



19	ES	11 21	447874	10	A1
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case 3-9892/GC 725/4)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		14 Mayo 1975		U.S.A.
	577.384				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 07 D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 2-ARIL-2H-BENZOTRIAZOLES"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Charles Edgar Ziegler Briarcliff Manor

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de 2-aril-2H-benzotriazoles y sus derivados. Mas concretamente, el invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de 2-aril-2H-benzotriazoles con el que se obtienen elevados rendimientos de los productos deseados y se eliminan sustancialmente los problemas de polución que surgen con los actuales procedimientos para obtener dichos productos.
- 5.
10. Hasta ahora la conversión de un orto-nitroazobenceno en el 2-aril-2H-benzotriazol correspondiente se ha efectuado con procedimientos de reducción química y electrolítica. Por ejemplo, según ilustran las patentes estadounidenses 3.072.585 y 3.230.194, los derivados de o-nitrobenceno se han reducido químicamente utilizando zinc en soluciones de hidróxido sódico alcohólico para obtener buenos rendimientos de los 2-aril-2H-benzotriazoles correspondientes. Según se revela en la patente estadounidense nº 2.362.988, se ha utilizado también, en calidad de agentes de reducción químicos para esta transformación, sulfuro amónico, sulfuros alcalinos, zinc con amoníaco a 80-100°C, hidrosulfuro sódico y zinc con ácido clorhídrico. El empleo de sulfuro amónico se ha revelado también por S.N. Chakrabarty y col., J. Indian Chem. Soc., 5, 555 (1928); Chem. Abst., 23, 836, (1929) con resultados mixtos dependientes de la presencia o ausencia de grupos substituyentes en el grupo 2-arilo. En ciertos casos no se formaron en absoluto los 2-aril-2H-benzotriazoles siendo los productos
- 15.
- 20.
- 25.

de reducción solo los o-aminoazobencenos correspondientes.

- La reducción electrolítica de los o-nitro-
bencenos se reveló por H. Itomi, Mem. Coll. Sci. Kyoto
Imp. Univ., 12A, Nº 6, 343 (1929); Chem. Abst., 24,
5. 2060 (1930) con el empleo de un cátodo de cobre en solución
diluida de hidróxido sódico. Los rendimientos variaron del
25 al 60% dependiendo de las modalidades específicas y de
las condiciones formándose una mayor impureza, o sea el
o-aminoazobenceno correspondiente.
10. El sistema de reducción química de polvo de zinc
e hidróxido sódico, ampliamente utilizado para la transfor-
mación de o-nitroazobencenos en 2-aril-2H-benzotriazoles
correspondientes se ilustró por K. Elbs, y col, J. Prakt.
Chem., 108, 204 (1924); Chem. Abst., 19, 514 (1925). Los
15. rendimientos de los 2-aril-2H-benzotriazoles deseados va-
rian del 30 al 85% según sea el intermediario de o-nitroa-
zobenceno específico reducido.
- En muchos casos los procedimientos de reducción
química y electrolítica conocidos para la preparación de
20. 2-aril-2H-benzotriazoles no resultan prácticos o atracti-
vos económicamente. El sistema de polvo de zinc e hidróxi-
do sódico ampliamente utilizado origina problemas de polu-
ción con respecto a la eliminación de desechos de escoria
de zinc que cada vez preocupa mas.
25. En la publicación de patente japonesa Sho
48-26012, 3 de agosto de 1973, se ilustró la preparación
con buen rendimiento de los 1H-benzotriazoles isoméricos,
pero químicamente distintivos, mediante la reducción cata-
lítica en medio alcalino de o-nitrofenilhidra-4-cina y sus

derivados de alquilo y perfluoroalquilo substituidos en el anillo por fenilo seleccionados. Los 2H-benzotriazoles isoméricos de este invento no pueden prepararse a partir de fenilhidracinas.

5. Por consiguiente, constituye un objeto de este invento el proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de 2-aril-2H-benzotriazoles evitando la grave contaminación y problemas del medio ambiente.

- Otro objeto de este invento consiste en preparar
10. 2-aril-2H-benzotriazoles reduciendo y ciclizando el o-nitro-benceno correspondiente bajo ciertas condiciones que se exponen a continuación con mayor detalle, con lo que se obtienen elevados rendimientos de los productos con pureza aceptable.

15. Una modalidad del invento, tomada en su aspecto mas amplio, se halla en un procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol que comprende reducir y ciclizar 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metil-azobenceno con hidrógeno en condiciones reductoras en un medio orgánico acuoso alcalino de presencia álcali/alcohol acuoso (mas preferentemente isopropanol) en presencia de un catalizador de hidrogenación elegido del grupo constituido por los metales notables del grupo VIII de la Tabla Periódica y recuperando el 2-(2-hidroxi-5-metil)-2H-benzotriazol.

- 20.
25. Una modalidad ulterior de este invento radica en un procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol que comprende tratar 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno con hidrógeno a una temperatura comprendida entre unos 20°C y unos 100°C y a una presión comprendi-

- da entre alrededor de 1 atmósfera y alrededor de 66 atmósferas en un medio acuoso alcalino/isopropanol en presencia de un catalizador de hidrogenación que comprende un metal noble del grupo VIII de la Tabla Periódica, separar el catalizador de metal noble mediante filtración, hacer descender el pH del sistema acuoso hasta un valor inferior a 4 para que precipite el producto deseado y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol siguiendo procedimientos convencionales.
- 5.
10. Una modalidad específica del invento se ejemplifica en un procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, que comprende tratar 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno con hidrógeno a una temperatura comprendida entre unos 20°C y unos 100°C y a una presión comprendida entre alrededor de 1 y alrededor de 66 atmósferas en un medio de álcali/isopropanol acuoso y en presencia de un catalizador de hidrogenación constituido por carbón paladiado y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol deseado.
- 15.
20. El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre unos 20°C y unos 100°C, de preferencia entre alrededor de 30°C y 80°C, y mas preferentemente entre alrededor de 40°C y unos 70°C.
- Otros objetos y modalidades se encontrarán en la descripción mas detallada de este invento que se expone a continuación.
- 25.
- La reducción de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno se llevó a cabo en una solución acuosa alcalina utilizando suficiente hidróxido sódico para convertir el

- intermediario de azobenceno insoluble en la sal fenolato sódica soluble. Se utilizó un catalizador de hidrogenación constituido por carbón paladiado y la reducción y ciclización se efectuó a una presión de hidrógeno comprendida entre
5. alrededor de 1 y alrededor de 5,7 atmósferas a temperaturas comprendidas entre unos 20°C y unos 100°C, con una recuperación de producto puro con rendimientos del orden de hasta el 77%. Sin embargo, pueden utilizarse también presiones superiores de hasta unas 66 atmósferas con resultados equivalentes.
- 10.
- Los catalizadores que se utilizan en el procedimiento de este invento para efectuar la reducción de o-nitroazobencenos para formar 2-aril-2H-benzotriazoles comprenden metales elegidos entre los metales nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica, estando constituido el metal preferido por paladio, si bien se contempla en el ámbito de este
15. invento el empleo de otros metales nobles tales como platino, ródio, rutenio, osmio e iridio, aunque no necesariamente con resultados equivalentes. Los metales pueden utilizarse tal
20. cual, como sus óxidos, o en una modalidad preferida del invento, compuesto sobre un soporte sólido tal como carbón, sílice o alúmina. Un soporte particularmente efectivo está constituido por carbón. Para llevar a cabo la ciclización reductiva de este invento se requieren cantidades muy pequeñas de
25. catalizadores. Resultan efectivas cantidades de catalizador de metal noble tan bajas como de 0,001 a 0,0015 mol/mol del o-nitroazobenceno. Puede utilizarse más catalizador, pero por lo general no se precisa ni resulta económicamente atractivo el empleo de cantidades superiores a 0,005 mol/mol de

o-nitroazobenceno.

- Los catalizadores de metal noble de este invento pueden utilizarse, por lo general, de forma intercambiable entre sí en el presente procedimiento. Sin embargo, tal como se ha indicado anteriormente existen algunas diferencias entre los metales individuales. Cuando el material de partida de o-nitroazobenceno se sustituye por un átomo de cloro, el empleo de un catalizador de paladio resulta en la ciclización reductiva al 2-aril-2H-benzotriazol, pero el átomo de cloro se disocia también de forma concomitante. Sin embargo, la substitución de paladio por rodio, éste último es un catalizador mas suave, mas selectivo, resulta en la preparación de 2-aril-2H-benzotriazol conteniendo todavía el átomo de cloro. Por consiguiente, cuando se trata de la preparación de un 2-aril-2H-benzotriazol conteniendo cloro en cualquiera o ambos anillos aromáticos debe utilizarse un catalizador de rodio y debe evitarse el empleo de un catalizador de paladio. Un catalizador preferido para la ciclización reductiva de un intermediario de 2-nitroazobenceno substituido por cloro para formar el 2-aril-2H-benzotriazol cloro substituido correspondiente es rodio compuesto sobre carbón.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Según se ha indicado anteriormente, la reducción se efectua en condiciones reductoras incluyendo una temperatura comprendida entre unos 20°C y unos 100°C, y una presión que oscila entre alrededor de 1 y alrededor de 66 atmósferas, y con solución acuosa de álcali/alcohol suficiente para convertir los o-nitroazobencenos hidroxí-substituidos en sus sales fenolato alcalinas solubles. Las sales fenolato alcalinas solubles se preparan adicionando el o-nitroazobenceno
- 25.

- hidroxi-substituído apropiado a una solución acuosa de álcali/alcanol conteniendo hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido lítico, carbonato sódico, carbonato potásico, amoníaco o similares con un alcohol. Puede utilizarse cualquier alcohol miscible tal como metanol, etanol, isopropanol, metil-cellosolve, n-butanol y similares. Por razones de economía, facilidad de operatividad y disponibilidad se prefiere el isopropanol. La solución de álcali/alcanol comprende, de preferencia, una mezcla de hidróxido sódico/agua/isopropanol en una relación ponderal comprendida entre alrededor de 30/1000/30 y alrededor de 70/340/300 y, de preferencia, entre alrededor de 60/340/300 y alrededor de 60/440/200 por cada mol, aproximadamente, del o-nitroazobenceno reducido. Cuando se utiliza esta solución acuosa de álcali/alcanol es posible, al final de la reacción de reducción y ciclización, separar el catalizador mediante filtración por la ulterior reciclación, si se desea mientras queda el producto de 2-aril-2H-benzotriazol en solución en forma de su sal alcalina.
5. Si bien el sistema disolvente preferido para muchos de los 2-aril-2H-benzotriazoles de este invento es álcali/isopropanol acuoso, pueden utilizarse también ventajosamente en este procedimiento otros disolventes orgánicos miscibles en agua. Estos disolventes orgánicos miscibles en agua incluyen éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano y similares. Estos disolventes son particularmente efectivos para coadyuvar en la disolución de los o-nitroazobencenos hidroxi-substituídos mas difícilmente solubles y sus sales fenolato alcalinas co-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

rrespondientes en donde los substituyentes R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 tienden a obstaculizar la fácil solubilidad en el medio orgánico acuoso alcalino de este procedimiento.

- En otra variante de este procedimiento el álcali inorgánico utilizado para preparar las soluciones alcali-
5. acuosas empleadas en el medio orgánico alcalino acuoso de este invento puede substituirse por aminas orgánicas miscibles en agua. Estas aminas no solo proporcionan el ambiente alcalino necesario para la ciclización reductiva de los o-nitroazobencenos para formar los 2-aril-2H-benzotriazoles correspondientes, sino que coadyuvan también en la disolución de los miembros mas difícilmente solubles de dichos o-nitroazobencenos y dichos 2-aril-2H-benzotriazoles en el medio reaccional. Asi pues, el medio orgánico alcalino acuoso útil
10. en este invento puede comprender agua que contenga una amina orgánica acuosoluble en presencia o ausencia de aminas miscibles en agua, pudiendo incluir alcohol alifático, primario, secundario o terciario o éter anteriormente descrito. Estas aminas miscibles en agua, de preferencia con grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de carbono, son piridina, morfolina, piperidina, piperacina, guanidina, pirrolidina, picolina y similares.
20. 25.

El medio orgánico acuoso alcalino de este invento puede comprender también una mezcla terciaria de agua, una amina orgánica miscible en agua y un alcohol miscible en agua o éter antes descrito. Un ejemplo de un sistema de este tipo es agua/isopropanol/dietilamina.
25.

Otra característica del invento es el aislamiento de un producto con buen rendimiento y pureza aceptable. La

- solución acuosa alcalina de la sal de 2-aril-2H-benzotriazol hidroxí-substituída deseada, de preferencia la sal sódica, se acidifica con ácido mineral acuoso, de preferencia ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, a un pH de 4 o inferior para
5. precipitar el 2-aril-2H-benzotriazol hidroxí-substituído deseado en forma de un producto bruto con rendimientos comprendidos entre 75 y 90%. El producto bruto puede purificarse adicionalmente siguiendo uno de diversos procedimientos para obtener productos purificados de elevada pureza con rendimientos comprendidos entre 70 y 80%. Durante la reducción de
10. o-nitrobencenos se forma una variedad de vestigios de sub-productos. Estos incluyen los correspondientes o-aminoazobencenos, o-aminohidrazobencenos, o-fenilendiamina, anilinas, aminofenoles y 1,2,3-benzotriazoles. La mayor parte de estas
15. impurezas en forma de sub-productos se eliminan mediante un lavado con ácido, de preferencia ácido sulfúrico, seguido de lavado con un alcohol de preferencia isopropanol y, por último un lavado con agua del producto de 2H-benzotriazol bruto. Alternativamente, el producto bruto puede disolverse en un
20. disolvente orgánico, tal como tolueno, y extraerse las impurezas mediante una solución ácido acuosa y aislarse luego el producto de la solución orgánica siguiendo procedimientos convencionales.

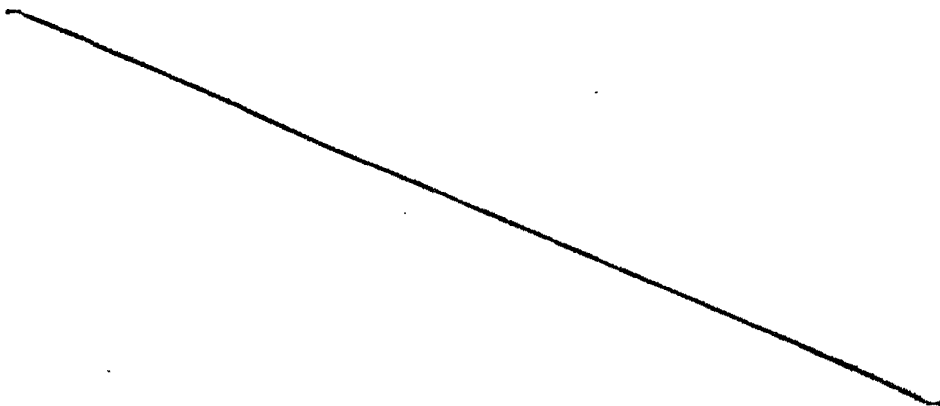
- El procedimiento de este invento puede efectuarse
25. de cualquier forma apropiada y puede comprender un tipo de operación por partidas o continuo. Por ejemplo, cuando se utiliza un tipo de operación por partidas se dispone en un aparato apropiado tal como una autoclave de agitación o agitada una cantidad del o-nitroazobenceno hidroxí-substituído,

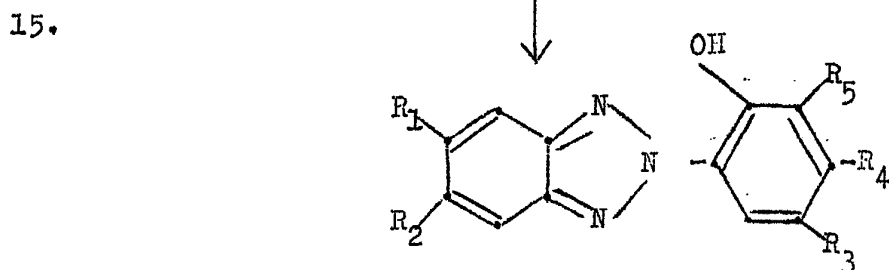
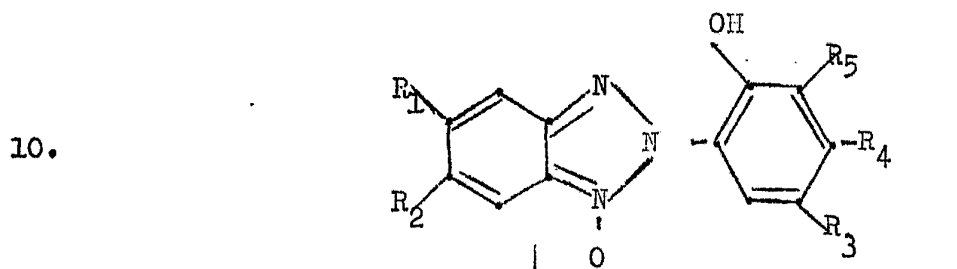
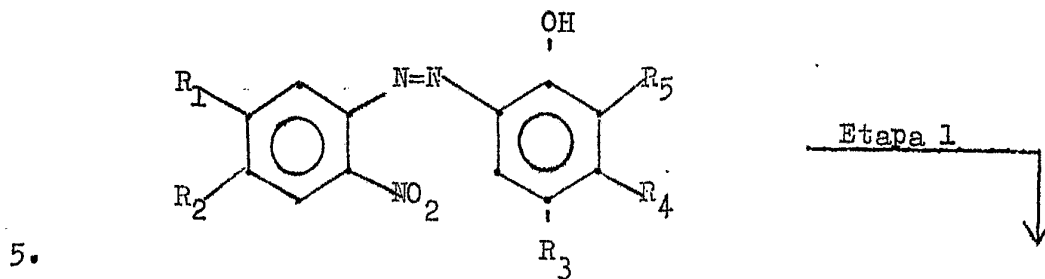
- agua, alcohol, como isopropanol, álcali suficiente, tal como hidróxido sódico, para preparar la sal fenolato alcalina soluble junto con el catalizador tal como carbón paladado. Se somete a presión de hidrógeno hasta que se alcanza
5. la presión inicial deseada. Luego se calienta la autoclave y su contenido, en caso necesario, hasta la temperatura de reacción deseada y se mantiene caliente con agitación hasta que se absorbe la cantidad teórica de hidrógeno con lo que cesa la absorción de hidrógeno y se completa la reacción
10. de reducción. Al término de este tiempo se descarga la presión en exceso, la solución de álcali/alcohol acuosa, normalmente caliente, se somete a filtración, de preferencia bajo atmósfera inerte tal como nitrógeno o argón, para separar el catalizador. Luego se lleva la solución a la temperatura del ambiente y se acidifica con solución de ácido
15. mineral para que precipite el producto bruto de 2-aril-2H-benzotriazol hidroxi-sustituido deseado, que puede purificarse adicionalmente de forma opcional mediante tratamiento con ácido acuoso y recristalización en un disolvente orgánico.
- 20.

- También se contempla en el ámbito de este invento que la preparación de los 2-aril-2H-benzotriazoles, mediante la reducción y ciclización de o-nitroazobencenos, puede efectuarse también de forma continua, aunque no necesariamente
25. con resultados equivalentes. Por ejemplo, cuando se utiliza una operación de tipo continuo se mezcla previamente el material de partida de o-nitroazobenceno hidroxi-sustituido y se disuelve en una solución acuosa de álcali/alcohol alimentándose continuamente dicha solución a una zona de reac-

- ción que se mantiene a las condiciones operantes apropiadas de temperatura y presión y que contiene el catalizador de hidrogenación. El hidrógeno se somete a presión en la zona de reacción con medios independientes. Después del tiempo
5. de residencia deseado, se descarga continuamente el efluente del reactor y se acidifica la solución efluente para aislar el producto deseado. Debido a la naturaleza del catalizador utilizado un tipo de operación continuo particularmente efectivo comprende un lecho fijo de catalizador sometido a flujo
 10. ascendente o descendente de la solución de reacción. Cuando se desea llevar a cabo la reducción como un procedimiento de dos etapas con una distinta temperatura de funcionamiento para cada etapa pueden utilizarse dos zonas de reacción en serie operando cada una a la gama de temperatura preferida
 15. para la etapa de reducción específica que se trate.

La reducción de los o-nitrobencenos a los 2-aril-2H-benzotriazoles correspondientes constituye un procedimiento de dos etapas tal como se ha indicado anteriormente.





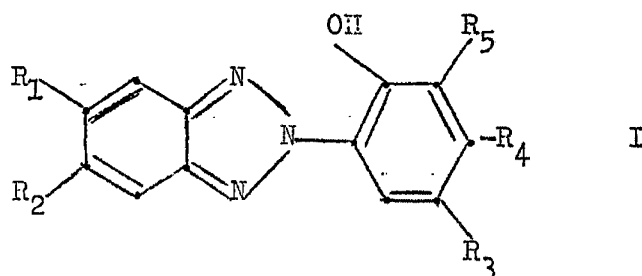
Etapa 1 - La reducción del o-nitrobenzeno al derivado de N-oxibenzotriazol se produce rápidamente y de forma exotérmica aún a baja temperatura bajo las condiciones operativas de este invento.

25. Etapa 2 - La reducción del intermediario de N-oxibenzotriazol al producto de 2-aryl-2H-benzotriazol correspondiente se desarrolla de forma mas lenta. Esta reducción puede acelerarse en gran manera adicionando mas catali-

zador, elevando la temperatura, aumentando la presión de hidrógeno o combinando estos factores.

Por lo general la reacción cesa cuando se ha reducido por completo el intermediario N-oxi al 2-aryl-2H-benzotriazol correspondiente haciendo mas facil del control de este procedimiento de hidrogenación catalítica. Sin embargo, con determinados benzotriazoles altamente substituidos debe detenerse la reducción cuando se ha absorbido la cantidad apropiada de hidrógeno y ha reaccionado para evitar ulterior disociación reductiva de los 2-aryl-2H-benzotriazoles preparados deseados.

Concretamente, el presente invento proporciona un procedimiento perfeccionado para la producción de los compuestos que tienen la fórmula I



en donde

R₁ es hidrógeno o cloro,

R₂ es hidrógeno, cloro, alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, alcóxilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, carboalcóxilo con 2 a 9 átomos de carbono, carboxilo o -SO₃H,

R₃ es alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcóxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenilo substituido por

grupos alquílicos, comprendiendo dichos grupos alquílicos de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, carboalcoxilo con 2 a 9 átomos de carbono, cloro, carboxietilo o arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono.

5.

R_4 es hidrógeno, alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, cloro o hidroxilo, y

10. R_5 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, cloro, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono o arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono,

15. R_2 puede ser alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono tal como metilo, etilo o n-butilo. R_2 puede ser también alcoxilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono como metoxilo, etoxilo o n-butoxilo. R_2 puede ser también carboalcoxilo con 2 a 9 átomos de carbono como carbometoxil carboetoxilo o carbo-n-oetoxilo.

20. R_3 puede ser alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, como metilo, etilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, octilo, terciario o n-dodecilo. R_3 puede ser también alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono como metoxilo, etoxilo o n-butoxilo. R_3 es también fenilo substituído por grupos alquílicos, poseyendo dichos grupos alquílicos de 1 a 8 átomos de carbono como metilo, butilo terciario, amilo terciario o bien octilo terciario. R_3 puede ser también cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono como ciclopentilo o ciclohexilo. R_3 es también carboalcoxilo con 2 a 9 átomos de carbono tal como carbometoxilo, carboetoxilo, carbo-n-butoxilo o carbo-n-oetoxilo.

25.

R_3 es también arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono como bencilo, alfa-metilbencilo o alfa,alfa-dimetilbencilo.

R_4 puede ser alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono como metilo, etilo o n-butilo.

5. R_4 puede ser también alcoxilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono como metoxilo, etoxilo o n-butoxilo.

R_5 puede ser alquilo inferior con 1 a 8 átomos de carbono como metilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo terciario o bien octilo terciario.

- 10.

R_5 puede ser también cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono como ciclopentilo o ciclohexilo.

R_5 es también arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono como bencilo, alfa-metilbencilo o alfa,alfa-dimetilbencilo.

15. R_1 es, de preferencia, hidrógeno.

R_2 es, de preferencia, cloro, alquilo inferior con 1 a 2 átomos de carbono, metoxilo o carboxilo.

R_3 es, de preferencia, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, cloro, alfa-metilbencilo o carboxietilo.

20.

R_4 es, de preferencia, hidrógeno, hidroxilo o metilo.

R_5 es, de preferencia, hidrógeno, cloro, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo o alfa-metilbencilo.

25.

R_2 es, mas preferentemente, hidrógeno o cloro.

R_3 es, mas preferentemente, metilo, butilo terciario, amilo terciario, octilo terciario, butilo secundario,

ciclohexilo, cloro o carboxietilo.

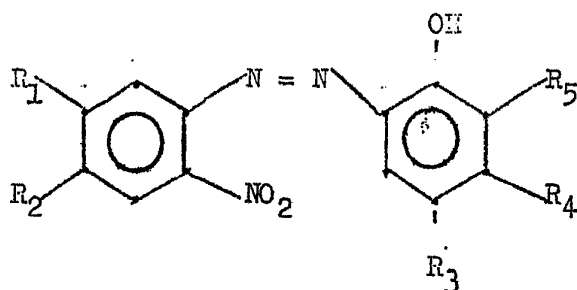
R₄ es, mas preferentemente, hidrógeno.

R₅ es, mas preferentemente, hidrógeno, cloro, metilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo terciario, octilo terciario, o alfa-metilbencilo.

5.

El procedimiento implica la reducción de un intermediario de o-nitroazobenceno de la fórmula II

10.



II

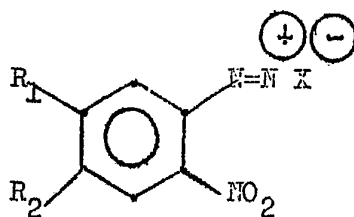
15.

en donde

R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ tienen el significado antes indicado.

Los intermediarios de o-nitroazobenceno de partida se preparan acoplado los compuestos de o-nitrobenzodiazonio apropiados de la fórmula III

20.



III

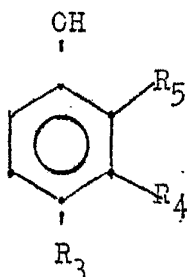
25.

en donde

R₁ y R₂ tienen el significado antes indicado y

X es cloro, sulfato u otras especies aniónicas, pero, de preferencia, cloro, con fenoles de la fórmula IV

5.



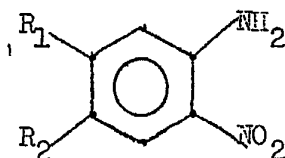
IV

10. que acoplan en la posición orto el grupo hidroxílico.

Los compuestos de o-nitrobencendiazonio se preparan a su vez siguiendo procedimientos de diazotización corrientes con el empleo de nitrito sódico en solución ácida con las o-nitroenilinas correspondientes de la fórmula

15.

V



V

20.

Para fines ilustrativos se exponen algunos ejemplos específicos de compuestos de las fórmulas IV y V. Estos productos se encuentran por lo general en el comercio

Compuestos de la fórmula IV

25.

- p-cresol
- 2,4-di-tercibutilfenol
- 2,4-ditorciamilfenol
- 2,4-di-tercioctilfenol
- 2-tercibutil-4-metilfenol

- 4-ciclohexilfenol
- 4-tercibutilfenol
- 4-terciamilfenol
- 4-tercioetilfenol
- 5. 2,4-dimetilfenol
- 3,4-dimetilfenol
- 4-clorofenol
- 2,4-diclorofenol
- 3,4-diclorofenol
- 10. 4-fenilfenol
- 4-fenoxifenol
- 4-o-tolilfenol
- 4-(4'-tercioetil)fenilfenol
- 4-hidroxibenzoato de etilo
- 15. 4-hidroxibenzoato de n-octilo
- 4-metoxifenol
- 4-n-octilfenol
- 4-n-dodecilfenol
- resorcinol
- 20. 4-(alfa-metilbencil)fenol
- 2-(alfa-metilbencil)-4-metilfenol
- 2-ciclohexil-4-metilfenol
- 4-secubutilfenol
- 2-secubutil-4-tercibutilfenol
- 25. 2-tercibutil-4-secubutilfenol
- 4-carboxietilfenol
- 2-metil-4-carboxietilfenol

De preferencia, los compuestos de la fórmula IV
útiles en este invento son:

- p-cresol
2,4-di-tercibutilfenol
2,4-di-terciamilfenol
2,4-tercioctilfenol
5. 2-tercibutil-4-metilfenol
4-tercioctilfenol
4-n-octilfenol
4-n-dodocilfenol
resorcinol
10. 2-seobutil-4-tercibutilfenol
2-(alfa-metilbencil)-4-metilfenol

Compuestos de la fórmula V

- o-nitroanilina
4-cloro-2-nitroanilina
15. 4,5-dicloro-2-nitroanilina
4-metoxi-2-nitroanilina
4-metil-2-nitroanilina
4-etil-2-nitroanilina
n-butil-3-nitro-4-aminobenzoato
20. n-octil-3-nitro-4-aminobenzoato
4-n-butoxi-2-nitroanilina
ácido 3-nitro-4-aminobenzoico
ácido 3-nitro-4-aminobencensulfónico

De preferencia los compuestos de la fórmula V

25. útiles en este invento son:
o-nitroanilina
4-cloro-2-nitroanilina.

Los intermediarios de o-nitroazobenceno de la fórmula II, en donde R_1 es cloro; R_2 es cloro, alquilo

- inferior con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, carboalcoxilo con 2 a 9 átomos de carbono; R_3 es fenilo, fenilo substituído por grupos alquílicos poseyendo dichos grupos alquílicos de 1 a 8 átomos de carbono, carboalcoxilo con 7 a 9 átomos de carbono, arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono, alquilo con 9 a 12 átomos de carbono; R_4 es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, cloro; y R_5 es alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, cloro, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono o arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono, exhiben solubilidad algo limitada en medio orgánico acuoso alcalino. Con estos intermediarios es necesario, por lo general en el procedimiento de este invento, el empleo de cantidades aumentadas de los disolventes orgánicos miscibles en agua previamente descritos.

- Los 2-aril-2H-benzotriazoles han encontrado amplio empleo como intermediarios de colorantes, agentes azul fluorescentes de abrillantamiento óptico y estabilizadores selectivos absorbedores de luz ultravioleta que ofrecen valiosa protección para fibras, películas y diversas estructuras poliméricas sujetas a deterioro por radiación ultravioleta. Estos materiales se han convertido en artículos importantes del comercio.

- Los 2-aril-2H-benzotriazoles son moléculas orgánicas complejas que requieren cuidadosos procedimientos sintéticos para su producción con buen rendimiento y pureza aceptable.

El presente invento se refiere a un procedimiento

- mejorado para preparar estabilizadores de luz ultravioleta que comprenden 2-aril-2H-benzotriazoles sustituidos. Estos se distinguen por una absorción muy ligera con luz visible y una solidez muy elevada frente a la luz en diversos substratos. Miembros particularmente valiosos de estos estabilizadores son compuestos que tienen un grupo hidroxílico libre en la posición 2 del grupo arílico enlazado al 2-nitrógeno del benzotriazol y que están ulteriormente sustituidos en las posiciones 3 y 5 o en las posiciones 4 y 5 por grupos de alquilo inferior y pueden substituirse por un cloro en la posición 5 del núcleo benzotriazólico.

5. En las patentes estadounidenses 3.004.896, 3.055.896, 3.072.585, 3.074.910; 3.189.615 y 3.230.194 se amplia la descripción preparación y empleo de estos valiosos 2-aril-2H-benzotriazoles sustituidos.

10. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar el procedimiento del presente invento, pero en forma alguna tiene por finalidad limitar el alcance del presente invento.

20. EJEMPLO 1.

2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol

25. Un reactor de 1 litro, baja presión y de hidrogenación, se cargó bajo nitrógeno a la temperatura del ambiente con 52,5 gramos de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno (puroza del 98%) disuelto en una solución de 9 gramos de hidróxido sódico en 30 gramos de agua y 45 gramos de isopropanol y 1,5 gramos de catalizador de hidrogenación de carbón paladiado suspendido en 21 gramos de agua. La cantidad de catalizador es de aproximadamente el 3% basado en el inter-

- modiario de azobenceno. Se barrió varias veces el reactor con hidrógeno y luego se sometió a presión de hidrógeno a 3,7-4 atmósferas. El contenido del reactor se hidrogenó a 35-40°C durante unos 40-45 minutos. Durante este período se
5. observó una reacción suavemente exotérmica lo que requirió cierta refrigeración externa del reactor para mantener la temperatura dentro de esta gama deseada. Se absorbió un equivalente molar de hidrógeno basado en el intermediario de azobenceno indicando que se había producido la primera
10. etapa del ciclo de reducción.

- Luego se aumentó la temperatura del reactor a 50-55°C y se prosiguió la hidrogenación hasta que cesó la absorción de hidrógeno. Esto precisó de otros 40-45 minutos. Durante esta segunda etapa de la reducción no se observó
15. exotermicidad apreciable y durante esta segunda etapa se absorbió otro equivalente molar de hidrógeno. Se descargó ahora el hidrógeno del reactor y se reconstituyó una atmósfera de nitrógeno sobre el contenido del reactor.

- Luego se filtró el contenido del reactor bajo ni-
20. trógeno para separar el catalizador de carbón paladiado dispersado en éste. Se lavó el catalizador recuperado sobre el filtro con una solución de 15 gramos de hidróxido sódico acuoso al 10%. Luego este catalizador resultó apropiado para volverse a utilizar en otra reacción de hidrogenación des-
25. pués de ulterior lavado.

Los filtrados combinados, altamente alcalinos, conteniendo el producto deseado, se acidificaron con, aproximadamente, 25 gramos de ácido sulfúrico acuoso al 50%, con vigorosa agitación bajo atmósfera de nitrógeno, hasta un valor

- pH de 2,5 a 3,0 según medición tomada con papel indicador pHydrion de reducida gama. Se agitó la mezcla durante una hora y se comprobó de nuevo el valor pH de 2,5-3,0. Se recogió por filtración el precipitado amarillo que se formó
5. y se lavó con porciones de 500 cc de agua caliente hasta que se separaron por completo todas las sales de sulfato inorgánico. El producto bruto de color amarillo se secó a 70-80°C bajo presión de 15 mm hasta un peso constante de 38,3 gramos (85% de la teoría).
- 10 El producto bruto puede purificarse ulteriormente lavando una solución toluénica del producto bruto con solución caliente de ácido sulfúrico seguido de recristalización en tolueno o isopropanol para obtener 36,0 gramos (80% de la teoría) de material puro.
15. EJEMPLO 2.
2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol
20. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 la presión de hidrógeno utilizada estuvo en la gama de 3,3-2 atmósferas en lugar de 4-3,7 atmósferas y se mantuvo la temperatura de la reacción a 58-60°C en vez de 35-40°C durante la primera etapa y 50-55°C durante la segunda etapa, el tiempo de reacción fue de 140 minutos en vez de 80-90 minutos para la absorción completa del hidrógeno. El rendimiento de producto bruto fue esencialmente igual, o sea, el 80% del teórico.
25. Cuando en el ejemplo 2 la presión de hidrógeno utilizada fue la atmosférica, el tiempo de reacción se prolongó hasta 280 minutos, pero el rendimiento del producto bruto fue el mismo (el 81% del teórico).

- Cuando se utilizó carbón paladiado al 5% con el nivel de concentración de 1,5% basado en el intermediario de azobenceno con presión de hidrógeno atmosférica, el tiempo de reacción fue de 500 minutos y el rendimiento de producto
5. bruto fue del 85%.

EJEMPLO 3.

2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol

- Cuando en el ejemplo 2 se substituyó el catalizador de carbón paladiado al 5% por una cantidad equivalente de
10. platino sobre carbón al 5%, el tiempo de reacción para la absorción de todo el hidrógeno se prolongó hasta 400 minutos y el rendimiento de producto bruto fue de 31,5 gramos (70% del teórico).

- El platino es un catalizador operativo para esta
15. hidrogenación, pero es algo menos efectivo que el paladio.

EJEMPLO 4.

2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol

- Cuando en el ejemplo 2 se substituyó el catalizador de carbón paladiado al 5% por una cantidad equivalente de
20. rodio sobre carbón al 5%, el tiempo de reacción para la absorción de todo el hidrógeno se extendió hasta 240 minutos y el rendimiento del producto bruto fue de 28,4 gramos (63% del teórico).

- El rodio es también un catalizador operativo para
25. este procedimiento de hidrogenación, pero resulta algo menos efectivo que el paladio, aunque mas efectivo que el platino en la preparación de 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol.

EJEMPLO 5.

2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol

5. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se substituyó el hidróxido sódico por una cantidad molar equivalente de dietilamina, la reacción de reducción cíclica se produjo de forma lenta dando el producto antes citado con un rendimiento del 30%.

EJEMPLO 6.

2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol

10. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se substituyó una cantidad equivalente de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno por 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno, el producto antes indicado se obtuvo con un rendimiento del 30 al 50%. El compuesto N-oxi- correspondiente resultó también como un sub-producto.
- 15.

EJEMPLO 7.

2-(2-hidroxi-5-terciocetilfenil)-2H-benzotriazol

20. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se substituyó una cantidad de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-terciocetilazobenceno por 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno, se obtuvo el producto antes indicado.

EJEMPLO 8.

5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-2H-benzotriazol

25. Cuando en el ejemplo 1 se substituyó el 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-5-cloro-2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilazobenceno y se substituyó el catalizador de carbón paladiado al 5% por una cantidad equivalente de catalizador de rodio sobre carbón

al 5% se obtuvo el producto antes citado.

Cuando se utilizó el catalizador de carbón paladiado al 5% el producto resultante es el compuesto descoloro 2-(2-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-2H-benzotriazol.

5. EJEMPLO 9.

5-cloro-2-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilfenil)-2H-benzotriazol

10. Cuando en el ejemplo 1 se substituyó el 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-5-cloro-2'-hidroxi-3'-tercibutil-5-metilazobenceno y se substituyó el catalizador de carbón paladiado al 5% por una cantidad análoga de catalizador de rodio sobre carbón al 5%, se obtuvo el producto antes citado.

= . =

15.

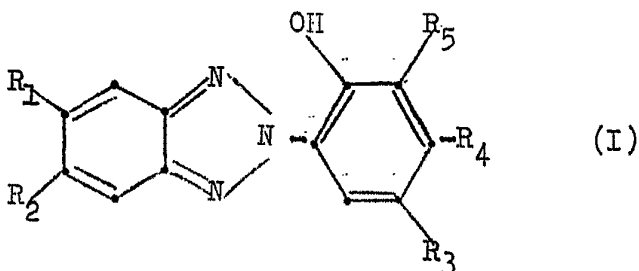
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. nº 577.384 del 14 de Mayo de 1975.

20.

1.- Un procedimiento para la producción de 2-aryl-2H-benzotriazoles, de la fórmula I

25.



en donde

- R_1 es hidrógeno o cloro,
- R_2 es hidrógeno, cloro, alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, carboalcoxilo con 2 a 9 átomos de carbono,
5. carboxilo o $-SO_3H$,
- x R_3 es alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenilo substituído por grupos alquílicos, comprendiendo dichos grupos alquílicos 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, carboalcoxilo con 2 a 9 átomos de carbono, cloro, carboxietilo o arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono.
- 10.
- R_4 es hidrógeno, alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, cloro o hidroxilo y
- 15.
- R_5 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, cloro, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono o arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono, caracterizado porque comprende
20. reducir y ciclizar el o-nitroazobenceno correspondiente con hidrógeno a una temperatura comprendida entre alrededor de 20°C y alrededor de 100°C y a una presión comprendida entre alrededor de 1 atmósfera y unas 66 atmósferas, al tiempo que se mezcla en un medio acuoso alcalino/orgánico
25. con un pH superior a 10 en presencia de un catalizador de hidrogenación elegido del grupo constituido por metales nobles del grupo VIII de la Tabla Periódica con la salvedad de que cuando R_1 , R_2 , R_3 , R_4 o R_5 es cloro, el catalizador de hidrogenación no puede ser paladio y

recuperar el 2-aril-2H-benzotriazol deseado.

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización adicionalmente comprende

5. separar el catalizador de metal noble por filtración y

hacer descender el pH del medio acuoso alcalino/ orgánico hasta un valor inferior a 4 para precipitar el producto deseado.

10. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación se elige del grupo constituido por paladio, platino y rodio.

15. 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación es paladio.

5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque dicho paladio está compuesto sobre carbón.

20. 6.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque el medio orgánico alcalino es una solución acuosa de álcali/alcohol.

25. 7.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque en una forma selectiva de su realización se constituye un compuesto de la fórmula I en donde

R_1 es hidrógeno,

R_2 es hidrógeno, alquilo inferior con 1 a 2 átomos de carbono, metoxilo o carboxilo,

R_3 es alquilo con 1 a 8 átomos de carbonom
ciclohexilo, fenilo, alfa-metilbencilo o carboxietilo,

R_4 es hidrógeno, hidroxilo o metilo, y

5. R_5 es hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de
carbono, ciclohexilo, bencilo o alfa-metilbencilo.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 4,
caracterizado porque más selectivamente se constituye un
compuesto de la fórmula I en donde

R_1 es hidrógeno,

10. R_2 es hidrógeno o

R_3 es metilo, butilo secundario, butilo terciario,
amilo terciario, octilo terciario, metoxilo, ciclohexilo o
carboxietilo,

R_4 es hidrógeno, y

15. R_5 es hidrógeno, metilo, butilo terciario,
butilo secundario, amilo terciario, octilo terciario
o alfa-metilbencilo.

20. 9.- Un procedimiento según la reivindicación 4,
caracterizado en que particularmente se forma 2-(2-hidroxi-
-5-metilfenil)-2H-benzotriazol.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 4,
caracterizado en que también particularmente se forma 2-(2-
-hidroxi-5-tercioctilfenil)-2H-benzotriazol.

25. 11.- Un procedimiento según la reivindicación 4
caracterizado en que así mismo particularmente se forma
2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 4,
caracterizado porque en una variante de su realización el
catalizador de hidrogenación es rodio.

13.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque dicho rodio está compuesto sobre carbón.

5. 14.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque en una forma selectiva de su realización se constituye un compuesto de la fórmula I en donde

R_1 es hidrógeno,

10. R_2 es hidrógeno, cloro, alquilo inferior con 1 a 2 átomos de carbono, metoxilo o carboxilo,

R_3 es alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, cloro, alfa-metilbencilo o carboxietilo,

R_4 es hidrógeno, hidroxilo o metilo, y

15. R_5 es hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cloro, ciclohexilo, bencilo o alfa-metilbencilo.

15.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado en que más selectivamente se constituye un compuesto de la fórmula I en donde

20. R_1 es hidrógeno,

R_2 es hidrógeno o cloro,

R_3 es metilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo terciario, octilo terciario, metoxilo, ciclohexilo, cloro o carboxietilo,

25. R_4 es hidrógeno, y

R_5 es hidrógeno, cloro, metilo, butilo terciario, butilo secundario, amilo terciario, octilo terciario o alfa-metilbencilo.

16.- Un procedimiento, de conformidad con la rei-

vindicación 12, caracterizado en que particularmente se forma 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-benzotriazol.

17.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado en que también particularmente se forma 5-cloro-2-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilfenil)-2H-benzotriazol.

18.- Un procedimiento para la producción de 2-aril-2H-benzotriazoles.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus copias.

Madrid, a 13 Mayo 1976

P. a.

J A I M E B E R N
P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.