

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 517**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/00** (2006.01)

**C10L 1/185** (2006.01)

**C10M 129/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2013 PCT/US2013/072135**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO2014088898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2013 E 13808361 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2909291**

54 Título: **Éteres THPE**

30 Prioridad:

**06.12.2012 US 201261733957 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**19.06.2017**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**SWEDO, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 617 517 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

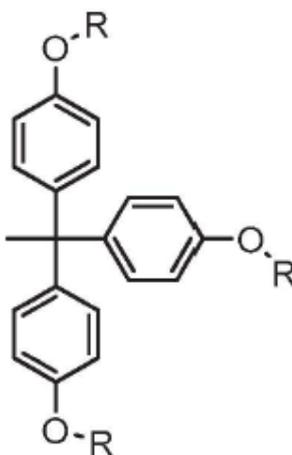
## Éteres THPE

Esta invención se refiere a un método para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites, y compuestos útiles en ellos.

- 5 El marcaje de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con diversos tipos de marcadores químicos es bien conocida en la técnica. Se han utilizado una diversidad de compuestos para este propósito, así como numerosas técnicas para la detección de los marcadores, p. ej., espectroscopía de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 7.858.373 describe el uso de una diversidad de compuestos orgánicos para su uso en el marcaje de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. Sin embargo, siempre existe la
- 10 necesidad de compuestos marcadores adicionales para estos productos. Las combinaciones de marcadores se pueden utilizar como sistemas de marcaje digital, con las relaciones de cantidades formando un código para el producto marcado. Serían deseables compuestos adicionales útiles como marcadores de combustibles y lubricantes para maximizar la disponibilidad de códigos. En esta invención se aborda el problema de encontrar marcadores adicionales útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

## 15 Estado de la invención

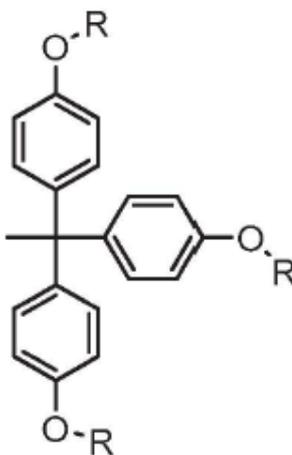
La presente invención proporciona un método para marcar un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente. El método comprende la adición a un hidrocarburo de petróleo o a un combustible líquido derivado biológicamente de al menos un compuesto con la fórmula (I),



(I)

- 20 en donde R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>; en donde cada uno de los compuestos que tiene la fórmula (I) está presente en una concentración de 0,01 ppm a 50 ppm.

La presente invención proporciona además un compuesto que tiene la fórmula (I),



(I)

en donde R es un alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>.

### Descripción detallada

Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas son en °C, a menos que se especifique lo contrario. Las concentraciones se expresan en partes por millón ("ppm") calculadas en base a peso/peso, o en base a la relación peso/volumen (mg/L); preferiblemente en base a la relación peso/volumen. La expresión "hidrocarburo de petróleo" se refiere a productos que tienen una composición predominantemente hidrocarbonada, aunque pueden contener cantidades menores de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos de petróleo incluyen los aceites crudos así como los productos derivados de los procesos de refinado de petróleo; incluyen, por ejemplo, aceite crudo, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para motores de reacción y aceite de calefacción. Los compuestos marcadores de esta invención pueden añadirse a un hidrocarburo de petróleo o a un combustible líquido derivado biológicamente; ejemplos de estos últimos son el combustible biodiesel, el etanol, el butanol, el éter terc-butílico de etilo o mezclas de los mismos. Una sustancia se considera un líquido si se encuentra en estado líquido a 20 °C. Un combustible biodiesel es un combustible derivado biológicamente que contiene una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, especialmente ésteres metílicos. El combustible biodiesel se produce normalmente por transesterificación de aceites vegetales vírgenes o reciclados, aunque también se pueden usar grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contenga etanol, en forma pura, o mezclado con hidrocarburos de petróleo, p. ej., "gasohol". Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarburo saturado, sustituido o no sustituido, que tiene de uno a veintidós átomos de carbono en una disposición lineal o ramificada. Se permite la sustitución en los grupos alquilo de uno o más grupos hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos alquilo no están sustituidos. Un grupo "alqueno" es un grupo alquilo que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono, preferiblemente un doble enlace carbono-carbono. Un grupo "arilo" es un sustituyente derivado de un compuesto hidrocarbonado aromático. Un grupo arilo tiene un total de seis a veinte átomos en anillo, a menos que se especifique lo contrario, y tiene uno o más anillos que están separados o condensados. Se permite la sustitución en los grupos arilo de uno o más grupos alquilo o alcoxi. Un grupo "aralquilo" es un grupo "alquilo" sustituido por un grupo "arilo". Preferiblemente, los compuestos de esta invención contienen elementos en sus proporciones isotópicas naturales.

En el compuesto de esta invención, R es alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>. Preferiblemente, los sustituyentes alquilo no están sustituidos. Preferiblemente, los grupos alquilo son lineales.

En el método de esta invención, R es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> o alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; preferiblemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Preferiblemente, los sustituyentes alquilo, alqueno y aralquilo no están sustituidos. Preferiblemente los grupos alquilo y alqueno son lineales.

Al utilizar los compuestos descritos en la presente memoria como marcadores, preferiblemente la cantidad mínima de cada uno de los compuestos añadidos al líquido a marcar es de al menos 0,02 ppm, preferiblemente de al menos 0,05 ppm, preferiblemente de al menos 0,11 ppm, preferiblemente de al menos 0,2 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima de cada marcador es 30 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 5 ppm, preferiblemente 2 ppm, preferiblemente 1 ppm, preferiblemente 0,5 ppm. Preferiblemente, la cantidad total máxima de compuestos marcadores es 100 ppm, preferiblemente 70 ppm, preferiblemente 50 ppm, preferiblemente 30 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 12 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 8 ppm, preferiblemente 6 ppm, preferiblemente 4 ppm, preferiblemente 3 ppm, preferiblemente 2 ppm, preferiblemente 1 ppm.

Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo de petróleo marcado o en el combustible líquido derivado biológicamente, es decir, no es posible determinar por observación visual sin ayuda de color u otras características que contiene un compuesto marcador.

Preferiblemente, un compuesto marcador es aquel que no se encuentra normalmente en el hidrocarburo de petróleo o en el combustible líquido derivado biológicamente al que se añade, ya sea como un constituyente del hidrocarburo de petróleo o del combustible líquido derivado biológicamente, o como un aditivo usado en el mismo.

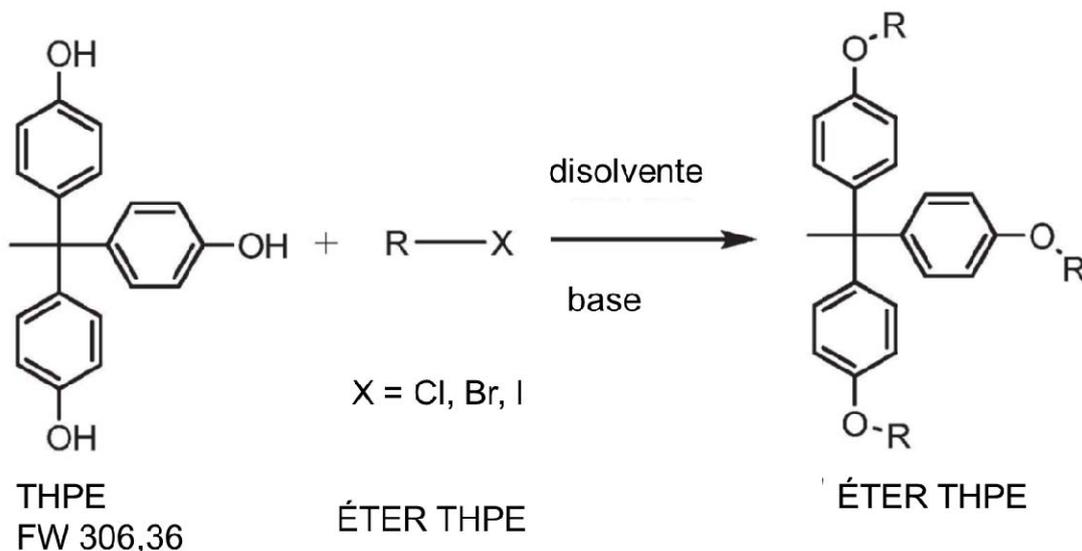
Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor del log P de al menos 3, en donde P es el coeficiente de reparto 1-octanol/agua. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un log P de al menos 4, preferiblemente de al menos 5. Los valores de log P que no se han determinado experimentalmente y publicado en la bibliografía se pueden estimar usando el método descrito en Meylan, W.M y Howard, P.H., *J. Pharm. Sci.*, Vol. 84, pp. 83 - 92 (1995). Preferiblemente, el hidrocarburo de petróleo o el combustible líquido derivado biológicamente es un hidrocarburo de petróleo o un combustible de biodiesel; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo; preferiblemente petróleo crudo, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para motores de reacción o combustible para calefacción; preferiblemente combustible diésel o gasolina; preferiblemente combustible diésel.

Preferiblemente, los compuestos marcadores se detectan separándolos, al menos parcialmente, de los constituyentes del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente usando una técnica

cromatográfica, p.ej., cromatografía de gases, cromatografía líquida, cromatografía en capa fina, cromatografía en papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, cromatografía de electroforesis capilar, intercambio iónico y exclusión molecular.

- 5 La cromatografía es seguida por al menos un: (i) análisis espectral de masas, y (ii) FTIR. Las identidades de los compuestos marcadores preferiblemente se determinan por análisis espectral de masas. Preferiblemente, el análisis espectral de masas se usa para detectar los compuestos marcadores en el hidrocarburo de petróleo o en el combustible líquido derivado biológicamente sin realizar separación alguna. Alternativamente, los compuestos marcadores pueden concentrarse antes del análisis, p.ej., destilando algunos de los componentes más volátiles de un hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente.
- 10 Preferiblemente, está presente más de un compuesto marcador. El uso de compuestos marcadores múltiples facilita la incorporación en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente de información codificada que se puede usar para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente. El código comprende las identidades y las cantidades relativas, p.ej., las relaciones enteras fijas, de los compuestos marcadores. Se pueden usar uno, dos, tres o más compuestos marcadores para formar el código. Los compuestos marcadores según esta invención pueden combinarse con marcadores de otros tipos, p.ej., marcadores detectados por espectrometría de absorción, incluyendo los descritos en la Patente de EE.UU. Nº 6.811.575; la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. 2004/0250469 y la Publicación de la Solicitud de Patente EP 1.479.749. Los compuestos marcadores se colocan directamente en el hidrocarburo de petróleo o en el combustible líquido derivado biológicamente o, alternativamente, se colocan en un grupo de aditivos que contiene otros compuestos, p. ej., aditivos antidesgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y el grupo de aditivos se añade al hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente.
- 15
- 20

25 Los compuestos descritos en la presente memoria pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica, p.ej., alquilación de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE) con un haluro de alquilo en presencia de una base. Por ejemplo, se pueden preparar éteres THPE según el siguiente esquema de reacción,



en donde R es como se ha definido anteriormente. Disolventes que pueden ser útiles incluyen, p. ej., disolventes apróticos polares. Bases adecuadas incluyen, p. ej., hidróxidos o alcóxidos de metal o de tetraalquilamonio.

### Ejemplos

- 30 Procedimiento general de síntesis

Se equipó un matraz de 3 bocas de 100 mL con un agitador magnético, un condensador de reflujo, una manta de nitrógeno y una camisa calefactora con un controlador de temperatura y un termopar.

- 35 El matraz se cargó con 0,01 moles de 1,1, 1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE), 0,03 moles de gránulos de hidróxido de potasio (KOH) y 25 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). La mezcla se agitó bajo nitrógeno y se calentó a 105°C. La agitación continuó hasta que los gránulos de KOH se disolvieron. La solución se enfrió luego a 50 °C y se añadieron 0,03 moles de haluro de alquilo (bromuro o cloruro) en una porción. Se observó una breve exotermia a 5 - 10 ° C, luego la temperatura bajó. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 65 °C, y se siguió el progreso de la reacción mediante un muestreo periódico para análisis de GC. Cuando la reacción se completó, la mezcla de

## ES 2 617 517 T3

reacción se enfrió por debajo de 50°C, después se vertió en aproximadamente 300 mL de agua que contenía unos pocos gránulos de KOH y varios gramos de cloruro sódico. Se añadió tolueno (aproximadamente 100 mL) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 - 60 minutos. La mezcla se transfirió a un embudo de decantación y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo con 1 X 50 mL de tolueno, y se combinaron las capas de tolueno. La solución de tolueno se lavó con 1 X 75 mL de agua y con 1 x 75 mL de solución acuosa de cloruro sódico saturada. La solución se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, después se eliminó el disolvente por evaporación rotatoria. El producto los alquil-éteres THPE se obtuvieron como aceites.

4,4',4''-(Etano-1,1,1-triil)tris(butoxi)benceno (THPE-4): 89,7% de rendimiento, > 91% de pureza por GC. <sup>1</sup>H-RMN: 0,957ppm / triplete / intensidad 9; 1,816 – 1,387ppm / multiplete / intensidad 11,43; 3,922 ppm / triplete / intensidad 6,51; 6,998 – 6,745ppm / multiplete / intensidad 13,67; 2,093ppm / singlete / Intensidad 2,52. <sup>13</sup>C-RMN:13,805, 19,223, 31,348, 67,444, 157,044, 113,501, 129,299, 141,607, 50,493 y 30,735 ppm. IR: 3.037, 2.955, 2.933, 2.870, 1.607, 1.578, 1.508, 1.469, 1.291, 1.248, 1.180, 1.052, 828, 639cm<sup>-1</sup>.

4,4',4''-(Etano-1,1,1-triil)tris(pentiloxi)benceno (THPE-5): 86,8% de rendimiento, > 93% de pureza por GC. <sup>1</sup>H-RMN: 0,920ppm / triplete; 1,454 – 1,356ppm / multiplete; 1,766ppm / cuartete; 2,095 ppm / singlete-intensidad combinada 30,63; 3,949ppm / triplete / intensidad 6,29; 6,998 – 6,745ppm / intensidad 13,95. <sup>13</sup>C-RMN:13,971, 22,421, 31,290, 28,209, 67,742, 157,052, 113,496, 129,499, 141,602, 50,493, y 30,739ppm. IR: 3.037, 2.958, 2.934, 2.871, 1.607, 1.578, 1.508, 1.472, 1.290, 1.247, 1.180, 1.146, 1.028, 876, 857, 828, y 605 cm<sup>-1</sup>.

4,4',4''-(Etano-1,1,1-triil)tris(hexiloxi)benceno (THPE-6): 85,9% de rendimiento, >80% de pureza por GC. <sup>1</sup>H-RMN: 0,897ppm / triplete / intensidad 9; 1,483 – 1,281ppm / multiplete / intensidad 17,36; 1,759pm / cuartete / intensidad 4,46; 3,918ppm / triplete / intensidad 6,29; 6,998 – 6,746ppm / multiplete / intensidad 13,95; 2,095ppm / singlete / intensidad 2,49. <sup>13</sup>C-NMR: 13,971, 22,545, 31,543, 25,709, 29,247, 67,776, 157,014, 113,496, 129,486, 50,476, y 29,247ppm. IR: 3.037, 2.931, 2.859, 1.607, 1.579, 1.508, 1.469, 1.290, 1.247, 1.180, 1.028, 829, y 606cm<sup>-1</sup>.

Análisis GC: Se siguió el progreso de la reacción utilizando un sistema Hewlett Packard Modelo 6890 GC con detector FID. La columna era una J & W Scientific DB-5, 7,5 metros x 0,25 mm x 1 μ de película. La temperatura inicial del horno fue de 50°C con un tiempo de espera inicial de 1 minuto. Esto fue seguido por un incremento de temperatura hasta 280°C a razón de 10°C / minuto, con un tiempo de espera final de 15 minutos. El inyector y el detector estaban ambos a 275°C. El tamaño de la muestra fue de 1 μL, el caudal de gas portador de helio fue de 1 mL / minuto, y la relación de split fue de 50:1.

Análisis IR: Estos se realizaron utilizando un espectrómetro Nicolet 560 FTIR. Para las muestras líquidas, se formó una película limpia entre dos placas de KBr a partir de una pequeña gota. El espectro IR se adquirió en el modo de transmisión de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Se utilizó una función de apodización tipo Happ-Genzel.

Análisis RMN: Los análisis <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN se obtuvieron usando un espectrómetro Bruker 200 NMR que opera a 4,7 T. Se obtuvieron espectros de <sup>1</sup>H-RMN usando un tiempo de acumulación de 8,2 segundos y un ancho de barrido de 2,0 KHz. Los espectros de <sup>13</sup>C-RMN se obtuvieron con un tiempo de acumulación de 4,7 segundos y un ancho de barrido de 7,0 KHz. Normalmente se empleó metanol-d<sub>4</sub> como disolvente NMR. Los desplazamientos químicos se referenciaron utilizando las resonancias del disolvente a 3,30 ppm para <sup>1</sup>H-RMN, y a 59,05 pm para <sup>13</sup>C-RMN.

Análisis GC/MS: Se prepararon soluciones de reserva de los alquil-éteres THPE en diclorometano. Estas soluciones se utilizaron para establecer los tiempos de retención de GC y los patrones de fragmentación de MS. Parámetros GC/MS:

- columna: Agilent DB 35m - 15 metros x 0,25 mm x 0,25 μ

- caudal: 1,5 mL / minuto gas portador He

- temperatura inicial del horno: 100°C

- incremento 1: 20°C / minuto hasta 280°C, luego mantener 10 minutos

- incremento 2: 20°C / minuto hasta 340°C, luego mantener 6 minutos

- temperatura de entrada: 280°C

- inserto: sin split ; vent: 15 minutos; forma cónica individual, lana de vidrio, desactivado

- volumen de inyección: 3 μL; viscosidad: 5 segundos; émbolo: rápido

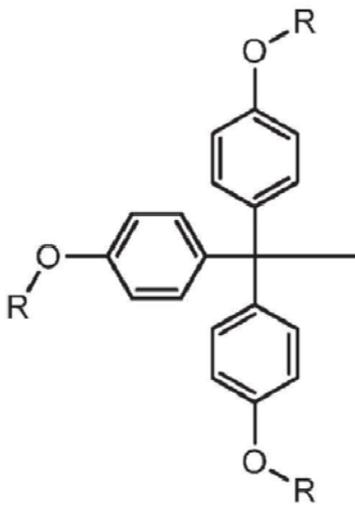
- temperatura de la línea de transferencia de masa: 280°C

- cuadrícula MS: 200°C; fuente MS: 250°C

- retraso del disolvente: 18,5 minutos

- 5 Estudios de Solubilidad: Se determinaron las propiedades de solubilidad de los alquil-éteres THPE mezclando 0,1 gramos de alquil-éter THPE con 0,9 gramos de disolvente. Las mezclas se calentaron a 60°C durante unos pocos minutos para asegurar la formación de soluciones homogéneas. Las soluciones se enfriaron a temperatura ambiente, después se colocaron en un congelador a -10°C. Las soluciones se chequearon diariamente para ver si se había producido alguna cristalización.

Tiempo de retención GC, GC/MS, y resultados de solubilidad:



Alquil-éter THPE

<b>R</b>	<b>Tiempo de retención GC, min.</b>	<b>Mayor masa de iones M/S</b>	<b>Solubilidad @ -10°C / 7 Días</b>
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	21,72	459	A,B,C,D
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	23,72	501	A,B,C,D
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	26,38	543	A,B,C,D

A = 75: 25 (v / v) Advasol 200H: ciclohexanona

- 10 B = 75: 25 (v / v) Advasol 200H: o-sec-butilfenol

C = 75: 25 (v / v) Advasol 200H - naftaleno agotado: ciclohexanona

D = 75: 25 (v / v) Advasol 200H - naftaleno agotado: o-sec-Butilfenol

Advasol 200H es un disolvente de hidrocarburo aromático mixto disponible de Advanced Aromatics.

**Linealidad y Reproducibilidad:**

- 15 Linealidad y reproducibilidad de THPE-5 en Turkey diésel:

Patrón	Patrón (mg/ml)	Sub (µg/ml)
THPE-5	1,62	9,71

40,44 mg en 25 ml de DCM, 0,15 ml de Reserva en 25 ml de Turkey Diésel

Standard	1	2	3	4	5
Subpatrón (µl)	100	200	300	400	500
THPE-5 (ppb)	97,1	194,1	291,2	388,2	485,3

## ES 2 617 517 T3

Linealidad:

Standard	Conc(ppb)	Área
1	97,1	42.150
2	194,1	86.251
3	291,2	127.366
4	388,2	167.807
5	485,3	209.809

El análisis de regresión lineal de estos puntos con la concentración en el eje x produjo una pendiente de 429,519 y la intercepción en y de 1.614,40, con  $R^2 = 0,9998$ .

5 Reproducibilidad:

Réplica	Área	Conc. (ppb)
1	11.8798	272,8
2	11.4157	262,0
3	11.0375	253,2
4	11.8687	272,6
5	11.6537	267,6
6	11.4857	263,6
Conc. Med.		265,3
% Recuperación		91,1
Desv. Est.		7,4
RSD		2,8

1. SIM: 501

2. Disolvente: Turkey diésel #6

Horno: 100 - 20C/min-280(10)-20C/min-340(4), 3µl,

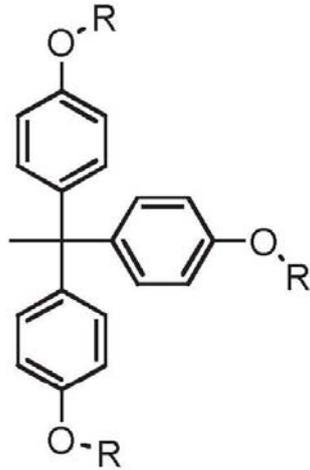
Retraso de la viscosidad: 1s.

10 Retraso del disolvente: 23min

Split abierto: 20min

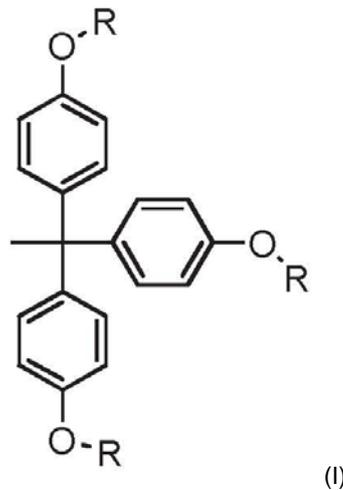
REIVINDICACIONES

1. Un método para marcar un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente; comprendiendo dicho método la adición a un hidrocarburo de petróleo o a un combustible líquido derivado biológicamente de al menos un compuesto con la fórmula (I),



5 en donde R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alqueniilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>; en donde cada uno de los compuestos con la fórmula (I) está presente en una concentración de 0,01 ppm a 50 ppm.

2. El método de la reivindicación 1, en el que R es un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> o un alqueniilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>.
3. El método de la reivindicación 2, en el que cada uno de los compuestos con la fórmula (I) está presente en una concentración de 0,02 ppm a 20 ppm.
- 10 4. El método de la reivindicación 3, en el que R es alquilo C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>.
5. El método de la reivindicación 4, en el que cada uno de los compuestos con la fórmula (I) está presente en una concentración de 0,05 ppm a 15 ppm.
6. El método de la reivindicación 5, en el que R es alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>.
- 15 7. Un compuesto con la fórmula (I),



en donde R es alquilo C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>.