



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Case 150-3266. 3700/JK/Ce.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de derivados de
2-hidroxibenzofenona.

=====
400841

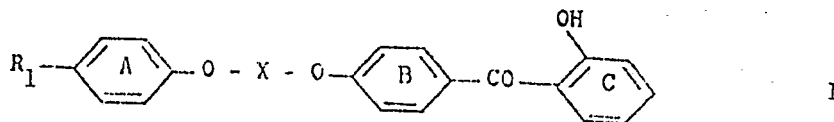
Solicitante SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====
Int. Cl. 2: C07C

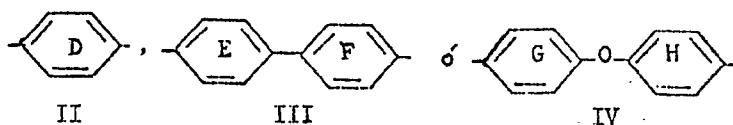
5: La presente invención se relaciona con nuevos derivados de 2-hidroxibenzofenona que tienen utilidad como estabilizadores de materiales orgánicos, en particular, para conservar éstos contra la acción destructora de la irradiación ultravioleta.



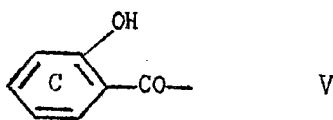
La invención proporciona, particularmente, compues-
to de fórmula I,



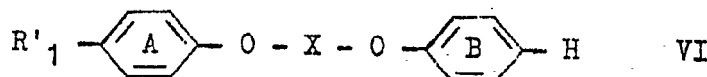
en la que X significa un radical de fórmula II, III ó IV,



5. en donde los anillos D hasta H pueden estar sustituidos
ulteriormente por uno o más grupos alquilo de 1 a 12 áto-
mos de carbono, R₁ significa un átomo de hidrógeno, un
grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o un radical de
fórmula V,



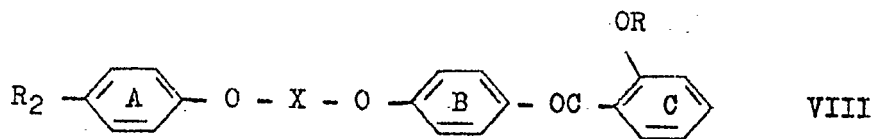
10. y los anillos A, B y C pueden estar sustituidos ulterior-
mente por uno o más grupos alquilo de 1 a 12 átomos de
carbono, con la condición de que el número total de áto-
mos de carbono en todos los sustituyentes alquilo en los
anillos bencénicos de los compuestos de fórmula I no sea
superior a 12.
15. La invención proporciona además un procedimiento
para la producción de compuestos de fórmula I, caracteriza-
do por el hecho de que se condensa, en condiciones de reac-
ción de Friedel-Crafts, un compuesto apropiado de fórmula
VI,



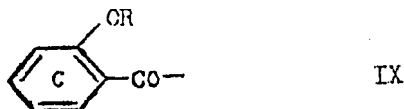
5. en la que X y los anillos A y B son tales como definidos más arriba, y R'₁ significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, con la condición de que cuando se desea un compuesto de fórmula I, en la que el símbolo R₁ significa un radical de fórmula V, el símbolo R'₁ signifique un átomo de hidrógeno, con un derivado reactivo de un compuesto de fórmula VII,



10. en la que R significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y el anillo C es tal como definido más arriba, y a continuación se convierte en grupo OH cualquier grupo -OR que se halle presente en cualquier producto de fórmula VIII resultante, fórmula,



15. en la que R, X y los anillos A, B y C son tales como definidos más arriba, y R₂ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o bien un radical de fórmula IX,





en donde R y el anillo C son tales definidos más arriba.

- La condensación de los compuestos de las fórmulas VI y VII puede efectuarse en condiciones normalmente empleadas para llevar a cabo reacciones de Friedel-Crafts, (vease, por ejemplo, Olah, "Friedel-Crafts and related reactions", 1966 y Merck Index, Suppl., tomo 7, 1928 (1960)). Sin embargo, conviene emplear condiciones suaves para omitir cualquier conversión indeseada del grupo -OR en los compuestos VII en un grupo OH. La condensación se efectúa, preferentemente, a temperaturas por debajo de 50°C, con más preferencia aún a una temperatura entre -10° y +25°C. Se pueden usar los catalizadores convencionales según Friedel-Crafts, tales como tetracloruro de estaño, cloruro de hierro-III, bromuro de aluminio, cloruro de aluminio ó aductos de cloruro de aluminio con cloruros de metales alcalinos, tales como el cloruro de sodio, potasio o litio; de preferencia se emplea el cloruro de aluminio y la reacción se efectúa en un disolvente orgánico inerte, preferentemente en un disolvente cuyo punto de ebullición es, por lo menos, de 100°C, tal como disulfuro de carbono, di-, tri- ó tetraclorometano, di- ó tetracloroetano, clorobenceno, bromobenceno, o-diclorobenceno ó nitrobenceno.
- Naturalmente, cuando se desea que en el compuesto de fórmula I el símbolo R₁ signifique un radical de fórmula V, deberían emplearse por lo menos dos moléculas-gramo del compuesto de fórmula VII para cada molécula-gramo del compuesto de fórmula VI. En los demás casos pueden emplearse convenientemente proporciones equimolares.
- La conversión subsiguiente de cualquier grupo -OR
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

400841

- 5 -



- en el producto resultante en un grupo hidroxí puede efectuarse mediante hidrólisis ácida, por ejemplo mediante tratamiento con ácido bromhídrico en un ácido alcanocarboxílico anhídrido, de bajo peso molecular, por ejemplo ácido propiónico anhídrido o ácido acético glacial, convenientemente a una temperatura entre temperatura ambiente y la temperatura de reflujo de la mezcla de la reacción, preferentemente a una temperatura entre 60° y 100°C. Alternativamente, la conversión se efectúa, de preferencia, calentando la mezcla de la reacción obtenida en la Etapa 1, hasta, por ejemplo 50° a 120°C.
- Los compuestos de fórmula I resultantes pueden aislarse y purificarse mediante métodos convencionales. El complejo metálico que se forma como producto lateral, se descompone primero en una fase ácida acuosa. Los compuestos de fórmula I pueden separarse y purificarse de acuerdo con técnicas convencionales, por ejemplo mediante recristalización de alcohol, acetato de etilo, metil-etil-cetona, tolueno o benceno o bien con lavar los compuestos en un disolvente orgánico apropiado.
- Los compuestos de las fórmulas VI y VII o bien son conocidos o bien pueden producirse de manera usual. Los compuestos apropiados de fórmula VI incluyen el 4-fenoxidifenilóxido, el 4,4'-(bis-fenoxi)-difenil-óxido y el 4,4'-(bis-fenoxi)-difenilo. Los apropiados derivados reactivos de los compuestos de fórmula VII incluyen los derivados de ácido convencionalmente empleados en las reacciones de Friedel-Crafts, por ejemplo haluros y anhídridos, preferentemente cloruros.
- Como ya indicado, los núcleos bencénicos en los
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- compuestos de fórmula I pueden estar sustituidos por uno o varios grupos alquilo conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono, a condición de que el número total de los átomos de carbono de todos los sustituyentes alquílicos no sea superior a 12. Tales sustituyentes alquílicos mejoran, por lo general, la solubilidad y, a menudo, las propiedades estabilizadoras del compuesto. Los sustituyentes alquílicos incluyen el radical metilo, etilo, butilo terc., hexilo, nonilo, dodecilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo e isopropilo.
- 5.
- 10.
- Como se ha indicado ya, los compuestos de fórmula I son útiles como estabilizadores de compuestos orgánicos y tienen utilidad particular como absorbedores de rayos ultravioleta. Para dichas finalidades, los nuevos compuestos tanto se pueden incorporar en las sustancias sensibles a la luz cuanto se pueden aplicar como capas protectoras sobre las sustancias a proteger. Por la absorción de los rayos ultravioleta los nuevos compuestos empleados protegen las sustancias sensibles a la luz contra la destrucción. Los productos de la invención son particularmente útiles como agentes estabilizadores en el sector de los materiales sintéticos, por ejemplo para el acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, cloruro-acetato de polivinilo, poliamidas, poliestireno, etil-celulosa, nitrato de celulosa, alcohol polivinílico, caucho de silicona, propionato de celulosa, resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de colada alílicas, polimetacrilato de metilo, poliésteres y poliacrilonitrilo. Dichos compuestos también pueden usarse
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

400841

- 7 -



para estabilizar sustancias naturales, tales como lana, caucho, celulosa y seda.

- Las sustancias a proteger se pueden presentar en forma de placas, barras, revestimientos, láminas, películas, cintas, fibras, granulados, polvos o en otras formas sólidas, así como en forma de soluciones, emulsiones o dispersiones. Tanto la incorporación de los compuestos de la invención en los materiales a proteger cuanto el recubrimiento de éstos puede efectuarse según métodos en sí conocidos. Un procedimiento de aplicación especialmente importante consiste en la mezcla íntima del material, por ejemplo de polipropileno en forma granulada, con el compuesto seleccionado, por ejemplo, en un amasador y en extruir a continuación la mezcla. De esta manera se obtiene una mezcla homogénea, lo que es importante para una buena protección. El material se puede extruir, por ejemplo, en forma de láminas, tubos e hilos. Estos últimos se pueden hilar a textiles. Trabajando de esta manera se mezcla el absorbedor de rayos ultravioleta con el polipropileno antes de su elaboración a un textil. Otro método consiste en tratar los hilos textiles o los tejidos textiles con los nuevos compuestos, por ejemplo, mediante aplicación de una dispersión acuosa, finísima. Para este procedimiento son particularmente adecuados los textiles de politereftalato de etileno y las fibras de acetato de celulosa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- No es necesario que los materiales sintéticos polímeros estén en su forma definitiva cuando se les añaden los compuestos de fórmula I. Dichos compuestos se pueden incorporar también, si se desea, en los monómeros
- 30.

400841

- 8 -



o polímeros previos antes de efectuar la reacción que proporciona el polímero final.

- Los nuevos agentes absorbedores de la luz ultravioleta no solo se pueden emplear para estabilizar películas claras, productos sintéticos moldeados y similares, sino que también se pueden utilizar con materiales opacos, semi-opacos y materiales translúcidos cuya superficie sea sensible a la degradación por irradiación ultravioleta. Ejemplos de tales materiales son los materiales sintéticos espumados, las películas y revestimientos opacos, los papeles opacos, los materiales sintéticos teñidos transparentes y opacos, los pigmentos fluorescentes, los pulimentos para automóviles y muebles, las cremas y lociones y productos similares, independientemente de que sean opacos, claros o translúcidos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de fórmula I se pueden emplear también junto con otros agentes absorbedores de rayos ultravioleta o agentes estabilizadores. Tales mezclas de sustancias activas tienen frecuentemente una acción sinérgica y pueden proteger los materiales tratados simultáneamente contra la irradiación ultravioleta, el calor y la degradación oxidante.
- 20.

- Aparte de su empleo como agentes protectores y películas protectoras arriba indicado, los compuestos pueden utilizarse de tal modo que proporcionen una protección indirecta contra la irradiación ultravioleta. Por ejemplo se pueden proteger alimentos, tales como frutas, grasas alimenticias y mantequilla guardándolas en envoltorios de láminas de material sintético que contienen compuestos de fórmula (I).
- 25.
- 30.

400841



- 9 -

Como se muestra más arriba, la incorporación de los nuevos compuestos en los materiales a proteger se puede efectuar en cualquiera de las etapas del procedimiento según métodos en si conocidos, pudiendo variar

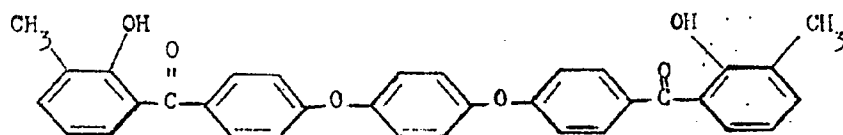
5. entre amplios límites la cantidad de los agentes protectores a incorporar, por ejemplo, entre un 0,01 y un 5 %, preferentemente en un 0,05 hasta un 1.%, referido a los materiales a proteger.

10. En los Ejemplos siguientes P.F. significa el punto de fusión, P.E. el punto de ebullición y λ la longitud de onda. Las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

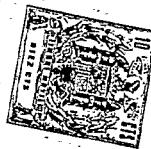
Ejemplos para la producción de compuestos de fórmula I

15. Ejemplo 1:

- Se añaden, agitando, 26,4 partes de 4-fenoxidifenil-óxido y 36,8 partes de cloruro 2-metoxi-3-metilbenzoico a 280 partes de tetracloroetano. Luego se añaden, en porciones, en el transcurso de dos horas, 29,4 partes de cloruro de aluminio, a $-5^{\circ}-0^{\circ}$. Una vez disociada la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno, se deja subir la temperatura de la mezcla hasta $115-116^{\circ}$ durante 5 horas. A la masa espesa se le agrega seguidamente ácido clorhídrico diluido y el disolvente se separa mediante destilación con vapor de agua. El residuo sólido se lava con agua hasta neutralidad y se seca para obtener el compuesto de fórmula X,



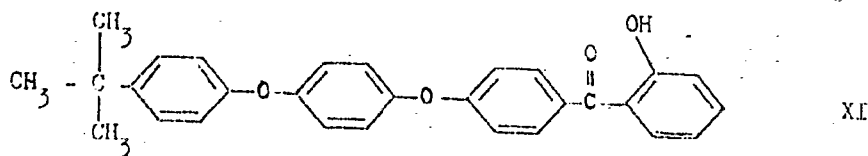
X



Después de recristalizar dicho compuesto de dioxano, se obtienen 42 partes de cristales incoloros, analíticamente puros. P.F. 176 - 177°C λ max. a 291 y 344 nm (en etanol).

5. Ejemplo 2:

Se disuelven, agitando, 31,8 partes de 4-(4'-butilo terc.-fenoxi)-difenil-óxido y 17,05 partes de cloruro 2-metoxi-benzoico en 240 partes de tetracloroetano. A la solución se le añaden, en porciones, a -8°, en el transcurso de 35 minutos, 14,7 partes de cloruro de aluminio. Terminada la disociación de la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno, se calienta la mezcla hasta 100° durante 4 horas. Dentro de la masa espesa se introduce una mezcla de cloruro de hidrógeno y agua y el disolvente se separa por destilación con vapor de agua. El aceite amarillo que viene separándose del agua se recoge en tolueno y se lava neutro con agua. Después de separar el tolueno por destilación en vacío, se obtiene un residuo que proporciona, después de la recristalización de metanol, cristales incoloros con un P.F. de 76 - 77° y cuyos valores para el contenido de C, H y O, obtenidos en el análisis elemental, corresponden a la fórmula XI siguiente.



Medido en etanol, el compuesto muestra máximas de absorción λ max, a 285 y 334 nm.

25. Los compuestos especificados en la Tabla I siguiente han sido obtenidos mediante procedimientos análogos a los descritos en los Ejemplos 1 ó 2.



400841

400841

T A B L A I

Ejemplo No.	Fórmula	Fórmula No.	P.F.	λ max. en etanol mμ
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	XII	011	285, 335
4	H_{19}C_9	XIII	011	286, 335
5	$\text{H}_{25}\text{C}_{12}$	XIV	011	286, 333
6		XV	167-168°	292, 332
7		XVI	124-126°	290, 330
8		XVII	143-144°	291, 346
9		XVIII	155-56°	295, 335
10		XIX	196-98°	292, 320-335
11		XX	142-44°	290, 335

T A B L A I

Ejemplo No.	Fórmula	Fórmula No.
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	XII
4	$\text{H}_{19}\text{C}_9 \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	XIII
5	$\text{H}_{25}\text{C}_{12} \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	XIV
6	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CO} \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	XV
7	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CO} \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_3 \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	XVI
8	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CO} \left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_3 \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)$	XVII
9	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	XVIII
10	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	XIX
11	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	XX



400841

Fórmula No.	P.F.	λ max. en etanol mm
XII	011	285, 335
XIII	011	286, 335
XIV	011	286, 333
XV	167-168°	292, 332
XVI	124-126°	290, 330
XVII	143-144°	291, 346
XVIII	155-56°	295, 335
XIX	196-98°	292, 320-335
XX	142-44°	290, 335



Ejemplos para la aplicación de los compuestos de fórmula

(I)

Ejemplo A

5. Se mezcla cloruro de polivinilo homogéneamente en un laminador a 180° con 0,5 % de uno de los compuestos descritos en el Ejemplo 1 o bien en los Ejemplos 6 a 11 y luego se prensa la mezcla a una película de 0,3 mm de espesor. La película se comprueba en el ensayo climático según el método de La Rue en su estabilidad a la intemperie. La comprobación se efectúa a 40° , con una humedad relativa del aire de 75 %, con irradiación con 16 Sun-lamps y 16 Blacklamps de la firma Philips.

10. Después de una exposición de 800 horas, la película que contiene el compuesto de fórmula (I) no muestra cambio alguno mientras que la película que no contiene dicho compuesto se ha vuelto marrón después de una exposición de 200 horas.

Ejemplo B

20. Polipropileno y 0,2 % del compuesto de fórmula XI descrito en el Ejemplo 2 se mezcla, lamina y ensaya según descrito más arriba en el Ejemplo A. Después de una exposición de 200 horas en el ensayo climático, la película no muestra ningún cambio; una película comparativa que no contiene el compuesto de fórmula (I), después de una exposición igual de larga, se ha vuelto frágil y quebradiza.

- N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle

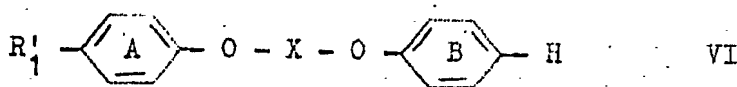
30.

MM

**POOR
QUALITY**



- mente por uno o más grupos alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en todos los sustituyentes alquilo en los anillos bencénicos de los compuestos de fórmula I no sea superior a 12, caracterizado porque se condensa, en condiciones de reacción de Friedel-Crafts, un compuesto apropiado de fórmula VI



- en la que X y los anillos A y B son tales como definidos más arriba, y R_1' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, con la condición de que cuando se desea un compuesto de fórmula I, en la que el símbolo R_1 significa un radical de fórmula V, el símbolo R_1' signifique un átomo de hidrógeno, con un derivado reactivo de un compuesto de fórmula VII,

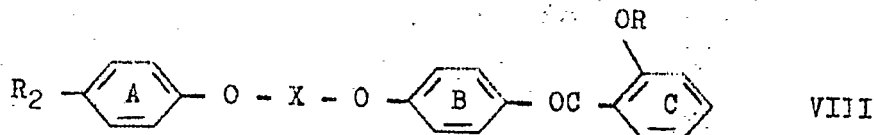


- en la que R significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y el anillo C es tal como definido más arriba, y a continuación se convierte en un grupo OH cualquier grupo -OR que se halle presente en cualquier producto resultante de fórmula VIII,

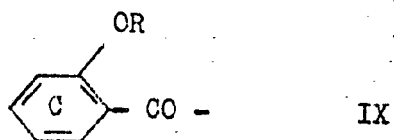
RR

400841

- 15 -



en la que R, X y los anillos A, B y C son tales como definidos más arriba, y R₂ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono o bien un radical de fórmula IX,



5. en donde R y el anillo C son tales como definidos más arriba.

2^a.- Procedimiento para la obtención de derivados de 2-hidroxibenzofenona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 11 JUL 1974

SANDOZ A.G.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández