



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 330**

51 Int. Cl.:  
**C07C 291/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08168064 .7**

96 Fecha de presentación : **31.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2060561**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **Preparación de nitronas.**

30 Prioridad: **15.11.2007 US 3177 P**  
**14.03.2008 US 69450 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.11.2011**

73 Titular/es: **ROHM AND HAAS COMPANY**  
**100 Independence Mall West**  
**Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US**

72 Inventor/es: **Banavali, Rajiv Manohar;**  
**Chheda, Bharati Dinkar y**  
**Weinstein, Barry**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 367 330 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Preparación de nitronas.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de nitrona aromáticos, y a un procedimiento para el uso de los compuestos de nitrona como estabilizadores de combustibles y lubricantes.

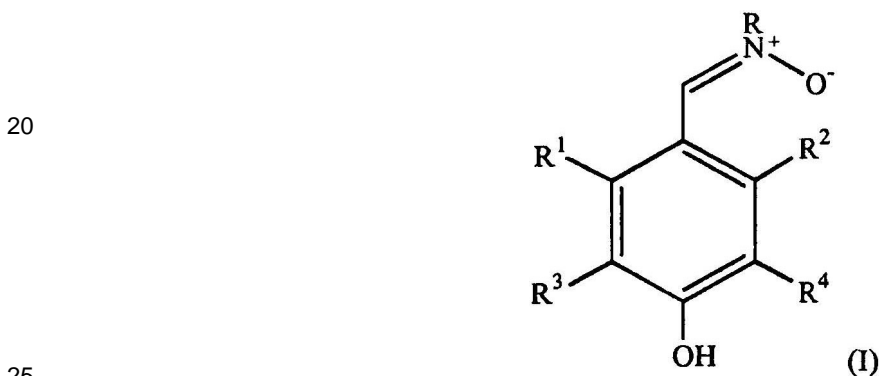
- 5 Se conoce una diversidad de estabilizadores de combustibles y lubricantes, por ejemplo, Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel (1996), (4), 29-31 describe la estabilización de combustible diesel con antioxidantes y desactivadores de metales tales como iminas aromáticas.

10 Las nitronas se han preparado por una diversidad de procedimientos. Por ejemplo, The Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999); English: 2; 1990; 301-306 describe la producción de N-óxido de N(4-metoxifenil)metileno-2-metil-2-propanamina a partir de N(-4-metoxibencilideno)t-butilamina usando el reactivo ácido meta-cloroperoxibenzoico. Además, la patente de Estados Unidos N° 5.527.828 describe nitronas aromáticas producidas por condensación de alquilhidroxilaminas con benzaldehídos. Sin embargo, la mayoría de las alquilhidroxilaminas no están disponibles en el mercado, y deben sintetizarse en una etapa diferente.

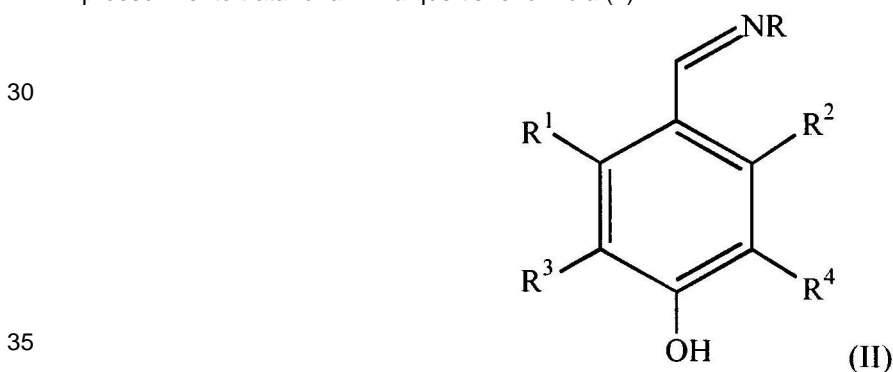
- 15 El problema abordado por la presente invención es encontrar una preparación alternativa de nitronas.

**Declaración de la invención**

La presente invención proporciona un procedimiento para producir una nitrona de fórmula (I)



en la que R es un grupo alquilo ramificado que tiene de cuatro a treinta átomos de carbono; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo; comprendiendo dicho procedimiento tratar una imina que tiene fórmula (II)



con un peroxiácido.

La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para estabilizar combustibles o aceites lubricantes añadiendo del 0,01 al 5% en peso de la nitrona de fórmula (I).

- 40 La presente invención proporciona adicionalmente nuevos compuestos de fórmula (I) en la que R es terciario y tiene de nueve a treinta átomos de carbono.

**Descripción detallada**

Los porcentajes son porcentajes ponderales ("% en peso") y las temperaturas son en °C, salvo que se especifique de otro modo. Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarbilo saturado que tiene de uno a treinta átomos de carbono en

una disposición lineal, ramificada o cíclica. Un "peroxiácido" es un compuesto orgánico que tiene un grupo ácido peroxicarboxílico, C(O)OOH. Preferiblemente, un peroxiácido es un peroxiácido aromático, más preferiblemente, un ácido peroxibenzoico o un ácido peroxibenzoico sustituido (por ejemplo, alquilo, nitro, alcoxi, halo), y mucho más preferiblemente ácido meta-cloroperoxibenzoico ("MCPBA"). Un "combustible" es cualquier sustancia quemada en un motor de combustión interna u horno de calentamiento incluyendo, por ejemplo, gasolina, queroseno, combustible diesel, combustible de reactor, combustible biodiesel, gasóleo, y combustible C líquido (gasóleo número 6 para aplicaciones marítimas).

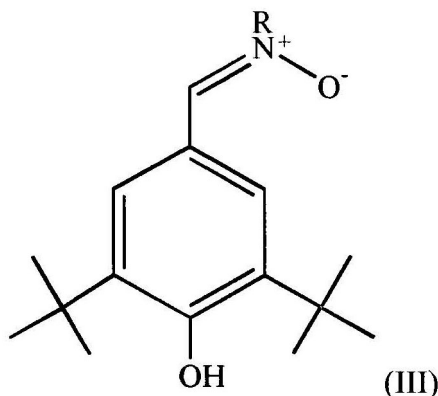
La imina de fórmula (II) puede prepararse y aislarse antes del tratamiento con peroxiácido, o la imina puede formarse y tratarse con peroxiácido sin aislamiento. La imina típicamente se prepara a partir de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído y una amina RNH<sub>2</sub>, aunque se conocen otras preparaciones de iminas en la técnica.

En algunas realizaciones de la invención, el grupo alquilo ramificado R es un grupo alquilo terciario. En algunas realizaciones, el grupo alquilo terciario se obtiene de una o más de las aminas PRIMENE™ disponibles en Rohm and Haas Company; Philadelphia, PA. Por ejemplo, una mezcla isomérica de aminas primarias de alquilo terciario C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub> (amina PRIMENE JM-T); una mezcla isomérica de aminas primarias de alquilo terciario C<sub>8</sub> a C<sub>10</sub> (amina PRIMENE BC-9); una mezcla isomérica de aminas primarias de alquilo terciario C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> (amina PRIMENE 81-R); o mezclas de las mismas. En algunas realizaciones, la amina es una diamina en la que cada grupo amino está unido a un grupo alquilo terciario. Un ejemplo de dicha amina es amina PRIMENE MD, disponible en Rohm and Haas Company; Philadelphia, PA. En estas realizaciones, preferiblemente la amina PRIMENE se condensa con el correspondiente benzaldehído sustituido para producir la imina (II).

En algunas realizaciones de la invención, el grupo alquilo ramificado R se obtiene de una amina cíclica o policíclica que tiene de seis a veinte átomos de carbono, como alternativa, de ocho a dieciséis átomos de carbono. En algunas reas, R es alquilo terciario. Los ejemplos de aminas cíclicas o policíclicas adecuadas incluyen 1-aminoadamantano y amina PRIMENE MD.

En algunas realizaciones de la invención, el grupo alquilo ramificado R tiene al menos seis átomos de carbono, como alternativa, al menos ocho átomos de carbono. En algunas realizaciones, el grupo alquilo ramificado R es terciario, y tiene de ocho a veintidós átomos de carbono, como alternativa, de ocho a dieciséis átomos de carbono, aunque se permiten pequeñas cantidades, es decir, menores del 1% de grupos alquilo más grandes en cualquier caso. Por ejemplo, las aminas PRIMENE contienen pequeñas cantidades de grupos alquilo más grandes.

En la invención, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo; como alternativa, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno; como alternativa, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son terc-butilo y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo; como alternativa R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son terc-butilo y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno. Una nitrona particularmente preferida tiene fórmula (III):



En algunas realizaciones de la invención, la nitrona se prepara a partir del correspondiente benzaldehído sustituido, por ejemplo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehído, sin aislamiento de la imina. En estas realizaciones, el benzaldehído y la amina, RNH<sub>2</sub> se ponen en contacto, y se retira el agua, preferiblemente por destilación o mediante el uso de un agente deshidratante. El peroxiácido después se combina con la solución de imina resultante.

En algunas realizaciones de la invención, la imina se combina con el peroxiácido a una temperatura de -30°C a 20°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de no más de 15°C, como alternativa no más de 10°C, como alternativa no más de 5°C. En algunas realizaciones, la temperatura es de al menos -20°C, como alternativa al menos -10°C. Preferiblemente, la mezcla de reacción se mantiene en este intervalo de temperatura durante al menos 30 minutos después de combinarse la imina y el peroxiácido, como alternativa al menos 60 minutos, como alternativa al menos 2 horas. Después de este tiempo, la temperatura de la mezcla de reacción típicamente se eleva hasta al menos 10°C, como alternativa al menos 15°C; pero no más de 30°C, como alternativa no más de 25°C. Preferiblemente, la mezcla de reacción se mantiene en este intervalo de temperatura más elevada durante al menos 1 hora, como alternativa al menos 2 horas, como alternativa al menos 4 horas.

El disolvente para la reacción puede ser cualquier disolvente en el que sean solubles la imina y el peroxiácido, y que no reaccione significativamente con el peroxiácido. Por ejemplo, los disolventes adecuados incluyen cloruro de metileno, acetato de etilo, acetato de metilo, t-butanol, éter dietílico, etanol y cloroformo. Se prefiere el acetato de etilo.

- 5 En realizaciones de la invención en las que se añade la nitrona de fórmula (I) a los aceites lubricantes o combustibles como estabilizante, preferiblemente la cantidad de nitrona añadida es de al menos el 0,001%, como alternativa de al menos el 0,01%, como alternativa de al menos el 0,05% en peso, como alternativa de al menos el 0,1% en peso, como alternativa de al menos el 0,2% en peso. Preferiblemente, la cantidad de nitrona es no mayor del 3% en peso, como alternativa no mayor del 2% en peso, como alternativa no mayor del 1% en peso, como alternativa no mayor del 0,5% en peso. Otros aditivos que podrían usarse en combinación con la nitrona de fórmula (I) incluyen ZDDP (ditio dialquil fosfatos de zinc), difenilaminas octiladas o butiladas, y fenoles impedidos.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1: Preparación de 2,6-di-terc-butil-4-(N-terc-octil) nitronil fenol (DBONP) con aislamiento de imina**

##### **(a) Preparación de 2,6-di-terc-butil-4-((2,4,4-trimetilpentan-2-ilimino)metil)fenol**

- 15 A un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 250 ml, cargado con nitrógeno equipado con un agitador magnético revestido de TEFLON, un termómetro, flujo de gas nitrógeno, un embudo de adición, y un aparato Dean-Stark equipado con un condensador y un receptor se añadieron 9,8590 g (0,042 moles) de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzaldehído seguido de 100 ml de tolueno con agitación vigorosa. La solución no era transparente y el aldehído no era soluble en tolueno a temperatura ambiente. Se añadieron 5,8 g de t-octilamina en la reacción  
20 mediante un embudo de adición. El matraz de reacción se calentó lentamente a 60°C mediante una manta de calentamiento, y la temperatura se controló por un controlador/detector THERM-O-WATCH®. La solución se volvió marrón rojiza oscura transparente. La reacción se controló durante 2 horas a 60°C por cromatografía en capa fina (CCF). Después, la temperatura se elevó hasta 110°C para retirar el agua por destilación azeotrópica con tolueno. La destilación azeotrópica de agua y tolueno se recogió en un receptor unido al Dean-Stark. Después de retirarse la cantidad calculada de agua, la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La finalización de la reacción se controló por análisis de espectroscopía infrarrojos (IR) y por la cantidad de agua recogida en el receptor Dean-Stark. El análisis IR confirmó la desaparición del número de onda 1682 cm<sup>-1</sup> (aldehído C=O) y la aparición del número de onda 1621 cm<sup>-1</sup> (imina C=N). La imina se recogió evaporando el tolueno usando un evaporador rotatorio con aspiración de agua con un rendimiento del 94,48%.

##### **(b) Preparación de 2,6-di-terc-butil-4-(N-terc-octil) nitronil fenol (DBONP)**

- Se añadieron 13,7 g de (0,0396 moles) de 2,6-di-terc-butil-4-((2,4,4-trimetilpentan-2-ilimino)metil)fenol de la parte (a) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con un termómetro, un condensador, y un embudo de adición con un brazo de igualación de presión. Se añadieron 100 ml de cloruro de metileno al matraz para disolver la imina. Se preparó una solución de 10,18 g de ácido meta-cloroperoxibenzoico purificado (El MCPBA disponible en el mercado típicamente es del 70 al 77% puro. La impureza es ácido m-clorobenzoico, que es más ácido que el perácido. El MCPBA por tanto se purifica lavando con un tampón fosfato de pH 7,5 y secando a presión reducida.) en 100 ml de acetato de etilo en un vaso de precipitados y se transfirió a un embudo de suministro. El matraz de reacción se enfrió a 0°C usando un baño de hielo. Una vez que la temperatura alcanzó 0°C, se suministró la solución de MCPBA desde el embudo de suministro al matraz de reacción lentamente durante un periodo de 45 a 60 minutos, manteniendo al mismo tiempo la temperatura a 0°C. La mezcla de reacción se volvió inicialmente de color azulado y finalmente cambió a verde. La mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas a 0°C y después se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de decantación de 1 litro. Después, la mezcla se lavó dos veces con 100 ml de solución al 7% de NaHCO<sub>3</sub> seguido de lavado con agua 2X100 ml cada uno. Después, la mezcla se lavó dos veces con 100 ml de solución de cloruro sódico saturado, después con 2X100 ml de agua. La mezcla después se secó durante una noche usando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o MgSO<sub>4</sub>. La nitrona en bruto después se concentró usando un evaporador rotatorio. La nitrona se purificó usando una columna de cromatografía ultrarrápida usando gel de sílice (66A<sup>®</sup>), y el producto eluyó con una mezcla de hexano/acetato de etilo ("EtOAc") (70:30) dando 13,56 g de cristales sólidos de color amarillento. El producto final se recristalizó con pentano dando 12,1 g de sólidos cristalinos blanquecinos. El punto de fusión fue de 150-155°C.

##### **Ejemplo 2: Preparación de (DBONP) sin aislamiento de imina**

- A un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 250 ml, cargado con nitrógeno equipado con un agitador magnético revestido de Teflon, un termómetro, flujo de gas nitrógeno, un embudo de adición, y un aparato Dean-Stark equipado con un condensador y un receptor se añadieron 9,8590 g (0,042 moles) de 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzaldehído seguido de 100 ml de tolueno con agitación vigorosa. La solución no era transparente y el aldehído no era soluble en tolueno a temperatura ambiente. Se añadieron 5,8 g de t-octilamina en la reacción mediante un embudo de adición.  
55 El matraz de reacción se calentó lentamente a 60°C mediante una manta de calentamiento, y la temperatura se controló por un controlador/detector THERM-O-WATCH®. La solución se volvió marrón rojiza oscura transparente. La reacción se controló durante 2 horas a 60°C por cromatografía en capa fina (CCF). Después, la temperatura se

elevó hasta 110°C para retirar el agua por destilación azeotrópica con tolueno. La destilación azeotrópica de agua y tolueno se recogió en un receptor unido al Dean-Stark. Después de retirarse la cantidad calculada de agua, la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La finalización de la reacción se controló por análisis de espectroscopía infrarrojos (IR) y por la cantidad de agua recogida en el receptor Dean-Stark. El análisis IR confirmó la desaparición del número de onda 1682 cm<sup>-1</sup> (aldehído C=O) y la aparición del número de onda 1621 cm<sup>-1</sup> (imina C=N). Se retiraron el aparato Dean-Stark, el condensador, y el receptor. Se unió un embudo de adición con un brazo de igualación de presión al matraz de reacción. Se preparó una solución de 10,18 g de MCPBA purificado en 100 ml de acetato de etilo en un vaso de precipitados y se transfirió al embudo de adición. El matraz de reacción se enfrió a 0°C usando un baño de hielo. Una vez que la temperatura alcanzó 0°C, se suministró la solución de MCPBA desde el embudo de suministro al matraz de reacción lentamente durante un periodo de 45 a 60 minutos, manteniendo al mismo tiempo la temperatura a 0°C. La mezcla de reacción se volvió inicialmente de color azulado lechoso y finalmente cambió a verde lechoso. La mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas a 0°C y después se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se volvió verde transparente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 2 a 8 h adicionales a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de decantación de 1 litro. Después, la mezcla se lavó dos veces con 100 ml de solución al 7% de NaHCO<sub>3</sub>, después con 2X100 ml de agua. Después la mezcla se lavó dos veces con 100 ml de solución de cloruro sódico saturado seguido de lavado con 2X100 ml de agua. La mezcla después se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o MgSO<sub>4</sub>. La nitrona en bruto después se concentró usando un evaporador rotatorio. El análisis de la nitrona en bruto por <sup>1</sup>H RMN no detectó ningún subproducto de oxaziridina. La nitrona se purificó usando una columna de cromatografía ultrarrápida usando gel de sílice (66A<sup>®</sup>), y el producto eluyó con una mezcla de hexano/EtO Ac (70:30) dando 13,56 g de cristales sólidos de color amarillento. El producto final se recristalizó con pentano dando 12,1 g de sólidos cristalinos blanquecinos. El punto de fusión fue de 150-155°C. Las propiedades anti-oxidación se evaluaron por la técnica ESR y se compararon con PBN (fenil t-butil nitrona). Los datos demostraron que la nitrona preparada a partir de terc-octilamina y 3,5-di-t-butil-4-hidroxi benzaldehído (Ej. 2) y la nitrona preparada a partir de terc-butilamina y 3,5-di-t-butil-4-hidroxi benzaldehído (Ej. 3) mostraban mejor eficacia en comparación con PBN como se muestra en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Nitrona	Constante de velocidad, k	Coefficiente de regresión	Concentración, c	Comparación con PBN
PBN	4,47 * 10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> * s <sup>-1</sup>	0,8624	< 0,07 mM	1
Ej. 2	9,79 * 10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> * s <sup>-1</sup>	0,944	0,005 - 0,05 mM	2,19
Ej. 3	7,65 * 10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> * s <sup>-1</sup>	0,8667	0,005 - 0,05 mM	1,71

Los datos anteriores indican claramente que la nitrona preparada a partir de t-octilamina y 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzaldehído siguiendo la ruta de síntesis mencionada anteriormente, es mejor en comparación con PBN en términos de eliminación del radical hidroxilo.

Se prepararon dos nitronas adicionales usando el procedimiento del Ejemplo 2, con amina PRIMENE 81-R (Ej. 4) o amina PRIMENE JM-T (Ej. 5). Estas nitronas, junto con la del Ej. 2 y PBN, se ensayaron en lubricante base para la anti-oxidación de acuerdo con el procedimiento ASTM E 2009. Los resultados para la temperatura de aparición de oxidación ("OOT") se presentan a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Nitrona	% en lubricante	OOT (°C)
ninguna	0	195
PBN	0,5	197
Ej. 2	0,5	227
Ej. 4	0,5	220
Ej. 5	0,5	203
PBN	0,25	196,5
Ej. 2	0,25	223

(continuación)

Nitrona	% en lubricante	OOT (°C)
Ej. 4	0,25	216,4
Ej. 5	0,25	204,5

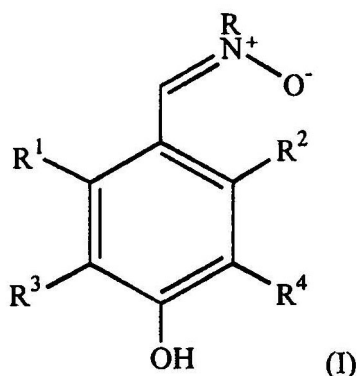
5 Las nitronas del Ej. 2, 4, y 5 junto con PBN y antioxidante (mezcla de mono-, di-, y tri-terc-butilfenol) se ensayaron en combustible biodiesel B-100 (combustible biodiesel al 100%, ASTM D 6751) para la anti-oxidación de acuerdo con el procedimiento de ensayo europeo EN 14112. Los resultados para el periodo de inducción en horas (h) a 110°C se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

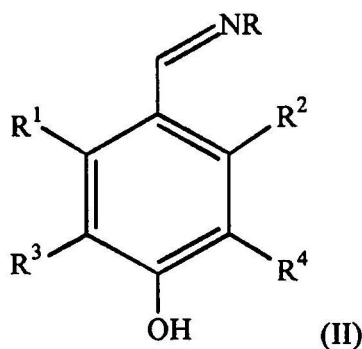
Nitrona	% en B-100	Periodo de inducción a 110°C (h)
ninguna	0	1,93
mezcla de mono-, di-, y tri-terc-butilfenol	0,01	9,57
Ej. 2	0,01	> 17
Ej. 4	0,01	12,15
Ej. 5	0,01	8,53
PBN	0,01	0,9
mezcla de mono-, di-, y tri-terc-butilfenol	0,005	6,81
Ej. 2	0,005	9,1
Ej. 4	0,0042	7,96
Ej. 5	0,0042	6,8
PBN	0,005	2,02

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una nitrona de fórmula (I)



en la que R es un grupo alquilo ramificado que tiene de cuatro a treinta átomos de carbono; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo; comprendiendo dicho procedimiento tratar una imina que tiene fórmula (II)



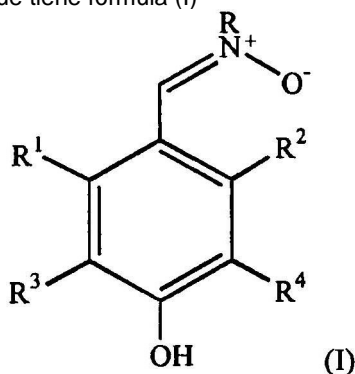
con peroxiácido para formar una mezcla de reacción.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que R es terciario y tiene de ocho a veintidós átomos de carbono; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo y el peroxiácido es ácido peroxibenzoico o un ácido peroxibenzoico sustituido.

25 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que R es terc-octilo; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son terc-butilo; y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno; y el peroxiácido es ácido meta-cloroperoxibenzoico.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la mezcla de reacción no se calienta a una temperatura mayor de 30°C.

30 5. Un procedimiento para estabilizar combustibles o aceites lubricantes; comprendiendo dicho procedimiento añadir del 0,001 al 5% en peso de una nitrona que tiene fórmula (I)

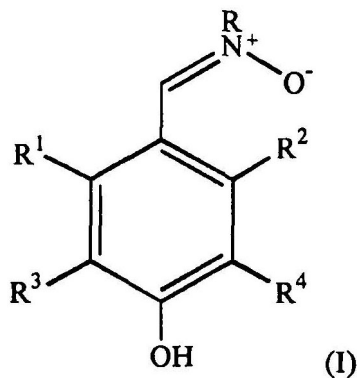


en la que R es un grupo alquilo ramificado que tiene de cuatro a treinta átomos de carbono; y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo.

40 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que R es terciario y tiene de ocho a veintidós átomos de carbono.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que R es terc-octilo; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo.

8. Un compuesto de fórmula (I)



en la que R es un grupo alquilo terciario que tiene de nueve a treinta átomos de carbono; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo.

9. El compuesto de la reivindicación 8, en el que R tiene de nueve a veintidós átomos de carbono; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno o metilo.

15 10. El compuesto de la reivindicación 9, en el que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son terc-butilo; y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno.