

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 593**

51 Int. Cl.:

C07C 43/205 (2006.01)

C07C 39/14 (2006.01)

C07C 33/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2014 PCT/US2014/033004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14165776**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2014 E 14720038 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2953918**

54 Título: **Alquil tritil fenil éteres**

30 Prioridad:

05.04.2013 US 201361808672 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2018

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, PA 19106, US y
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BUTTERICK, ROBERT;
GREEN, GEORGE DAVID y
SWEDO, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 593 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

Alquil tritil fenil éteres

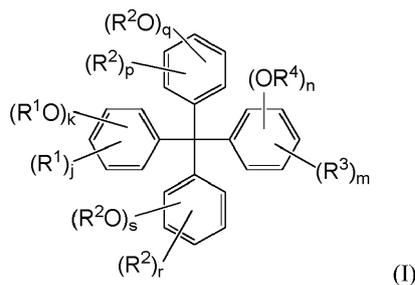
Esta invención se refiere a nuevos compuestos útiles en un método para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

- 5 El marcado de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con diversos tipos de marcadores químicos es bien conocido en la técnica. Se han usado una variedad de compuestos para este fin, así como numerosas técnicas para la detección de los marcadores, por ejemplo, espectroscopía de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 7.858.373 divulga el uso de una variedad de compuestos orgánicos para usar en la marcación de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. Sin embargo, siempre
- 10 existe la necesidad de compuestos marcadores adicionales para estos productos. Las combinaciones de marcadores se pueden usar como sistemas de marcado digital, con las proporciones de las cantidades formando un código para el producto marcado. Serían deseables compuestos adicionales útiles como marcadores de combustible y lubricante para maximizar los códigos disponibles. El problema abordado por esta invención es encontrar marcadores adicionales útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.
- 15 El documento WO-A-2012/177987 divulga compuestos para marcar combustibles y aceites, que son compuestos de 3,4-dialcoxitetrafenilmetano, que portan los sustituyentes (grupos alcoxi) en solo uno de los cuatro anillos de fenilo.

Exposición de la invención

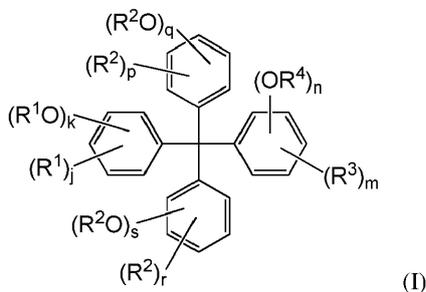
La presente invención, en sus diversos aspectos, es tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas.

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



- 20 en la que R^1 y R^2 representan independientemente alquilo C_1-C_6 ; R^3 es alquilo C_1-C_6 ; R^4 es alquilo C_1-C_{18} o heteroalquilo C_4-C_{18} ; j , k , p , q , r y s son independientemente cero, uno o dos; en la que m es uno y n es uno o n es dos y m es cero; con la condición de que al menos uno de j , k , p , q , r y s no sea cero y siempre que el siguiente compuesto conocido a partir de J. Chem. Soc. páginas 3089-3092 (1955) sea excluido: 2,4,4'-trimetoxitetrafenilmetano.
- 25

La presente invención proporciona además un método para marcar un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido de origen biológico; comprendiendo dicho método la adición a dicho hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico de al menos un compuesto que tiene la fórmula (I)



- 30 en la que R^1 y R^2 representan independientemente alquilo C_1-C_6 ; R^3 es alquilo C_1-C_6 ; R^4 es alquilo C_1-C_{18} o heteroalquilo C_4-C_{18} ; m es cero, uno, dos o tres; n es uno, dos o tres; y j , k , p , q , r y s son independientemente cero, uno o dos; siempre que al menos uno de j , k , p , q , r y s no sea cero; y en la que cada compuesto que tiene la fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm.

Descripción detallada

- 35 Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas están en $^{\circ}C$, a menos que se especifique lo contrario. Las concentraciones se expresan en partes por millón ("ppm") calculadas con base en la relación

peso/peso, o en una base peso/volumen (mg/L); preferiblemente en una base de peso/volumen. El término "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 petróleo crudo así como productos derivados de procesos de refinación de petróleo; incluyen, por ejemplo, 5 petróleo crudo, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para aviones y combustible para calefacción. Los compuestos marcadores de esta invención se pueden agregar a un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido de origen biológico; ejemplos de estos últimos son combustible biodiesel, etanol, butanol, etil ter-butil éter o mezclas de los mismos. Una sustancia se considera líquida si está en estado líquido a 20°C. Un combustible biodiesel es un combustible derivado biológicamente que contiene 10 una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, especialmente ésteres metílicos. El combustible biodiesel normalmente se produce 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, por ejemplo, "gasohol". Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de uno a veintidós átomos de carbono en una disposición lineal, ramificada o 15 cíclica. Se permite la sustitución en grupos alquilo de uno o más grupos OH o alcoxi; otros grupos pueden ser permitidos cuando se especifique en otra parte de la presente invención. Preferiblemente, los grupos alquilo están saturados. Preferiblemente, los grupos alquilo no están sustituidos. Preferiblemente, los grupos alquilo son lineales o ramificados. Un grupo "heteroalquilo" es un grupo alquilo en el que uno o más grupos metileno han sido reemplazados por O o S. Preferiblemente, los grupos heteroalquilo contienen de uno a seis átomos de O o S, preferiblemente de uno a cuatro, preferiblemente de uno a tres. Los grupos metileno reemplazados por O o S se unieron a otros dos átomos de carbono en el grupo alquilo correspondiente. Preferiblemente, los grupos heteroalquilo no contienen átomos S. Los grupos heteroalquilo pueden estar sustituidos con OH o grupos alcoxi C₁-C₆, preferiblemente grupos hidroxilo o alcoxi C₁-C₄. Los ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen oligómeros de 20 óxido de etileno, óxido de propileno que tienen de dos a seis unidades del óxido de alquileo (preferiblemente de dos a cuatro, preferiblemente dos o tres) u oligómeros de óxido de butileno que tienen de dos a cuatro unidades y un grupo hidroxilo terminal o alcoxi C₁-C₆ (preferiblemente hidroxilo o alcoxi C₁-C₄, preferiblemente hidroxilo o metoxi, preferiblemente hidroxilo); un ejemplo de un oligómero de óxido de etileno es $-(\text{CRH}_2)_i\text{O}$, donde i es un número entero de dos a seis y R² es hidrógeno o alquilo C₁-C₆. Preferiblemente, i es de dos a cuatro, preferiblemente dos o tres. Preferiblemente, R² es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno. Preferiblemente, los compuestos de esta invención contienen elementos en sus proporciones isotópicas naturales.

Preferiblemente, R¹ y R² son independientemente alquilo C₁-C₄; preferiblemente metilo o etilo; preferiblemente metilo. Preferiblemente, R¹ y R² están saturados. R¹, OR¹, R² y OR² pueden estar en cualquier posición disponible en los anillos de benceno a los que están unidos, preferiblemente las posiciones meta y para del carbono 35 cuaternario al que están unidos los cuatro anillos de benceno. Preferiblemente, j, k, p, q, r y s son independientemente cero o uno. Preferiblemente, k, q y s son cero. Preferiblemente, q = s y p = r. Preferiblemente, j es uno. Preferiblemente, p y r son uno. Preferiblemente, R⁴ es alquilo C₂-C₁₂ o heteroalquilo C₄-C₁₂, preferiblemente alquilo C₂-C₁₂, preferiblemente alquilo C₃-C₁₂, preferiblemente alquilo C₄-C₁₂, preferiblemente alquilo C₄-C₁₀, preferiblemente alquilo C₆-C₁₀. Preferiblemente, R⁴ está saturado. Preferiblemente, R⁴ es lineal o ramificado, preferiblemente lineal. Preferiblemente, R³ es alquilo C₂-C₆, preferiblemente alquilo C₃-C₆, preferiblemente alquilo C₄-C₆, preferiblemente alquilo C₃-C₄, preferiblemente sec-butilo, t-butilo o isopropilo. Preferiblemente, R³ está saturado. Preferiblemente, R³ es lineal o ramificado, preferiblemente ramificado. R³ y OR⁴ pueden estar en cualquier posición disponible en el anillo de benceno al que están unidos, preferiblemente las posiciones meta y para del carbono cuaternario al que están unidos los cuatro anillos de benceno. Preferiblemente, cuando n es uno, OR⁴ está 45 en la posición para. Preferiblemente m es cero, uno o dos; preferiblemente cero o uno. Preferiblemente n es uno o dos, preferiblemente uno. Preferiblemente, m es uno y n es uno. Preferiblemente, n es dos y m es cero. Cuando cualquiera de j, k, p, q, r, s, m y n es cero, el sustituyente asociado está ausente, por ejemplo, cuando m es cero, R³ está ausente.

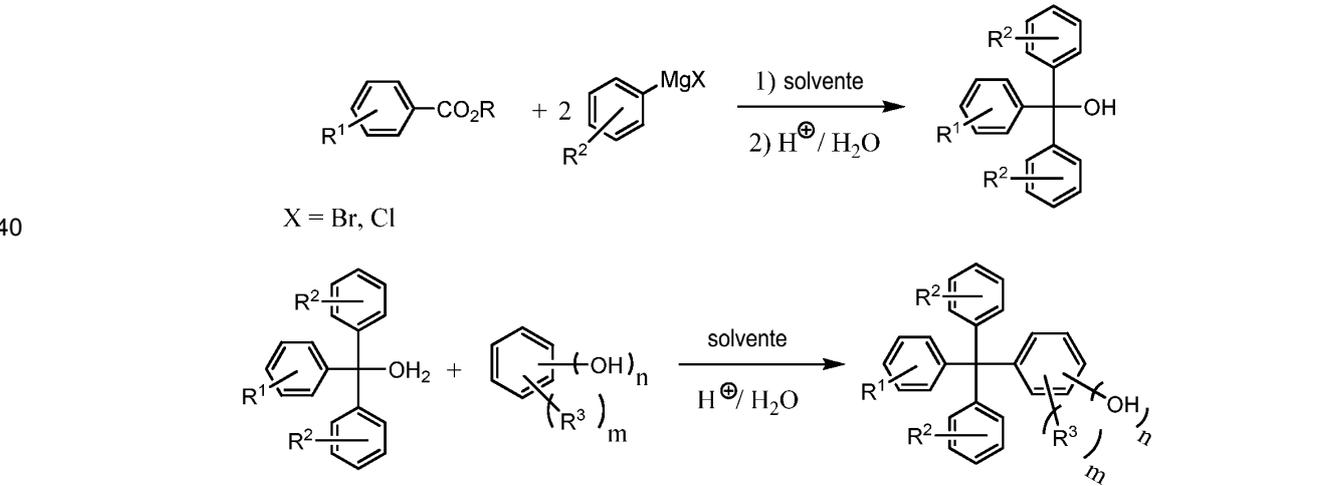
Al usar los compuestos de esta invención como marcadores, preferiblemente la cantidad mínima de cada compuesto añadido a un líquido a marcar es al menos 0,01 ppm, preferiblemente al menos 0,02 ppm, preferiblemente al menos 0,05 ppm, preferiblemente al menos 0,1 ppm, preferiblemente a menos 0,2 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima de cada marcador es 50 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, 55 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 el combustible líquido de origen biológico, es decir, no es posible determinar por observación visual sin ayuda del color u otras características que contiene un compuesto marcador. Preferiblemente, un compuesto marcador es uno que no ocurre normalmente en el hidrocarburo de petróleo o en el combustible líquido de origen biológico al que se agrega, ya sea como constituyente del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico en sí mismo, o como un aditivo usado en el mismo. 60

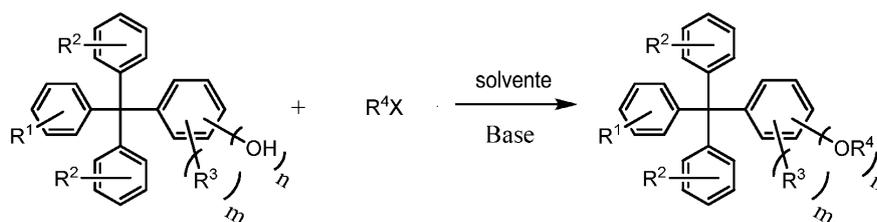
5 Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor log P de al menos 3, donde P es el coeficiente de partición 1-octanol/agua. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un log P de al menos 4, preferiblemente al menos 5. Los valores del log P que no se han determinado experimentalmente y que se informan en la bibliografía pueden estimarse usando el método divulgado en Meylan, WM & Howard, PH, J. Pharm. Sci., Vol. 84, páginas 83-92 (1995). Preferiblemente, el hidrocarburo de petróleo o el combustible líquido de origen biológico es un hidrocarburo de petróleo, combustible biodiesel o combustible de etanol; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo o combustible biodiesel; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo; preferiblemente petróleo crudo, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible para aviones o aceite de calefacción; preferiblemente gasolina.

10 Preferiblemente, los compuestos marcadores se detectan al menos parcialmente separándolos de los constituyentes del hidrocarburo de petróleo o del combustible líquido de origen biológico usando una técnica cromatográfica, por ejemplo, cromatografía de gases, cromatografía líquida, cromatografía en capa fina, cromatografía en papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, electroforesis capilar, intercambio iónico y cromatografía de exclusión molecular. La cromatografía es seguida por al menos uno de: (i) análisis espectral de masas, y (ii) FTIR. Las identidades de los compuestos marcadores preferiblemente se determinan por análisis espectral de masas. 15 Preferiblemente, el análisis espectral de masas se usa para detectar los compuestos marcadores en el hidrocarburo de petróleo o el combustible líquido de origen biológico sin realizar ninguna separación. Alternativamente, los compuestos marcadores se pueden concentrar antes del análisis, por ejemplo, destilando algunos de los componentes más volátiles de un hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico.

20 Preferiblemente, está presente más de un compuesto marcador. El uso de múltiples compuestos marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico de información codificada que puede usarse para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo o del combustible líquido de origen biológico. El código comprende las identidades y cantidades relativas, por ejemplo, relaciones enteras fijas, de los compuestos marcadores. Se pueden usar uno, dos, tres o más compuestos marcadores para formar el código. Los compuestos marcadores de acuerdo con esta invención se pueden combinar con marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados por espectrometría de absorción, que incluyen aquellos divulgados en la patente de Estados Unidos No. 6.811.575; la solicitud de patente de Estados Unidos publicada No. 2004/0250469 y la publicación de la solicitud EP No. 1.479.749. Los compuestos marcadores se colocan directamente en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico, o alternativamente, se colocan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, por ejemplo, aditivos antidesgaste para lubricantes, 25 detergentes para gasolina, etc., y el paquete de aditivos se agrega al hidrocarburo de petróleo o combustible líquido de origen biológico.

Los compuestos de esta invención se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, reacción de ésteres sustituidos con reactivos de Arilo de Grignard y arilación con fenoles sustituidos, seguido por alquilación con haluros orgánicos en presencia de una base. Por ejemplo, los éteres fenólicos tritilados se pueden preparar de acuerdo con el siguiente esquema de reacción, en el que, por simplicidad, j, p y r son uno y k, q y s son cero. Todos los otros símbolos son como se definió anteriormente. Los productos que tienen patrones de sustitución más complicados se pueden elaborar a partir de los materiales correspondientes de partida utilizando el mismo proceso. En una síntesis alternativa, una benzofenona sustituida o no sustituida se deja reaccionar con un reactivo de fenilo de Grignard sustituido o no sustituido para producir el tritil alquil fenol, que luego reacciona con R⁴X. 35





Ejemplos

Los reactivos y disolventes de laboratorio comunes se obtuvieron de Sigma-Aldrich, Fluka, VWR, Acros o Fisher Scientific, y se utilizaron tal como se recibieron. Los ésteres de ácido benzoico, reactivos de Grignard y los fenoles se obtuvieron de Sigma-Aldrich.

Procedimientos de análisis

Análisis de IR: los análisis de IR se realizaron usando un espectrómetro FTIR Nicolet 560. Para muestras líquidas, se colocó una pequeña gota como una película ordenada entre dos placas de KBr. El espectro IR se adquirió en el modo de transmisión de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Se utilizó una función de apodización de tipo Happ-Genzel.

Análisis de RMN: Se adquirieron los espectros de RMN tanto de 1H como ^{13}C usando un espectrómetro de RMN Bruker 200 que opera a 4,7 T. Los espectros de 1H se obtuvieron usando un tiempo de acumulación de 8,2 segundos y un ancho de barrido de 2,0 KHz; los espectros de ^{13}C se obtuvieron con un tiempo de acumulación de 4,7 segundos y un ancho de barrido de 7,0 KHz. Se usó típicamente metanol- d_4 como disolvente. Los desplazamientos químicos se referenciaron utilizando las resonancias del disolvente a 3,30 ppm para 1H , y a 59,05 ppm para ^{13}C .

Análisis de GPC: los análisis de GPC para seguir el progreso de las reacciones de síntesis y determinar la pureza del producto se realizaron usando un HPLC PerkinElmer Series 200. Se usaron dos columnas de pLgel de Polymer Laboratories en serie: 1) 300 mm x 7,5 mm, 3 μ , 100 Å; 2) 300 mm x 7,5 mm, 5 μ , 50 Å. Estas dos columnas están precedidas por una guarda columna. Las columnas se mantuvieron a 35°C. La fase móvil es 100% de THF a un flujo de 2 mL/minuto. La detección UV está a 270 nm. El tiempo de ejecución del programa es de 10 minutos.

Análisis de GC: los análisis GC para seguir el progreso de las reacciones de síntesis y determinar la pureza del producto se realizaron usando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Modelo 6890N con detector FID. La columna era una película, de 7 metros x 0,32 mm x 0,25 μ m, Thermo Scientific TR5. El programa de ejecución comenzó con el horno a 50°C con un tiempo de espera inicial de 1 minuto, seguido de una rampa de temperatura de hasta 280°C a 10°C/minuto y un tiempo de retención final de 20 minutos. La temperatura del puerto de inyección y las temperaturas del detector fueron ambas de 275°C. El tamaño de inyección de la muestra fue 1 μ L, y el gas portador fue helio a 1 mL/minuto.

Puntos de fusión: los puntos de fusión se determinaron usando un aparato Mel-Temp, y no se corrigieron.

Síntesis de alcoholes de alquil tritilo

Procedimiento general de síntesis: el siguiente ejemplo es representativo del procedimiento utilizado para la síntesis de todos los alcoholes de alquil tritilo. Los datos de síntesis se resumen en la Tabla 1 más adelante.

Fenildi-m-tolilmetanol [95938-57-1] (mmMTritOH): Un matraz de 4 bocas de 500 mL se equipó con una barra de agitación magnética, un embudo de adición de 60 mL y 4 tapones de vidrio. El equipo se secó durante la noche en un horno a 125°C. Una vez retirado del horno, el equipo se ensambló rápidamente y se enfrió a temperatura ambiente bajo una corriente de nitrógeno. El matraz se cargó con 200 mL de cloruro de m-tolil magnesio 1,0 M en THF (0,2 moles). El embudo de adición se cargó con 13,63 gramos (0,1 moles) de benzoato de metilo en 30 mL de THF seco. Bajo una atmósfera de nitrógeno, la solución de benzoato de metilo se añadió gota a gota a la solución agitada de Grignard durante un período de aproximadamente 2,5 horas. Durante la adición, la solución de Grignard cambió de un color amarillo-marrón a un color violeta. Poco después de que comenzara la adición, se observó una exotermita a aproximadamente 37°C. La velocidad de adición se ajustó para mantener la temperatura de la mezcla de reacción a esta temperatura o por debajo de esta. Después de que se completó la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60°C durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se agitó luego a temperatura ambiente durante varios días. El análisis de GC de una muestra de la mezcla de reacción mostró la presencia de éster de benzoato sin reaccionar. La mezcla de reacción se calentó nuevamente a 60-65°C, controlando la formación del producto por análisis de GC. Después de aproximadamente 10 horas, la cantidad de éster sin reaccionar era ligeramente superior a 2% del área, y la cantidad de mmMTritOH era > 85% del área. La mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla de 100 mL de ácido sulfúrico al 10% en volumen en agua y aproximadamente 300 gramos de hielo. Se añadieron aproximadamente 100 mL de éter, y la mezcla se agitó hasta que el hielo se derritió. La mezcla se transfirió a un embudo de decantación, y las capas se separaron. La capa acuosa se extrajo con 1 x 50 mL de

éter, y las capas de éter se combinaron. Las capas de éter combinadas se lavaron con 2 x 50 mL de solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y luego con 2 x 50 mL de solución acuosa saturada de cloruro de sodio. La solución de éter se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, luego se filtró y el disolvente se eliminó mediante evaporación rotativa para obtener 26,33 gramos de mMTritOH como un aceite ámbar viscoso. Rendimiento = 91,3%. La pureza del producto por análisis de GC fue > 91% del área. La estructura del producto se confirmó por IR, RMN de ^1H y ^{13}C , y análisis de GC/MS.

Síntesis de alquil tritil fenoles

Procedimiento general de síntesis: el siguiente ejemplo es representativo del procedimiento utilizado para la síntesis de todos los alquil tritil fenoles. Los datos de síntesis se resumen en la Tabla 2 más adelante.

10 2-(sec-butil)-4-(difenil)(p-tolil)metil)fenol (pMS4): un matraz de 3 bocas de 100 mL se equipó con un agitador magnético y un condensador de reflujo con una atmósfera de nitrógeno. El matraz se cargó con 6,86 gramos (0,025 moles) de difenil (p-tolil) metanol (pMTritOH; [5440-76-6]), con 3,76 gramos (0,025 moles) de o-sec-butilfenol, y con 50 mL de ácido acético glacial. La mezcla se agitó bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente para obtener una solución amarilla clara. A esta solución se agregaron 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. La solución amarilla clara de ácido acético se volvió inmediatamente marrón rojiza. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente, controlando el progreso de la reacción por análisis de GPC. Después de 6 días, la cantidad de o-sec-butilfenol que no había reaccionado había disminuido a aproximadamente 7% del área, y la cantidad de mMMS4 presente había aumentado a aproximadamente 83% del área. La mezcla de reacción se vertió en aproximadamente 250 mL de agua y se añadieron aproximadamente 150 mL de tolueno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora, luego la mezcla se transfirió a un embudo de decantación. Las capas se separaron, y la capa acuosa se extrajo con 1 x 50 mL de tolueno, y las capas de tolueno se combinaron. La solución de tolueno se lavó con 1 x 100 mL de agua y con 1 x 100 mL de solución acuosa saturada de cloruro de sodio. La solución de tolueno se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, luego se filtró y el disolvente se eliminó mediante evaporación rotatoria para obtener 10 gramos de pMS4 como un aceite rojo oscuro viscoso. El rendimiento fue del 100%; la pureza del producto por análisis de GPC fue del 82% del área. La estructura del producto se confirmó por IR, RMN ^1H y ^{13}C , y análisis GC/MS.

Síntesis de alquil tritil fenil éteres

Procedimiento general de síntesis: el siguiente ejemplo es representativo del procedimiento utilizado para la síntesis de todos los alquil tritil fenil éteres. Los datos de la síntesis se resumen en la Tabla 3 más adelante.

30 ((3,4-Bis(hexiloxi)fenil)(p-tolil)metileno)dibenceno (pM3,4-6): un matraz de 3 bocas de 100 mL se equipó con un agitador magnético, un condensador de reflujo con una atmósfera de nitrógeno, y una manta calefactora con un controlador de temperatura y un termopar. El matraz se cargó con 3,67 gramos (0,01 moles) de 4-(difenil(p-tolil) metil)benceno-1,2-diol (pM3,4), 1,41 gramos (0,21 moles) de gránulos de hidróxido de potasio al 85%, y con 25 mL de dimetilsulfóxido. La mezcla se agitó en nitrógeno y se calentó a 105°C. Se continuó calentando y agitando hasta que se disolvieron todos los gránulos de hidróxido de potasio. Se obtuvo una solución rojo oscuro. La mezcla de reacción se enfrió a 55°C, y se añadieron 3,30 gramos (0,02 moles) de bromohexano en una porción. Se observó un exotermia a 66°C. La mezcla de reacción se mantuvo entonces a 65°C y se controló por análisis de GC. Después de 2 horas, casi no quedó pM3,4. La mezcla de reacción se vertió en aproximadamente 250 mL de agua que contenía algunos gránulos de hidróxido de potasio y varios gramos de cloruro de sodio. Se añadieron aproximadamente 150 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora. La mezcla se transfirió a un embudo de decantación y las capas se separaron. La capa acuosa se extrajo con 1 x 50 mL de tolueno y las capas de tolueno se combinaron. La solución de tolueno se lavó con 1 x 75 mL de solución acuosa saturada de cloruro de sodio, y luego se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se eliminó mediante evaporación rotatoria para obtener 3,80 gramos de pM3,4-6 como un aceite rojo oscuro. El rendimiento fue del 71%. La pureza fue > 90% del área por GC. La estructura del producto se confirmó por IR, RMN de ^1H y ^{13}C , y análisis de GC/MS.

Estudios de evaluación del candidato

Estudios de GC/MS: se prepararon soluciones madre del candidato de alquil tritil fenil éter en diclorometano (DCM). Estas soluciones de DCM se usaron para establecer tiempos de retención de GC y patrones de fragmentación de MS. Un resumen de los tiempos de retención de GC y los datos de fragmentación de MS se resumen en la Tabla 4 más adelante

Parámetros de GC/MS:

- Columna: Agilent DB 35m, 15,0 m X 0,25 mm X 0,25 μ
- Velocidad de flujo: 1,5 mL/min. Gas portador He
- Horno: inicial: 100°C
- Rampa 1: 20°C/min hasta 280°C; mantener: 10 min.

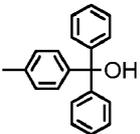
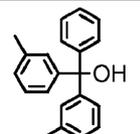
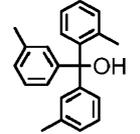
- Rampa 2: 20°C/min hasta 340°C; mantener: 6 min.
 - Temperatura de entrada: 280°C
 - Insertar: sin divisor; purga: 15 min, Cono simple, lana de vidrio, desactivado, 5062-3587
 - Volumen de inyección: 3 µL; Viscosidad: 5 s, Émbolo: rápido
- 5
- Temp de la línea de transferencia de masa: 280°C
 - Cuadrupolo de MS: 200°C; Fuente de MS: 250°C
 - Retardo del disolvente: 18,5 min.

10 Estudios de solubilidad: Las propiedades de solubilidad de los alquil tritil fenil éteres se determinaron mezclando 0,1 gramos de muestra de ensayo con 0,9 gramos de disolvente. Las mezclas se calentaron a 60°C durante unos minutos para preparar soluciones homogéneas. Las soluciones se volvieron a enfriar a temperatura ambiente y luego se colocaron en un congelador a -10°C. Las soluciones se verificaron diariamente para observar si se había producido cristalización. Los solventes evaluados fueron ADVASOL 200H (disolvente con mezcla de aromáticos de Advanced Aromatics), ADVASOL 200H ND (disolvente con mezcla de aromáticos sin naftaleno de Advanced Aromatics), ciclohexanona y o-sec-butil fenol (OSBP). Los resultados de los datos de solubilidad se resumen en la

15 Tabla 5 a continuación.

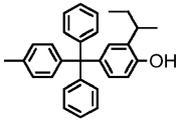
Resumen de la evaluación: El tiempo de retención de GC, la fragmentación de GC/MS y los resultados del comportamiento de solubilidad de los alquil tritil fenil éteres fueron todos favorables para su aplicación como marcadores de combustible.

Tabla 1: Datos de síntesis para alcoholes de alquil tritilo

Estructura	Designación	PM	% de Rendimiento	Pureza por % área de GC	pf, °C
	pMTritOH	274,36	92,2	96,4	78-79
	mmMTritOH	288,38	90	> 91	petróleo
	ommMTritOH	302,41	88,5	> 51	petróleo

20

Tabla 2: Datos de la Síntesis para Alquil Tritil Fenoles

Estructura	Designación	PM	% de Rendimiento	Pureza por % área de GC	pf, °C
	pMS4	406,56	100	82	petróleo

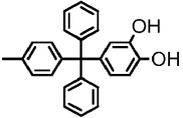
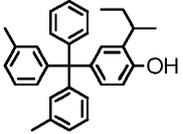
<u>Estructura</u>	<u>Designación</u>	<u>PM</u>	<u>% de Rendimiento</u>	<u>Pureza por % área de GC</u>	<u>pf, °C</u>
	pM3,4	366,45	55	89	175 - 180
	mmMS4	420,59	78	(75)	petróleo

Tabla 3: Datos de síntesis para alquil tritil fenil éteres

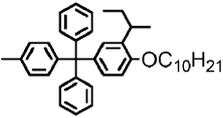
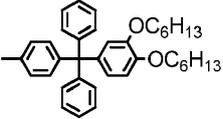
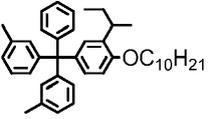
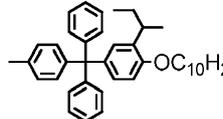
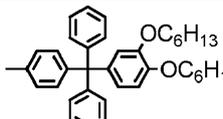
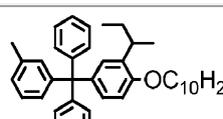
<u>Estructura</u>	<u>Designación</u>	<u>PM</u>	<u>% de Rendimiento</u>	<u>Pureza por % área de GC</u>	<u>pf, °C</u>
	pMS4-10	546,82	89	(> 75)	petróleo
	pM3,4-6	534,77	71	> 90	petróleo
	mmMS4-10	560,40	79,6	(70)	petróleo

Tabla 4: Resumen del tiempo de retención de GC y datos de fragmentación de GC/MS para alquil tritil fenil éteres

<u>Estructura</u>	<u>Designación</u>	<u>PM</u>	<u>Tiempo de retención de GC, Min.</u>	<u>Masa del ión principal de GC/MS, m/e</u>
	pMS4-10	546,82	22,24	546, 469
	pM3,4-6	534,77	22,89	534, 457, 373
	mmMS4-10	560,40	21,69	560, 469

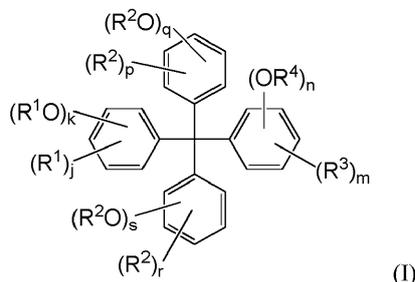
ES 2 690 593 T3

Tabla 5: Resumen de datos de solubilidad para Alquil Tritel Fenil Éteres

Alquil Tritel fenil éter	Alquil Tritel fenil éter % en peso	Sistema disolvente	Solubilidad a -10°C, Días
pMS4-10	10	200H - OSBP (75:25, p:p)	Soluble después de 7 días
		200H ND - OSBP (75:25, p:p)	Soluble después de 7 días
		200H	Soluble después de 7 días
		200H ND	Soluble después de 7 días
		200H - ciclohexanona (75:25, p:p)	Soluble después de 7 días
		200H ND - ciclohexanona (75:25, p:p)	Soluble después de 7 días
pM3,4-6	10	200H - OSBP (75:25, p:p)	Soluble después de 76 días
		200H ND - OSBP (75:25, p:p)	Soluble después de 76 días
		200H	Soluble después de 18 días; cristales después de 35 días
		200H ND	Soluble después de 18 días; cristales después de 35 días
		200H - ciclohexanona (75:25, p:p)	Soluble después de 7 días
		200H ND - ciclohexanona (75:25, p:p)	Soluble después de 7 días
mmMS4-10	10	200H - OSBP (75:25, p:p)	Soluble después de 102 días
		200H - ciclohexanona (75:25, p:p)	Soluble después de 102 días

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la fórmula (I)



5 en la que R¹ y R² representan independientemente hidrocarbilo C₁-C₆; R³ es hidrocarbilo C₁-C₆; R⁴ es hidrocarbilo C₁-C₁₈ o heterohidrocarbilo C₄-C₁₈; j, k, p, q, r y s son independientemente cero, uno o dos; en donde m es uno y n es uno o n es dos y m es cero; siempre que al menos uno de j, k, p, q, r y s no sea cero; en donde dichos grupos hidrocarbilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y/o pueden estar sustituidos con uno o más grupos OH o alcoxi; y en donde dichos grupos heterohidrocarbilo son grupos hidrocarbilo en los que uno o más grupos metileno han sido reemplazados por O o S y que pueden estar además sustituidos con OH o grupos alcoxi C₁-C₆, con la excepción del siguiente compuesto:

10

2,4,4'-trimetoxitetrafenilmetano.

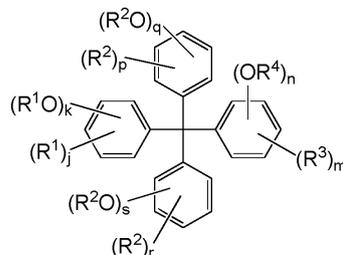
2. El compuesto de la reivindicación 1 en el que j, p y r son cero o uno; y k, q y s son cero.

3. El compuesto de la reivindicación 2 en el que R⁴ es hidrocarbilo C₂-C₁₂ saturado.

4. El compuesto de la reivindicación 3 en el que R¹ y R² representan independientemente hidrocarbilo C₁-C₄

15 5. El compuesto de la reivindicación 4 en el que R³ es hidrocarbilo C₃-C₆.

6. Un método para marcar un hidrocarburo de petróleo o un combustible de origen biológico que se encuentra en estado líquido a 20°C; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo de petróleo o combustible de origen biológico al menos un compuesto que tiene la fórmula (I)



20 en donde R¹ y R² representan independientemente hidrocarbilo C₁-C₆; R³ es hidrocarbilo C₁-C₆; R⁴ es hidrocarbilo C₁-C₁₈ o heterohidrocarbilo C₄-C₁₈; m es cero, uno, dos o tres; n es uno, dos o tres; y j, k, p, q, r y s son independientemente cero, uno o dos; siempre que al menos uno de j, k, p, q, r y s no sea cero; en donde dichos grupos hidrocarbilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y/o pueden estar sustituidos con uno o más grupos OH o alcoxi; en donde dichos grupos heterohidrocarbilo son grupos hidrocarbilo en los que uno o más grupos metileno han sido reemplazados por O o S y que pueden estar además sustituidos con OH o grupos alcoxi C₁-C₆; y en donde cada compuesto que tiene la fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm.

25

7. El método de la reivindicación 6 en el que m es uno y n es uno o n es dos y m es cero.

8. El método de la reivindicación 6 en el que n es uno o dos; m es cero o uno; j, p y r son cero o uno; y k, q y s son cero.

30 9. El método de la reivindicación 8, en el que R⁴ es hidrocarbilo C₂-C₁₂ saturado.

10. El método de la reivindicación 9 en el que R¹ y R² representan independientemente hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₄.

11. El método de la reivindicación 9 en el que R³ es hidrocarbilo C₃-C₆.