000

N O T A

1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados del ácido hidroxibencilmalónico, de la fórmula I



25. en la que

n es 1 ó 2,

R_a significa alquilo de 1 a 6 átomos de C,

R_b significa alquilo de 1 a 6 átomos de C,

R_c significa alquilo de 1 a 9 átomos de C, fenilo bencilo o feniletilo,

30.

R_d significa alquilo de 1 a 6 átomos de C

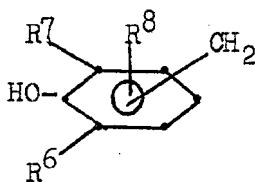
(o bien

- R_c y R_d juntos significan tetra- o penta-metileno),
 R_e significa hidrógeno, alquilo de 1 a 5 átomos de C, alqueno o alquino de 3 ó 4 átomos de C o aralquilo de 7 a 8 átomos de C,
5. R_f significa hidrógeno, quilo de 1 a 5 átomos de C o aralquilo de 7 ó 8 átomos de C, además de que la posición de R_e y R_f es intercambiable,
10. X significa oxígeno e -NR- (donde R designa hidrógeno, alquilo de 1 a 18 átomos de C, alqueno de 3 ó 4 átomos de C, alquino de 3 ó 4 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de C, arilo de 6 a 10 átomos de C o aralquilo de 7 a 9 átomos de C),
15. R^1 significa hidrógeno, $-O^*$, $-OH$, alquilo de 1 a 12 átomos de C, alqueno de 3 ó 4 átomos de C, propargilo, bencilo o un grupo de la fórmula $-CH_2-CH(OR^5)-R^4$ (donde R^4 designa hidrógeno, metilo o fenilo y R^5 designa hidrógeno o un grupo A-CO) o bien R^1 significa un grupo A-CO y en ambos casos A designa alquilo de 1 a 12 átomos de C, alqueno de 2 ó 3 átomos de C, ciclohexilo, fenilo, bencilo, un grupo fenílico o feniletílico substituido por dos grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de C cada uno y por un grupo hidroxílico, alquilamino de 1 a 12 átomos de C, dialquilamino de 2 a 16 átomos

de C, anilino, alcoxilo de 1 a 12 átomos de C, benciloxilo o fenoxilo,

R² significa un grupo hidroxibencílico de la fórmula II

5.



II

10.

(donde R⁶ y R⁷, independientemente uno de otro, designan cada uno un grupo alquílico de 1 a 9 átomos de C, aralquilo de 7 a 9 átomos de C o cicloalquilo de 5 a 8 átomos de C y R⁸ designa hidrógeno o metilo) y

15.

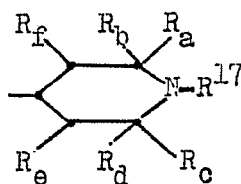
R³, en el caso de ser n = 1, significa alquilo de 1 a 20 átomos de C o alquilo de 1 a 10 átomos de C substituído por uno o varios de los grupos -OR⁹, -SR¹⁰, -CO-R¹¹, -CN, -CO-YR¹², -O-C(O)R¹³ y -P(O)(OR¹⁴)₂, donde

20.

R⁹ representa fenilo o alquilfenilo de 6 a 10 átomos de C, bencilo o ciclohexilo, R¹⁰ representa fenilo o alquilfenilo de 6 a 10 átomos de C,

25.

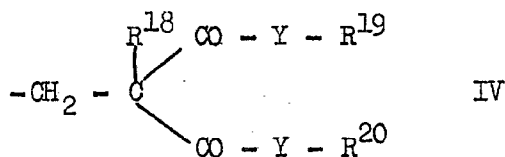
R¹¹ representa alquilo de 1 a 12 átomos de C, Y representa oxígeno o -NR- (donde R tiene el mismo significado que antes), R¹² representa alquilo de 1 a 18 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de C o un grupo de la fórmula III



. III

5. (donde R¹⁷ tiene uno de los significados indicados para R¹),
- R¹³ representa alquilo de 1 a 17 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de C o fenilo y respectivamente fenilalquilo de 7 a 9 átomos de C en que el radical fenílico puede estar substituído por alquilo de 1 a 4 átomos de C y/o por hidroxilo,
10. R¹⁴ representa alquilo de 1 a 8 átomos de C, alilo o fenilo y
15. X tiene el mismo significado que antes; y
- R³ significa además un grupo alquílico de 2 a 22 átomos de C interrumpido por -O-, -S-, -SO- o -SO₂-, alqueno de 3 a 18 átomos de C, alquino de 3 a 8 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de C, alquil-cicloalquilo de 6 a 18 átomos de C, cicloalquil-alquilo de 6 a 14 átomos de C, aralquilo o alquil-aralquilo de 7 a 19 átomos de C, fenilo, un grupo -OR¹⁵ (donde R¹⁵ puede ser alquilo de 1 a 18 átomos de C, alqueno de 3 ó 4 átomos de C, alquino de 3 ó 4 átomos de C, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de C o aralquilo de 7 a 9 átomos de C) o un grupo -O-C(O)R¹⁶ o -NH-C(O)R¹⁶ (donde R¹⁶
- 20.
- 25.

5. puede ser alquilo de 1 a 12 átomos de C, alqueno de 2 ó 3 átomos de C, ciclohexilo, fenilo, bencilo o un grupo fenílico o feniletílico substituído por dos grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de C cada uno y por un grupo hidroxílico) o bien R³ es un grupo de la fórmula III o de la fórmula IV



10.

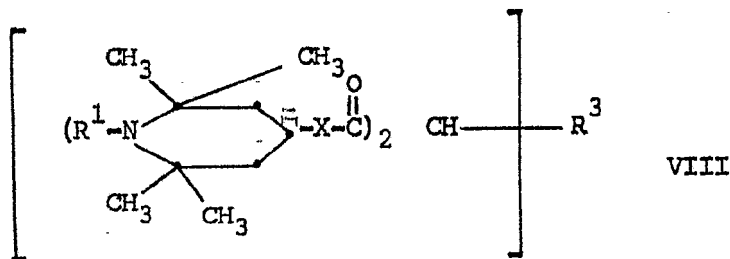
15. (donde R¹⁸ designa alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, alilo, bencilo, fenilo, ciclohexilo, alcoialquilo de 3 a 8 átomos de C o un grupo -O-C(O)R¹⁶ o -NH-C(O)R¹⁶ definido como antes o tiene uno de los significados indicados para R²; y R¹⁹ y R²⁰, independientemente uno de otro, designan alquilo de 1 a 6 átomos de C o un radical de la fórmula III),

20. R³ mientras que, en el caso de ser n = 2, significa un enlace directo, alquileo de 1 a 20 átomos de C, alquileo de 2 a 20 átomos de C interrumpido por uno o dos de los miembros -O-, -S-, -SO- -SO₂- o -CO-O-, aren-bis-alquileo de 8 a 14 átomos de C, alquencileno de 4 a 8 átomos de C o alquinileno de 4 a 8 átomos de C,

25.

caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula VIII

5.



10.

15.

20.

25.

ya sea con n moles de un hidroxibencilditio-carbamato de la fórmula $R^2-S-C(S)-N(R^{21})_2$ en presencia de reactivos básicos,³ ya sea con n moles de una hidroxibencilamina de la fórmula $R^2-N(R^{21})_2$ en presencia de catalizadores básicos,⁴ ya sea con n moles de un metal alcalino o un compuesto alcalino básico y n moles de un haluro de hidroxibencilo de la fórmula R^2-Hal ,¹ en cuyas fórmulas anteriores,¹ R^{21} significa un grupo alquílico de 1 a 5 átomos de C o bien ambos grupos R^{21} junto con el nitrógeno constituyen un anillo morfolínico, pirrolidínico o piperidínico; y Hal puede ser Cl,¹ Br o I).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,¹ caracterizado por efectuarse la reacción en un disolvente orgánico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,¹ caracterizado por efectuarse la reacción de VIII con un hidroxibencilditio-carbamato en presencia de n moles de un reactivo básico (de preferencia, un hidróxido alcalino).

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,¹ caracterizado por efectuarse la reacción de VIII con una hidroxibencilamina en presencia de cantidades catalíticas

de un metal alcalino, una amida alcalina o un alcoholato alcalino.

5.- Procedimiento para la preparación de nuevos derivados del ácido hidroxibencilmalónico.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Noviembre 1976

p.a.

JAIMÉ BERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA