



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) Número de Publicação: PT 101348 B

(51) Classificação Internacional: (Ed. 7 )  
C07C211/43 A C09K015/00 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

<b>(22) Data de depósito:</b> 1993.08.27	<b>(73) Titular(es):</b> INETI-INST.NAC.ENGENH.E.TECNOL.INDUSTRIAL AZINHAGA DOS LAMEIROS 1699 (EST. PAÇO DO LUMIAR) 1100 LISBOA PT
<b>(30) Prioridade:</b>	<b>(72) Inventor(es):</b> BÁRBARA MANUELA SILVA GIGANTE CARVALHEIRO PT MARIA JOÃO OLIVEIRA BAPTISTA MARCELO CURTO PT MARIA JOÃO DE SOUSA BRITES PT ANA CRISTINA BRANDÃO DA FONSECA OLIVEIRA PT
<b>(43) Data de publicação do pedido:</b> 1995.03.01	<b>(74) Mandatário(s):</b> JOSÉ LUÍS FAZENDA ARNAUT DUARTE RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT
<b>(45) Data e BPI da concessão:</b> 06/00 2000.06.21	

**(54) Epígrafe:** NOVAS AMINAS AROMÁTICAS SECUNDÁRIAS DERIVADAS DE COLOFÓNIA PARA APLICAÇÃO COMO ANTIOXIDANTES E ANTIOZONANTES

**(57) Resumo:**

AMINAS AROMÁTICAS; COLOFÓNIA; ANTIOXIDANTES; ANTIOZONANTES





Modalidade e n.º (11)	T. D.	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional: (6)
Patente 10348		26.8.93	

Requerente (71):

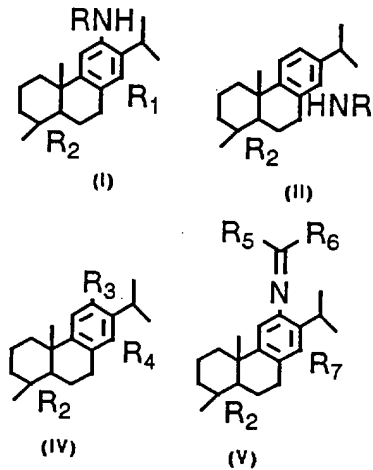
Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

Inventores (72):

Reivindicação de prioridade(s) (30)

Data do pedido	Pais de Origem	N.º de pedido

Figura (para interpretação do resumo)



Epigrafe: (54)

Novas Aminas Aromáticas Secundárias  
Derivadas de Colofónia com Aplicação como  
Antioxidantes e Antiozonantes

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

As novas aminas aromáticas secundárias de fórmulas gerais (I) e (II) em que R é um grupo alquilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, R<sub>1</sub> é hidrogénio, um grupo nitro, amina ou amina substituída com um grupo alquilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, podendo ser diferente ou igual a R, e R<sub>2</sub> é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina secundária ou terciária; e as novas aldiminas de fórmula geral (V), em que R<sub>2</sub> é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina secundária ou terciária ou imina, R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> é hidrogénio, grupo alquilo, arilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, com R<sub>5</sub> igual ou diferente de R<sub>6</sub>, e R<sub>5</sub> diferente de R<sub>6</sub> quando um de R<sub>5</sub> ou R<sub>6</sub> for igual a hidrogénio, e



Modalidade e n.º (11)	T.D.	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Patente		26.8.93	

## Resumo (continuação) (57)

R<sub>7</sub> é hidrogénio, amina primária, nitro ou NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, e um processo para a sua preparação caracterizado por envolver a alquilação redutiva, na presença de cetonas ou de aldeídos e de um solvente, dos intermediários de fórmula geral (IV), em que R<sub>2</sub> é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina secundária ou terciária, R<sub>3</sub> é hidrogénio, nitro ou amino e R<sub>4</sub> é nitro, amino ou hidrogénio, com R<sub>3</sub> igual ou diferente de R<sub>4</sub>, excepto quando R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub> é hidrogénio, em que R<sub>3</sub> é sempre diferente de R<sub>4</sub>, para produzir directamente rendimentos elevados dos compostos de fórmulas gerais (I) ou (II), ou as aldiminas intermediárias de fórmula geral (V), que podem ser convertidas nos compostos de fórmulas gerais (I) e (II) por redução. Os compostos de fórmulas gerais (I) e (II), que possuem peso molecular elevado, baixa volatilidade e toxicidade reduzida, têm aplicação como agentes antioxidantes e antiozonantes; os compostos de fórmulas gerais (I) e (II) possuindo pelo menos um grupo amina primário, e/ou um grupo carboxilo e/ou um grupo hidroxilo podem ser utilizados em composições para utilização como agentes de ligações cruzadas ("cross-linking") com propriedades antioxidantes e antiozonantes.

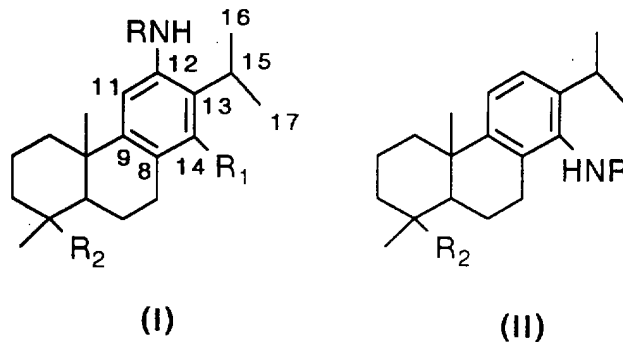
NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

## MEMÓRIA DESCRITIVA

**NOVAS AMINAS AROMÁTICAS SECUNDÁRIAS DERIVADAS DE  
COLOFÓNIA PARA APLICAÇÃO COMO ANTIOXIDANTES E  
ANTIOZONANTES**

A presente invenção refere-se a novas aminas aromáticas secundárias derivadas de colofónia, com aplicação como antioxidantes e antiozonantes, e a processos de as preparar.

O objecto da invenção são as novas aminas aromáticas secundárias de fórmulas gerais (I) e (II)



em que R é um grupo alquilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, R<sub>1</sub> é hidrogénio, um grupo nitro, amina ou amina substituída com um grupo alquilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, podendo ser diferente ou igual a R, e R<sub>2</sub> é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina secundária ou terciária, e a processos para as preparar a partir de colofónia, através de intermediários já conhecidos ou de novas aldiminas intermediárias.

O uso de antioxidantes em borrachas é essencial para retardar a deterioração oxidativa provocada pelo calor, pela luz e pelo oxigénio, sendo necessário proteger

muitas das borrachas sintéticas com antioxidantes após a etapa de polimerização, de modo a assegurar um processamento mais fácil, boa estabilidade na armazenagem e produtos finais de elevada qualidade.

Quer na produção de pneus, que representa mais de 60% do consumo de borracha a nível mundial, quer nas restantes aplicações numa grande variedade de outros produtos de consumo, é necessária a utilização de antioxidantes, geralmente os mais eficazes do tipo amina, em especial das classes das difenilaminas e fenilenodiaminas, particularmente pela sua capacidade para retardar a fadiga do material em pneus e cintas de borracha. Contudo, grande parte destes antioxidantes são voláteis e podem ser extraídos pela água ou por outros fluidos, com efeitos adversos no envelhecimento e tempo de vida útil dos produtos de consumo [S. Avirah e R. Joseph, *Angew. Makromol. Chem.*, 193, 1 (1991)].

A tecnologia da utilização de antioxidantes pouco mudou nos últimos vinte anos, embora tenha sido desenvolvidos alguns antioxidantes quimicamente ligados aos polímeros [Polymerization Stabilized Nitrile Rubbers, Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, EUA; M. E. Cain *et al.*, *Rubber Chem. Technol.*, 45, 204 (1972); P. P. Nicholas, A. M. Luxeder, L. A. Brooks e P. A. Hammes, Antioxidants and Antiozonants in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, N. Y., Vol. 3, 1978, p. 133].

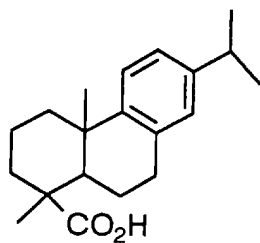
Dos antioxidantes comerciais disponíveis, os do tipo amina, mais eficazes no fabrico de borrachas, são todos eles produzidos a partir de anilina ou de anilinas substituídas, e.g. difenilamina [P. P. Nicholas, A. M. Luxeder, L. A. Brooks e P. A. Hammes, Antioxidants and Antiozonants in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, N. Y., Vol. 3, 1978, p. 133], bastante voláteis e com propriedades mutagénicas e cancerígenas.

Muitas das aminas aromáticas secundárias derivadas da *p*-fenilenodiamina

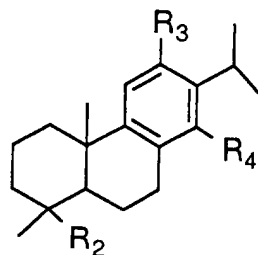
são activas quer como antioxidantes, quer como antiozonantes, sendo adicionadas aos elastómeros insaturados para reduzir a reacção do ozono com as ligações duplas carbono-carbono do polímero, a qual pode em última análise conduzir à ruptura de cadeias poliméricas e consequente envelhecimento dos materiais [P. P. Klemchuck, Antioxidants, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., VCH, Weinheim, Vol. 3, 1985, p. 91-111]. Recentemente Ivan *et al.* [G. Ivan, E. Tavaru e M. Giurginca, *Acta Polymerica*, 47, 507 (1991)] demonstraram a capacidade protectora superior de diaminas aromáticas secundárias como agentes de ligações cruzadas ("cross-linking") com propriedades antioxidantes em borracha butílica halogenada.

O processo da presente invenção conduz à produção de aminas aromáticas secundárias de peso molecular elevado, baixa volatilidade e toxicidade reduzida, e pode utilizar como material de partida a colofónia ou o ácido abiético, cuja desidrogenação, por métodos bem estabelecidos [ver, por exemplo, E. E. Fleck e S. Palkin, Patente Americana 2,239,555 (1941); N. J. Halbrook e R. V. Lawrence, Patente Americana 3,579,571 (1971)], conduz ao ácido desidroabiético (III), ou ainda a colofónia desidrogenada comercial, cujo principal componente é o ácido desidroabiético.

As novas aminas aromáticas secundárias de fórmulas gerais (I) e (II) da presente invenção são produzidas a partir do ácido desidroabiético (III) através dos intermediários de fórmula geral (IV),



(III)



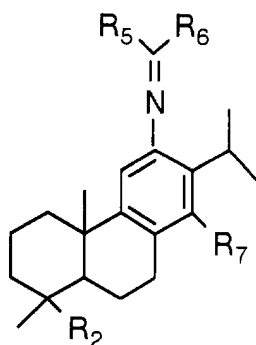
(IV)

em que  $R_2$  é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina secundária ou terciária,  $R_3$  é hidrogénio, nitro ou amina e  $R_4$  é nitro, amina ou hidrogénio, com  $R_3$  igual ou diferente de  $R_4$ , excepto quando  $R_3$  ou  $R_4$  é hidrogénio, em que  $R_3$  é sempre diferente de  $R_4$ .

A nitração do ácido desidroabiético (III) ou de um seu derivado, por exemplo um éster metílico, com mistura sulfo-nítrica origina o correspondente derivado 12,14-dinitro já conhecido (IV,  $R_2=CO_2H$  ou  $CO_2Me$ ,  $R_3=R_4=NO_2$ ) [L. F. Fieser e W. P. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 159 (1938)]. Os ácidos 12-nitrodesidroabiético (IV,  $R_2=CO_2H$ ,  $R_3=NO_2$ ,  $R_4=H$ ) e 14-nitrodesidroabiético (IV,  $R_2=CO_2H$ ,  $R_3=H$ ,  $R_4=NO_2$ ), já conhecidos, podem ser obtidos como uma mistura por tratamento com ácido nítrico em anidrido acético e separados por cristalização fraccionada [E. Ochiai e M. Ohta, *Yakugaku Zasshi*, 74, 203 (1954)].

Por hidrogenação catalítica dos derivados mono- ou di-nitrados [E. R. Littmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1419 (1938)] ou por redução [A. Tahara, M. Shimagaki, M. Itoh, Y. Harigaya e M. Ohta, *Chem. Pharm. Bull.*, 23, 3189 (1975)] são produzidos os correspondentes derivados mono-amino (IV,  $R_3=NH_2$ ,  $R_4=H$ ; e IV,  $R_3=H$ ,  $R_4=NH_2$ ) ou di-amino já conhecidos (IV,  $R_3=R_4=NH_2$ ).

As novas aminas aromáticas secundárias de fórmulas gerais (I) e (II) da presente invenção são produzidas com rendimentos elevados a partir dos intermediários de fórmula geral (IV) em que pelo menos um dos grupos  $R_3$  e  $R_4$  é um grupo nitro ou amina por alquilação redutiva dos derivados nitrados ou dos derivados aminados com cetonas ou aldeídos, numa só etapa, ou em duas etapas através das novas aldíminas intermediárias de fórmula geral (V),



(V)

em que  $R_2$  é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina secundária ou terciária, ou imina,  $R_5$  e  $R_6$  é hidrogénio, grupo alquilo, arilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, com  $R_5$  igual ou diferente de  $R_6$ , e  $R_5$  diferente de  $R_6$  quando um de  $R_5$  ou  $R_6$  for igual a hidrogénio, e  $R_7$  é hidrogénio, amina primária, nitro ou  $NR_5R_6$ , e que são obtidas a partir dos derivados nitrados ou dos derivados amina e de cetonas ou aldeídos, e subsequente redução das aldiminas, por exemplo com um hidreto metálico.

A alquilação redutiva de aminas aromáticas é bem conhecida, encontrando-se descritos na literatura numerosos métodos para transformar compostos carbonílicos nas correspondentes aminas [ver, por exemplo, W. S. Emerson, *The Preparation of Amines by Reductive Alkylation*, *Organic Reactions*, 4, 174 (1948)]. A hidrogenação catalítica de compostos nitrados alifáticos e aromáticos para dar as correspondentes aminas na presença de um solvente doador de hidrogénio e um catalisador heterogéneo encontra-se já descrita [ver, por exemplo, R. A. W. Johnstone, A. H. Wiley e I. D. Entwistle, *Chem. Rev.*, 85, 129 (1985); M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1984, p. 73-75]. Em particular, diversos autores descreveram a síntese de aminas secundárias ou terciárias a partir de

compostos nitro aromáticos e cetonas ou aldeídos, por hidrogenação catalítica com óxido de platina em ácido acético [R. T. Major, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1901 (1931); R. T. Major, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 2803 (1931); W. S. Emerson e C. A. Uraneck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 749 (1941)]. A síntese de aldiminas a partir de aminas aromáticas já é conhecida [ver, por exemplo, F. Bennington, R. D. Morin e L. C. Clark, *J. Org. Chem.*, **23**, 19, (1958)], bem como a redução de N-alkilidenobenzenaminas por tratamento com borohidreto de sódio em ácido acético [G. Verardo, A. G. Giumanini, P. Strazzolini e M. Poiana, *Synthesis*, 121 (1993)].

O processo da presente invenção permite a produção de mono- ou di-aminas aromáticas secundárias alquiladas a partir dos intermediários dinitrados respectivamente por alquilação redutiva em C-12 ou em C-12/C-14, por selecção de um catalisador adequado. Por exemplo, a alquilação redutiva ocorre exclusivamente em C-12 quando se utiliza óxido de platina como catalisador, enquanto que na presença de óxido de platina/óxido de ródio ocorre alquilação redutiva simultaneamente em C-12 e C-14. Analogamente, a partir dos derivados mononitrados, respectivamente em C-12 ou C-14, podem ser produzidas as monoaminas alquiladas em C-12 ou em C-14 por selecção de catalisadores adequados.

De acordo com o processo da presente invenção, a partir dos intermediários diamina podem ser produzidas, por alquilação redutiva na presença de um catalisador, mono-aminas alquiladas possuindo um grupo amina primário ou di-aminas alquiladas, dependendo o produto final do tempo de reacção. Por reacção dos intermediários diamina com aldeídos ou cetonas podem ser produzidas as aldiminas intermediárias, cuja redução origina as correspondentes diaminas. De modo idêntico, e partindo de intermediários mono-amina, o processo da presente invenção conduz aos análogos mono-alkilados.

As novas aminas aromáticas secundárias da presente invenção possuem peso molecular elevado, baixa volatilidade e toxicidade reduzida, com aplicação como agentes antioxidantes e antiozonantes. Em particular, as novas aminas aromáticas secundárias da presente invenção que possuem um grupo funcional amina primária ou carboxilo ou hidroxilo podem ser usadas como agentes de ligações cruzadas ("cross-linking") com propriedades antioxidantes e antiozonantes durante a etapa de polimerização, ligando-se quimicamente ao polímero.

A invenção de diversas aminas aromáticas secundárias encontra-se descrita em pormenor nos Exemplos, a partir de colofónia, por ser uma matéria prima adequada para utilização à escala industrial.

#### EXEMPLO 1

Este exemplo ilustra a obtenção de ácido 12,14-dinitro-desidroabiético (IV,  $R_2=CO_2H$ ,  $R_3=R_4=NO_2$ ) e de 12,14-dinitrodesidroabietato de metilo (IV,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R_3=R_4=NO_2$ ) a partir de colofónia.

Colofónia (20 g) foi desidrogenada com 5% de paládio adsorvido em carvão (2% em peso) a 210-220°C durante 2,5 horas, a mistura reaccional dissolvida em diclorometano e filtrada para remoção do catalisador para dar uma goma clara (17,5 g) contendo não menos de 60% de ácido desidroabiético. Nitração do produto bruto com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrado (6:4 v/v), com agitação vigorosa, seguida de adição de água, separação do precipitado, lavagem com água até pH neutro e cristalização de éter dietílico produziu ácido 12,14-dinitrodesidroabiético (21 g, 93%).

Metilação com diazometano produziu 12,14-dinitrodesidroabietato de metilo

(98%), cristais brancos (Et<sub>2</sub>O) p.f. 189-190°C,  $\lambda_{\max}$  (EtOH) 253 nm,  $\nu_{\max}$  (KBr) 1720 (C=O, éster), 1528, 1360 (NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>;  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) <sup>1</sup>H: 1,32 (6H, *d*, *J* 7, 15-Me<sub>2</sub>), 3,02 (1H, *h*, *J* 7, 15-H), 3,68 (3H, *s*, CO<sub>2</sub>Me), 7,54 (1H, *s*, 11-H) ppm; m/e 404 (M<sup>+</sup>, 18%).  
 Análise elementar: C 62,49; H 7,09; N 6,65%. C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> requer: C 62,38; H 6,98; N 6,93%.

## EXEMPLO 2

Este exemplo ilustra a obtenção de 12,14-diamino-desidroabietato de metilo (IV, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me, R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=NH<sub>2</sub>)

A uma solução de 12,14-dinitro-desidroabietato de metilo (10 g) em tolueno/diclorometano (3:1 v/v) adicionou-se uma solução de hidrato de hidrazina (40 ml) e uma suspensão de níquel Raney preparada de fresco (70 ml). Após 24 horas a 30°C, o catalisador foi separado por filtração e o filtrado concentrado a pressão reduzida para dar, após purificação, 12,14-diamino-desidroabietato de metilo (8 g, 94%), cristais (éter *t*-butílico) p.f. 35-136,5°C;  $\lambda_{\max}$  (EtOH) 296 nm;  $\nu_{\max}$  (KBr) 3480, 3435 (NH), 1720 (C=O, éster), 1615 ( $\delta$  NH) cm<sup>-1</sup>;  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) <sup>1</sup>H: 1,39 (6H, *d*, *J* 6, 15-Me<sub>2</sub>), 3,23 (1H, *h*, *J* 6, 15-H), 3,49 (4H, *s*, 2NH<sub>2</sub>; troca com D<sub>2</sub>O), 3,65 (3H, *s*, CO<sub>2</sub>Me), 6,17 (1H, *s*, 11-H) ppm; m/e 344 (M<sup>+</sup>, 100%), 329 (M<sup>+</sup>-Me, 37%), 285 (M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>Me, 8%). Análise elementar: C 72,86; H 9,39; N 7,80%. C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requer: C 73,20; H 9,37; N 8,14%.

## EXEMPLO 3

Este exemplo ilustra a obtenção de 12-amino-14-nitro-desidroabietato de metilo (IV,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R_3=NH_2$ ,  $R_4=NO_2$ )

A 12,14-dinitro-desidroabietato de metilo (4,68 g) adicionou-se grenalha de ferro (15 g), sulfato ferroso (1,5 g), etanol (50 ml) e água (50 ml). A suspensão foi mantida a refluxo durante 48 horas, filtrou-se e lavou-se o catalisador, removeu-se o solvente, extraiu-se com éter dietílico e concentrou-se a pressão reduzida, obtendo-se um produto bruto que foi purificado por cromatografia em coluna para dar 12-amino-14-nitro-desidroabietato de metilo (2,65 g, 57%), agulhas amarelas (MeOH) p.f. 240-242°C,  $\lambda_{max}$  (EtOH) 243, 294 nm;  $\nu_{max}$  (KBr) 3500, 3410 (N-H), 1718 (C=O, éster), 1625 ( $\delta$  N-H), 1520 ( $NO_2$ )  $cm^{-1}$ ;  $\delta$  ( $CDCl_3$ )  $^1H$ : 1,33 (6H, *2d*, *J* 7, 15-Me<sub>2</sub>), 2,85 (1H, *h*, *J* 7, 15-H), 3,66 (3H, *s*,  $CO_2Me$ ), 3,75 (2H, *sl*, 12-NH<sub>2</sub>, trocam com D<sub>2</sub>O), 6,62 (1H, *s*, 11-H) ppm; m/e 374 ( $M^+$ , 100%), 359 ( $M^+-Me$ , 5%), 357 ( $M^+-NH_3$ , 45%), 299 ( $M^+-Me-HCO_2Me$ , 18%). Análise elementar: C 67,29; H 7,81; N 7,49 %.  $C_{21}H_{30}N_2O_4$  requer: C 67,33; H 8,07; N 7,48 %.

## EXEMPLO 4

Este exemplo ilustra a preparação de 12-N-(alquil)amino-14-nitro-desidroabietato de metilo (I,  $R_2=CO_2Me$ , R=alquilo,  $R_1=NO_2$ ) por alquilação redutiva em C-12 na presença de cetonas.

Num reactor de hidrogenação foi introduzida uma suspensão de óxido de platina (8% p/p) em etanol (4 ml) e colocado no hidrogenador. Após remoção do ar por arrastamento com hidrogénio, a suspensão foi deixada sob atmosfera de

hidrogénio (20 psi) com agitação, à temperatura ambiente durante 15-20 minutos, para redução completa do catalisador. Introduziu-se 12,14-dinitro-desidroabietato de metilo (0,3 mmol), a cetona (4 equivalentes) e ácido acético glacial (0,75 ml). Restabeleceu-se a pressão do hidrogénio a 60 psi e manteve-se a mistura reaccional à temperatura ambiente. Quando todo o material de partida estava consumido, filtrou-se o catalisador sobre celite, lavou-se com etanol, neutralizou-se o filtrado com solução aquosa de bicarbonato de sódio e extraiu-se com éter dietílico. O extracto foi lavado com água, seco sobre sulfato de sódio anidro, e o solvente removido para produzir:

Com pentan-2-ona, 12-N-(2'-pentil)-amino-14-nitro-desidroabietato de metilo (I,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R=CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ ,  $R_1=NO_2$ ) (85,3%), agulhas amarelas (MeOH),  $\nu_{max}(KBr)$  3451  $cm^{-1}$  (N-H, amina 2ª), 1716  $cm^{-1}$  (C=O, éster), 1612  $cm^{-1}$  ( $\delta NH$ ), 1561, 1383  $cm^{-1}$  ( $NO_2$ ), 1249  $cm^{-1}$  (CN);  $\delta$  ( $CDCl_3$ )  $^1H$ : 0,95 (3H, *t*, *J* 6,9, 26-H), 1,19 (3H, *d*, *J* 5,7, 23-H), 1,31 (3H, *d*, *J* 7,2, 17-H ou 16-H), 1,32 (3H, *d*, *J* 7,2, 16-H ou 17-H), 1,42 (2H, *m*, 25-H), 1,72 (2H, *m*, 24-H), 2,84 (1H, *h*, *J* 7,2, 15-H), 3,21 (1H, *sext.*, *J* 5,7, 22-H), 3,54 (1H, N-H), 6,58 (1H, *s*, 11-H);  $^{13}C$  119,19 (C-8), 153,00 (C-9), 108,99 (C-11), 144,22 (C-12), 113,21 (C-13), 149,56 (C-14), 27,91 (C-15), 20,21 (C-16 ou C-17), 20,15 (C-17 ou C-16), 48,60 (C-22), 20,71 (C-23), 39,50 (C-24), 19,35 (C-25), 14,08 (C-26) ppm; *m/e*: 444 ( $M^+$ , 43,3%), 429 ( $M^+-Me$ , 7,6%), 401 ( $M^+-43$ , 68%). Análise elementar: C 70,09; H 9,20; N 6,14%.  $C_{26}H_{40}N_2O_4$  requer: C 70,27; H 9,01; N 6,31%.

Com pentan-3-ona, 12-N-(3'-pentil)amino-14-nitro-desidroabietato de metilo (I,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R=CH(CH_2CH_3)_2$ ,  $R_1=NO_2$ ) (71%), agulhas amarelas (MeOH),

$\nu_{\max}$ (KBr) 3450 (NH, amina 2ª), 1721(C=O, éster), 1613 ( $\delta$ NH), 1521, 1381 (NO<sub>2</sub>), 1247cm<sup>-1</sup> (CN);  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) <sup>1</sup>H: 0,92 (3H, t, *J* 6,6, 24-H ou 24'-H), 0,97 (3H, t, *J* 6,6, 24-H ou 24'-H), 1,19 (4H, m, *J* 5,4, 23-H e 23'-H), 1,31 (3H, d, *J* 7,2, 17-H ou 16-H), 1,32 (3H, d, *J* 7,2, 16-H ou 17-H), 2,85 (1H, h, *J* 7,2, 15-H), 3,30 (1H, *quint.*, *J* 5,7, 22-H), 3,59 (1H, N-H), 6,60 (1H, s, 11-H) ppm; <sup>13</sup>C 118,76 (C-8), 152,82 (C-9), 108,48 (C-11), 144,40 (C-12), 112,83 (C-13), 149,46 (C-14), 27,89 (C-15), 21,08 (C-16 ou C-17), 20,08 (C-17 ou C-16), 55,59 (C-22), 26,66 (C-23 ou C-23'), 26,66 (C-23 ou C-23'), 10,09 (C-24 ou C-24'), 9,98 (C-24' ou C-24); m/e 444 (M<sup>+</sup>, 38%), 415 (M<sup>+</sup>-29, 100%). Análise elementar: C 70,14; H 9,18; N 6,12%. C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> requer: C 70,27; H 9,01; N 6,31%.

Com 4-metil-pentan-2-ona, 12-N-(4'-metil-2'-pentil)amino-14-nitro-desidro-abietato de metilo (I, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me, R=CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>=NO<sub>2</sub>) (74%),  $\nu_{\max}$  (KBr) 3444 (NH), 1716 (C=O, éster), 1611 ( $\delta$ NH), 1562, 1378 (NO<sub>2</sub>), 1249 (CN) cm<sup>-1</sup>;  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) <sup>1</sup>H: 0,92 (3H, d, *J* 6,6, 26-H ou 27-H), 0,97 (3H, d, *J* 6,6, 26-H ou 27-H), 1,23 (3H, d, *J* 5,4, 23-H), 1,32 (3H, d, *J* 7,2, 16-H ou 17-H), 1,33 (3H, d, *J* 7,2, 16-H ou 17-H), 1,40 (1H, m, 25-H), 1,73 (2H, m, 24-H), 2,84 (1H, h, *J* 7,2, 15-H), 3,62 (1H, s, NH), 6,60 (1H, s, 11-H); <sup>13</sup>C 119,15 (C-8), 152,80 (C-9), 108,84 (C-11), 144,14 (C-12), 113,15 (C-13), 149,54 (C-14), 27,81 (C-15), 20,01 (C-16 e C-17), 47,07 (C-22), 20,97 (C-23), 25,35 (C-24), 47,04 (C-25), 22,98 (C-26 ou C-27), 22,64 (C-26 ou C-27); m/e 458 (M<sup>+</sup>, 55,7%), 443 (M<sup>+</sup>-15, 11,6%), 401 (M<sup>+</sup>-57, 100%).

## EXEMPLO 5

Este exemplo ilustra a preparação de 12,14-N,N'-di(2'-pentil)amino-desidroabietato de metilo (I,  $R_2 = \text{CO}_2\text{Me}$ ,  $R = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $R_1 = \text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) por alquilação redutiva em C-12 e C-14.

Colocou-se uma suspensão de óxido de platina/óxido de ródio (8% p/p) em etanol num reactor de hidrogenação, adicionou-se uma solução de 12,14-dinitrodesidroabietato de metilo em etanol (0.06 M), pentan-2-ona (4 equivalentes) e ácido acético glacial. Manteve-se a mistura reaccional sob pressão de hidrogénio a 60 psi à temperatura ambiente. Após 24 horas, filtrou-se o catalisador e lavou-se com etanol, neutralizou-se o filtrado com solução aquosa de bicarbonato de sódio e extraiu-se com éter dietílico, lavou-se, secou-se e concentrou-se a pressão reduzida, obtendo-se 12,14-N,N'-di(2'-pentil)amino-desidroabietato de metilo (68%, isómeros *R* e *S*, 1:1),  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $^1\text{H}$ : 0,99 (3H, *m*, 26-H e 26'-H), 1,4-1,5 (4H, *m*, 25-H e 25'-H), 1,4-1,5 (4H, *m*, 24-H e 24'-H), 1,1-1,2 (6H, *m*, 23-H e 23'-H), 1,41 (6H, *d*, *J* 7,2, 15-Me<sub>2</sub>), 3,28 (1H, *h*, *J* 7,2, 15-H), 3,53 (2H, *m*, 22-H e 22'-H), 3,36 (2H, *s*, NH), 3,69 (3H, *s*, CO<sub>2</sub>Me), 6,34 (1H, *s*, 11-H);  $^{13}\text{C}$  110,54 (C-8), 147,96 (C-9), 103,41 (C-11), 144,16 (C-12), 116,80 (C-13), 144,84 (C-14), 20,34 (C-15), 20,34 (C-16 ou C-17), 20,47 (C-16 ou C-17), 49,17 (C-22 ou C-22'), 48,40 (C-22 ou C-22'), 20,94 (C-23 ou C-23'), 20,90 (C-23 ou C-23'), 40,00 (C-24 ou C-24'), 39,82 (C-24 ou C-24'), 19,45 (C-25 ou C-25'), 19,39 (C-25 ou C-25'), 14,13 (C-26 e C-26') ppm; m/e 484 ( $\text{M}^+$ , 94,3%), 469 ( $\text{M}^+-15$ , 13,1%), 413 ( $\text{M}^+-71$ , 100%).

O mesmo produto é obtido em condições análogas a partir de 12,14-diaminodesidroabietato de metilo após apenas 1 hora de reacção e com rendimentos superiores (88%, isómeros *R* e *S*, 1:1).

## EXEMPLO 6

Este exemplo ilustra a preparação de 14-N-(2'-pentil)amino-desidroabietato de metilo (II,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R=CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ ) por alquilação redutiva em C-14.

Utilizou-se o procedimento descrito no Exemplo 5, partindo de 14-nitro-desidroabietato de metilo e pentan-2-ona, obtendo-se 14-N-(2'-pentil)amino-desidroabietato de metilo (70%, isómeros *R* e *S*, 1:1), goma amarela,  $\delta$  ( $CDCl_3$ )  $^1H$ : 7,04 (1H, *d*, *J* 8, 12-H), 6,92 (1H, *d*, *J* 8, 11-H), 3,68 (3H, *s*,  $CO_2Me$ ), 3,67 (1H, *s*, 12-NH), 3,15 (1H, *h*, *J* 6, 15-H), 3,11 (1H, *sext*, *J* 5,7, 22-H), 1,63 (2H, *m*, 24-H), 1,43 (2H, *m*, 25-H), 1,92 (6H, *d*, *J* 6, 15- $Me_2$ ), 1,10 (3H, *d*, *J* 6,3, 23-H), 0,89 (3H, *t*, *J* 7, 26-H) ppm; *m/e* 399 ( $M^+$ , 31%), 384 ( $M^+-15$ , 10%), 356 ( $M^+-43$ , 100%).

O mesmo produto é obtido em condições análogas a partir de 14-aminodesidroabietato de metilo após apenas 1 hora de reacção e com rendimentos superiores (90%, isómeros *R* e *S*, 1:1).

## EXEMPLO 7

Este exemplo ilustra a preparação de 12-N-(2'-pentil)amino-desidroabietato de metilo (I,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R=CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ ,  $R_1=H$ ) por alquilação redutiva em C-12.

Utilizou-se o procedimento descrito no Exemplo 5, partindo de 12-nitrodesidroabietato de metilo e pentan-2-ona, obtendo-se 12-N-(2'-pentil)amino-desidroabietato de metilo (75%, isómeros *R* e *S*, 1:1), goma amarela,  $\delta$  ( $CDCl_3$ )  $^1H$ : 6,77 (1H, *s*, 14-H), 6,50 (1H, *s*, 11-H), 3,65 (3H, *s*,  $CO_2Me$ ), 3,50 (1H, *s*, 14-NH), 3,49 (1H, *sext*, *J* 5,7, 22-H), 2,90 (1H, *h*, *J* 6, 15-H), 1,23 (3H, *s*,

20-H), 1,22 (6H, *d*, *J* 5,1, 15-Me<sub>2</sub>), 1,70 (3H, *d*, *J* 7, 23-H), 0,94 (3H, *t*, *J* 6,6, 26-H) ppm; *m/e* 399 (M<sup>+</sup>, 69%), 384 (M<sup>+</sup>-15, 15%), 356 (M<sup>+</sup>-43, 100%).

O mesmo produto é obtido em condições análogas a partir de 12-aminodesidroabietato de metilo após apenas 1 hora de reacção e com rendimentos superiores (95%, isómeros *R* e *S*, 1:1).

#### EXEMPLO 8

Este exemplo ilustra a preparação de 12-N-(2'-pentil)amino-14-amino-desidroabietato de metilo (I, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me, R=CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=NH<sub>2</sub>).

Colocou-se uma suspensão de óxido de platina/óxido de ródio (8% p/p) em etanol num reactor de hidrogenação, adicionou-se uma solução de 12,14-diamino-desidroabietato de metilo em etanol (0,06 M), pentan-2-ona (4 equivalentes) e ácido acético glacial (15% v/v). Manteve-se a mistura reaccional sob pressão de hidrogénio a 60 psi à temperatura ambiente. Após 1 h, filtrou-se o catalisador e lavou-se com etanol, neutralizou-se o filtrado com solução aquosa de bicarbonato de sódio e extraiu-se com éter dietílico, lavou-se, secou-se e concentrou-se a pressão reduzida para dar 12-N-(2'-pentil)amino-14-amino-desidroabietato de metilo (95%, isómeros *R* e *S*, 1:1), goma,  $\nu_{\max}$ (KBr) 3480, 3420 (N-H, amina 1<sup>a</sup>), 1726 (C=O, éster), 1612 ( $\delta$ NH), 1249 (CN) cm<sup>-1</sup>;  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>) <sup>1</sup>H: 0,93 (3H, *t*, *J* 6,9, 26-H), 1,16 (3H, *d*, *J* 6,3, 23-H), 1,23 (3H, *s*, 20-H), 1,26 (3H, *s*, 19-H), 1,37 (6H, *d*, *J* 7,2, 15-Me<sub>2</sub>), 1,43 (2H, *m*, 25-H), , 1,51 (2H, *m*, 24-H), 3,23 (1H, *h*, *J* 7,2, 15-H), 3,44 (1H, *s*, NH), 3,46 (1H, *m*, *J* 6,3, 22-H), 3,65 (3H, *s*, CO<sub>2</sub>Me), 6,14 (1H, *s*, 11-H) ppm.

## EXEMPLO 9

Este exemplo ilustra a preparação de aldiminas do tipo 12,14-N,N'-di(arilideno)amino-desidroabietato de metilo (V,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R_5=H$ ,  $R_6=$  aromático,  $R_7=NR_5R_6$ ).

A uma solução de 12,14-diamino-desidroabietato de metilo (1 mmole) em etanol (5 ml) adicionou-se aldeído (8 equivalentes) e manteve-se a mistura a refluxo durante 8 horas, após o que se deixou em repouso para precipitação da aldimina, que foi filtrada e seca para dar:

A partir de benzaldeído, 12,14-N,N'-di(benzilideno)amino-desidroabietato de metilo (V,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R_5=H$ ,  $R_6=C_6H_5$ ,  $R_7=NCHC_6H_5$ ) (75%), cristais amarelo claro p. f. 147-150°C,  $\nu_{max}$  (KBr) 1635 (N=C), 1715 (C=O, éster)  $cm^{-1}$ ,  $\delta$  ( $CDCl_3$ )  $^1H$ : 1,27 (3H, s, 19-H), 1,29 (6H, d,  $J$  6,9, 15-Me<sub>2</sub>), 3,27 (1H, h,  $J$  7,2, 15-H), 7,48 (2H, m, 26-H e 26'-H), 7,51 (2H, m, 27-H e 27'-H), 7,92 (4H, m, 25-H e 25'-H), 8,18 (1H, s, 23-H), 8,34 (1H, s, 22-H) ppm;  $^{13}C$  122,24 (C-8), 148,27 (C-9), 109,82 (C-11), 149,96 (C-12), 126,98 (C-13), 150,90 (C-14), 27,68 (C-15), 22,02 (C-16 ou C-17), 21,87 (C-16 ou C-17), 157,78 (C-22), 162,32 (C-23), 136,32 (C-24 ou C-24'), 137,03 (C-24 ou C-24'), 128,74 (C-25 ou C-25'), 128,78 (C-25 ou C-25'), 131,35 (C-26 ou C-26'), 130,86 (C-26 ou C-26'), 128,76 (C-27 e C-27') ppm; m/e 520 ( $M^+$ , 100%), 505 ( $M^+ - Me$ , 18,6%), 430 ( $M^+ - CHC_6H_5$ ).

A partir de p-anisaldeído, 12,14-N,N'-di(4-metoxi-benzilideno)amino-desidroabietato de metilo (V,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R_5=H$ ,  $R_6=C_6H_4-p-OMe$ ,  $R_7=NCHC_6H_4-p-OMe$ ) (50%), óleo,  $\nu_{max}$ (KBr) 1634 (N=H), 1724 (C=O, éster), 1604

(C=C, Ar), 1251 (C-O-C, éter aromático)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $^1\text{H}$ : 1,27 (6H, *d*, *J* 6,9, 15-Me<sub>2</sub>), 3,27 (1H, *h*, *J* 7,0, 15-H), 3,63 (3H, *s*, CO<sub>2</sub>Me), 3,88 (6H, *s*, OMe), 6,56 (1H, *s*, 11-H), 7,00 (4H, *m*, 25-H), 7,86 (4H, *m*, 24-H), 8,08 (1H, *s*, 23-H), 8,27 (1H, *s*, 22-H) ppm; *m/e* 580 ( $\text{M}^+$ ).

A partir de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldeído, 12,14-N,N'-di(2-hidroxi-4-metoxi-benzilideno)amino-desidroabietato de metilo (V, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me, R<sub>5</sub>=H, R<sub>6</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)CH<sub>3</sub>, R<sub>7</sub>=NCHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)CH<sub>3</sub>) (65%), cristais amarelos (Et<sub>2</sub>O/MeOH) p. f. 140-145°C,  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3441 (OH, Ar), 1723 (C=O, éster), 1617 (N=C), 1604 (C=C, Ar), 1248 (C-O-C, éter Ar)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $^1\text{H}$ : 1,25 (6H, *d*, *J* 6,9, 15-Me<sub>2</sub>), 3,31 (1H, *h*, *J* 7,2, 15-H), 3,65 (3H, *s*, CO<sub>2</sub>Me), 3,86 (6H, *s*, OMe), 6,53 (4, *m*, 24-H e 26-H), 6,70 (1H, *s*, 11-H), 7,23 (1H, *d*, *J*<sub>o</sub> 8,4, 25'-H), 7,31 (1H, *s*, *J*<sub>o</sub> 8,7, 25-H), 8,17 (1H, *s*, 23-H), 8,37 (1H, *s*, 22-H), 13,37 (1H, *s*, OH), 13,70 (1H, *s*, OH).

A partir de 4-dimetilaminobenzaldeído, 12,14-N,N'-di(4-dimetilamino-benzilideno)amino-desidroabietato de metilo (V, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>Me, R<sub>5</sub>=H, R<sub>6</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>, R<sub>7</sub>=NCHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>) (75%), cristais amarelos (Et<sub>2</sub>O/MeOH) p. f. 197- 201°C,  $\nu_{\text{max}}$ (KBr) 1723 (C=O, éster), 1615 (N=C), 1605 (C=C, Ar)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $^1\text{H}$ : 1,22 (6H, *d*, *J* 6,9, 15-Me<sub>2</sub>), 3,05 (12H, *s*, NMe<sub>2</sub>), 3,29 (1H, *h*, *J* 7,2, 15-H), 3,62 (3H, *s*, CO<sub>2</sub>Me), 6,54 (1H, *s*, 11-H), 6,76 (4H, *dd*, *J*<sub>o</sub> 8,7, *J*<sub>p</sub> 2,7, 25-H), 7,79 (4H, *dd*, *J*<sub>o</sub> 5,7, *J*<sub>p</sub> 3,1, 24-H), 8,00 (1H, *s*, 23-H), 8,19 (1H, *s*, 22-H) ppm; *m/e* 606 ( $\text{M}^+$ ).

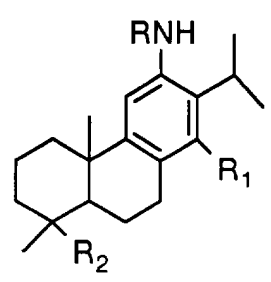
## EXEMPLO 10

Este exemplo ilustra a preparação de 12,14-N,N'-di(benzil)amino-desidroabietato de metilo (I,  $R_2=CO_2Me$ ,  $R=CH_2C_6H_5$ ,  $R_1=NCH_2C_6H_5$ ).

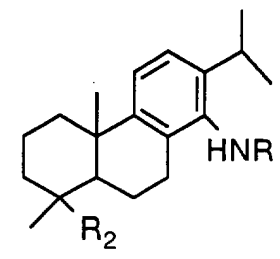
A 12,14-N,N'-di(benzilideno)amino-desidroabietato de metilo (4 mmoles) foi adicionada lentamente uma suspensão de hidreto de boro e sódio (4 equivalentes) em ácido acético glacial (3 ml) a 0°C com agitação. Após 1 hora à temperatura ambiente, a mistura reaccional foi tratada com carbonato de sódio e extraída com éter dietílico. A fase orgânica foi separada, lavada, seca e concentrada a pressão reduzida para dar 12,14-N,N'-di(benzil)amino-desidroabietato de metilo (60%), goma acastanhada,  $\delta$  ( $CDCl_3$ )  $^1H$ : 1,31 (6H, *d*, *J* 7,2, 15-Me<sub>2</sub>), 3,84 (1H, *h*, *J* 7,2, 15-H), 3,86 (1H, *s*, 23-H), 4,28 (1H, *s*, 22-H), 6,31 (1H, *s*, 11-H), 7,18 (4H, *m*, 26-H e 26'-H), 7,28 (2H, *m*, 27-H e 27'-H), 7,32 (4H, *m*, 25-H e 25'-H) ppm;  $^{13}C$  124,19 (C-8), 148,54 (C-9), 104,81 (C-11), 145,09 (C-12), 118,81 (C-13), 145,56 (C-14), 25,78 (C-15), 21,03 (C-16 ou C-17), 20,89 (C-16 ou C-17), 49,53 (C-22), 55,00 (C-23), 127,93 (C-25 ou C-25'), 127,67 (C-25 ou C-25'), 128,61 (C-26 ou C-26'), 128,50 (C-26 ou C-26'), 127,17 (C-27 ou C-27'), 127,07 (C-27 ou C-27') ppm; m/e: 524 (M<sup>+</sup>).

# REIVINDICAÇÕES

1. As novas aminas aromáticas secundárias caracterizadas pelas fórmulas gerais (I) e (II)

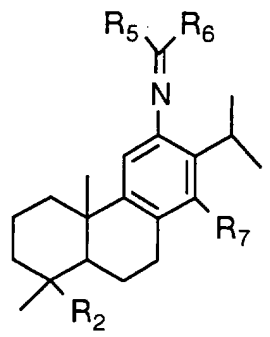


(I)



(II)

em que R é um grupo alquilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, R<sub>1</sub> é hidrogénio, um grupo nitro, amina ou amina substituída com um grupo alquilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, podendo ser diferente ou igual a R, e R<sub>2</sub> é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina secundária ou terciária e as novas aldiminas caracterizadas pela fórmula geral (V),

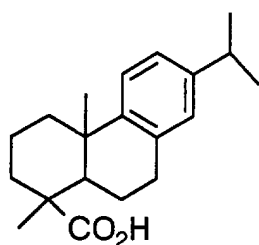


(V)

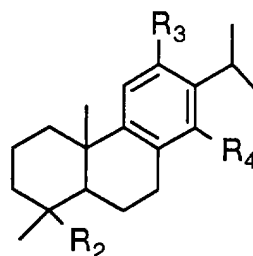
em que R<sub>2</sub> é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina

secundária ou terciária ou imina,  $R_5$  e  $R_6$  é hidrogénio, grupo alquilo, arilo ou arilalquilo, não substituído ou substituído, saturado ou insaturado, com  $R_5$  igual ou diferente de  $R_6$ , e  $R_5$  diferente de  $R_6$  quando um de  $R_5$  ou  $R_6$  for igual a hidrogénio, e  $R_7$  é hidrogénio, amina primária, nitro ou  $NR_5R_6$ .

2. Um processo para a preparação dos compostos de fórmulas gerais (I) e (II) tal como definidos na reivindicação 1, caracterizado por envolver a alquilação redutiva, na presença de cetonas ou de aldeídos e de um solvente, dos intermediários de fórmula geral (IV),



(III)



(IV)

em que  $R_2$  é um grupo carboxilo, éster, sal, nitrilo, hidroxilo, alcoxi, amida, amina secundária ou terciária,  $R_3$  é hidrogénio, nitro ou amino e  $R_4$  é nitro, amino ou hidrogénio, com  $R_3$  igual ou diferente de  $R_4$ , excepto quando  $R_3$  ou  $R_4$  é hidrogénio, em que  $R_3$  é sempre diferente de  $R_4$ , para produzir rendimentos elevados dos compostos de fórmulas gerais (I) ou (II) ou das aldiminas de fórmula geral (V).

3. Um processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por a alquilação redutiva ser preferencialmente efectuada por hidrogenação na presença de um catalisador óxido metálico para produzir directamente as

aminas secundárias ou aldiminas intermediárias.

4. Um processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por o catalisador óxido metálico ser preferencialmente o óxido de platina ou uma mistura de óxido de platina e óxido de ródio, consoante se pretenda alquilação redutiva na posição 12 ou nas posições 12 e 14.
5. Um processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado por o solvente preferencial ser o ácido acético.
6. Um processo para a preparação dos compostos tal como definidos na reivindicação 1, caracterizado por envolver a condensação de aldeídos ou cetonas com intermediários de fórmula geral (IV) em que pelo menos um de R3 e R4 é um grupo amina primário, para produzir com bons rendimentos as aldiminas de fórmula geral (V).
7. Um processo de acordo com as reivindicações 1 e 6, caracterizado por as aldiminas de fórmula geral (V) poderem ser reduzidas a aminas aromáticas secundárias de fórmula geral (I) ou (II) por tratamento com um hidreto de um metal na presença de um solvente.
8. Um processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o hidreto de metal preferencial ser o hidreto de boro e sódio.
9. Um processo de acordo com as reivindicações 7 e 8, caracterizado por o solvente preferencial ser o ácido acético.
10. Um processo de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado por a matéria prima preferencial ser a colofónia, o ácido abiético, a colofónia dismutada ou o ácido desidroabiético (III).

11. Composições antioxidantes e antiozonantes caracterizadas por compreenderem um composto ou uma combinação de compostos de fórmulas gerais (I) e (II) tal como definidos na reivindicação 1.
12. Composições contendo agentes de ligações cruzadas ("cross-linking") com propriedades antioxidantes e antiozonantes caracterizadas por compreenderem um composto ou uma combinação de compostos de fórmulas gerais (I) e (II) tal como definidos na reivindicação 1 e possuindo pelo menos um grupo amina primário, e/ou um grupo carboxilo e/ou um grupo hidroxilo.