

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	447875		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case 3-9894/GC 727/+)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
577.386	14 Mayo 1975	U.S.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
54 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)		
Howard L. White Casimir V. Krolewski		
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. Más concretamente, el invento se refiere a un nuevo

5. 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.

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 núms. 3.072,585 y 3.230,194, los deriva-

15. dos 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

20. 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.

25. 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 de reducción solo los o-amino-

azobencenos correspondientes.

- La reducción electrolítica de los o-nitrobencenos se reveló por H. Itomi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 12A, nº 6, 343 (1929); Chem. Abst., 24, 2060(1930)
5. 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 transformación 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
15. (1925). Los rendimientos de los 2-aril-2H-benzotriazoles deseados varían del 30 al 85% según sea el intermediario de o-nitroazobenceno 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 atractivos económicamente. El sistema de polvo de zinc e hidróxido sódico ampliamente utilizado origina problemas de polución con respecto a la eliminación de desechos de escoria de zinc que cada vez preocupa más.
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 catalítica en medios alcalino de o-nitrofenilhidracina 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 polución y problemas del medio ambiente.

10. Otro objeto de este invento consiste en preparar 2-aril-2H-benzotriazoles reduciendo y ciclizando el o-nitrobenceno 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 más 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 acuoso alcalino en presencia de un catalizador de hidrogenación de níquel y recuperando el 2-(2-hidroxi-5-metil)-2H-benzotriazol.

20. Todavía otra modalidad de este invento, tomada en su aspecto más amplio, se encuentra en un procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol que comprende reducir y ciclizar 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno con hidrógeno en condiciones reductoras en un sistema disolvente orgánico conteniendo una amina acuosoluble en presencia de un catalizador de hidrogenación de níquel activado y recuperar

25.

el 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenol)-2H-benzotriazol.

5. El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre alrededor de 20°C y alrededor de 100°C, de preferencia entre alrededor de 30°C y alrededor de 80°C y más preferentemente entre alrededor de 40°C y alrededor de 70°C.

10. Otra modalidad 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 alrededor de 20°C y alrededor de 100°C y a una presión comprendida entre alrededor de 1 atmósfera y alrededor de 66 atmósferas en medio acuoso alcalino en presencia de un catalizador de hidrogenación de níquel
15. activado o sin activar, separar el catalizador de níquel mediante filtración, hacer descender el pH del sistema acuoso a un valor inferior a 10 para precipitar el producto deseado y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol deseado siguiendo procedimientos convencionales.
20. Un medio alcalino preferido es una solución de hidróxido de metal alcalino acuoso.

25. Una modalidad adicional 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 alrededor de 20°C y alrededor de 100°C y a una presión comprendida entre 1 atmósfera y alrededor de 66 atmósferas en un medio acuoso orgánico alcalino (de preferencia isopropanol) en presencia de un

- catalizador de hidrogenación de níquel activado o sin activar, separar el catalizador mediante filtración, hacer descender el pH del sistema acuoso a un valor inferior a 4 para precipitar el producto deseado y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol deseado siguiendo procedimientos convencionales. Un medio alcalino preferido es una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino/alcanol.
- 5.

- Otra modalidad de este invento radica en un procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol que comprende tratar 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno con hidrógeno a una temperatura en la gama comprendida entre alrededor de 20°C y alrededor de 100°C y a una presión comprendida entre alrededor de 1 atmósfera y alrededor de 66 atmósferas en un sistema disolvente orgánico que contiene una amina acuosoluble, de preferencia isopropanol/dietilamina, en presencia de un catalizador de hidrogenación de níquel activado o sin activar, separar el catalizador metálico mediante filtración y recuperar el 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol deseado siguiendo procedimientos convencionales.
- 10.
- 15.
- 20.

- 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 alrededor de 20°C y alrededor de 100°C y a una presión comprendida entre alrededor de 1 atmósfera y alrededor de 66 atmósferas en un sistema di -
- 25.

solvente orgánico conteniendo una amina acuosoluble (de preferencia tolueno/metanol/dietilamina) en presencia de un catalizador de hidrogenación, de níquel activado o sin activar, separar el catalizador metálico mediante filtración y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol siguiendo procedimientos convencionales.

5.

Una modalidad específica del invento se ejemplifica en un procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, que comprende tratar

10.

2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno 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 alrededor de 66 atmósferas en un medio acuosoalcalino en presencia de un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney activado con molibdeno y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol deseado.

15.

Una modalidad específica del invento se ejemplifica en un procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol, que comprende tratar

20.

2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno 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 alrededor de 66 atmósferas en un medio orgánico acuoso alcalino, de preferencia hidróxido sódico acuoso/isopropanol, en presencia de un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney activado con molibdeno, y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol deseado.

25.

- Otra modalidad específica del invento se ejemplifica en un procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol, que comprende tratar 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno con hidrógeno a una temperatura comprendida entre 20°C y alrededor de 100°C y a una presión comprendida entre alrededor de 1,05 a alrededor de 70 kg/cm² en un sistema disolvente orgánico conteniendo una amina acuosoluble, tal como solución de isopropanol/dietilamina o tolueno/metanol/dietilamina, en presencia de un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney activado con molibdeno y recuperar el 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol desecado.
5. benceno con hidrógeno a una temperatura comprendida entre alrededor de 20°C y alrededor de 100°C y a una presión comprendida entre alrededor de 1,05 a alrededor de 70 kg/cm² en un sistema disolvente orgánico conteniendo una amina acuosoluble, tal como solución de isopropanol/dietilamina o tolueno/metanol/dietilamina, en presencia de un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney activado con molibdeno y recuperar el 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol desecado.
- 10.

- Todavía se ejemplifica otra modalidad en donde este procedimiento se lleva a cabo en un sistema disolvente orgánico constituido esencialmente en su totalidad por una amina orgánica alifática o alicíclica, tal como n-propilamina o morfolina.
- 15.

- Otra modalidad específica se ejemplifica en el procedimiento para la producción de 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol que comprende tratar 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno 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 alrededor de 66 atmósferas en un sistema disolvente orgánico acuoso alcalino conteniendo un material hidrocarbúrico orgánico inmiscible tal como esencias minerales Amsco y un hidróxido de metal alcalino, de preferencia hidróxido potásico, en presencia
- 20.
- 25.

- de un agente humectante para facilitar el contacto íntimo de los diversos ingredientes en el sistema heterogéneo con un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney activado con molibdeno y recuperar el 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol deseado.
- 5.

Otros objetos y modalidades se encontrarán en la descripción detallada que sigue de este invento.

- La reducción de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno se llevó a cabo en una solución alcalina acuosa utilizando hidróxido sódico suficiente para convertir el intermediario azobencénico acuoin soluble en la sal de fenolato sódico acuosoluble correspondiente. Se utilizó un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney activado con molibdeno y la reducción y ciclización se efectuó a una presión de hidrógeno comprendida entre 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.
- 15.
- 20.

- Si bien muchos de los intermediarios 2-nitro-2'-hidroxiazobencénicos útiles en este invento poseen una combinación tal de propiedades químicas y físicas que pueden convertirse en solución acuosa fuertemente alcalina en las sales de fenolato alcalinas acuosolubles correspondientes, otros intermediarios 2-nitro-2'-hidroxiazobencénicos, debido a su naturaleza más hidrocarbúrica permanecen prácticamente insolubles en estas soluciones
- 25.

acuosas fuertemente alcalinas. Para facilitar la estrecha proximidad requerida del catalizador, intermediario de hidrógeno y o-nitrozobenceno en esta reacción heterogénea se precisa el empleo de agentes humectantes o dispersantes.

5.

En el procedimiento según el invento en calidad de dispersiones en agua se utilizan 2-nitro-2'-hidroxiazobencenos en solución acuosa fuertemente alcalina. La expresión dispersión se utiliza en el presente invento para

10.

describir cualquier fina distribución de los 2-nitro-2'-hidroxiazobencenos. Las dispersiones se producen adicionando agentes dispersantes a la mezcla de álcali acuoso y compuesto de 2-nitro-2'-hidroxiazobenceno apropiado en una concentración comprendida entre 0,1% y 5% en peso, y

15.

de preferencia entre 0,5% y 3% en peso, del agente dispersante. Con frecuencia es necesario efectuar al propio tiempo una rápida agitación. Esta rápida agitación debe mantenerse después de la adición del catalizador de níquel y durante la propia reacción de hidrogenación para obtener el máximo contacto entre los diversos componentes de este sistema heterogéneo.

20.

Ejemplos de agentes dispersantes que pueden utilizarse según el invento son los agentes dispersantes de, por ejemplo, Ullmann, Ecyklopaedie der Technischen Chemie, 3ª ed. vol. 16, 1965, págs. 724-741, que se cita aquí como referencia.

25.

En el caso de agentes tensoactivos aniónicos se expone el anión. El catión es, por lo general, un ión alcalinometálico. En el caso de agentes tensoactivos

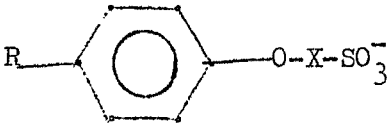
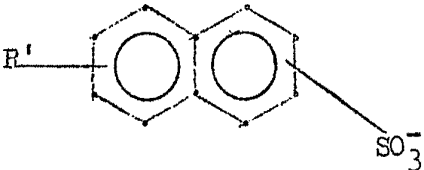
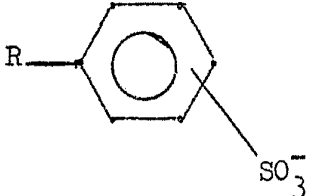
catiónicos se expone el catión. El anión es, por lo general un ión de cloro o metosulfato.

En la lista que se expone a continuación los símbolos denotan lo siguiente :

5. R significa un radical alquílico de cadena larga
 R' significa un radical alquílico corto o H, y
 H significa un radical alquilénico, por ejemplo
 $-(CH_2)_n^-$, con $n = 1 - 3$.

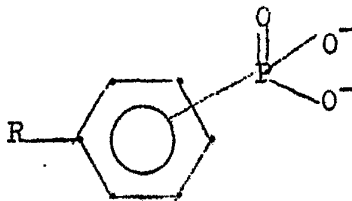
Agentes tensoactivos aniónicos

10. a) Sales de ácidos carboxílicos
 $R-COO^-$ Jabones
15. $R-CO-NH-X-COO^-$
 $\begin{matrix} R \\ | \\ CH-SO_2-NH-X-COO^- \\ | \\ R \end{matrix}$ } Jabones modificados con miembros intermedarios
 $R-O-X-COO^-$
 $R-S-X-COO^-$
 $R-SO_2-X-COO^-$
20. b) Esteres de ácido sulfúrico
 Aceites y ácidos grasos sulfatados
25. $\begin{matrix} R-CH-X-O \\ | \quad \quad \quad // \\ OSO_3^- \quad \quad \quad OR' \end{matrix}$ Esteres sulfatados
 $\begin{matrix} R-CH-X-O \\ | \quad \quad \quad // \\ OSO_3^- \quad \quad \quad NHR' \end{matrix}$ Amidas sulfatadas
- $R-OSO_3^-$ Alquilsulfatos
- $R-COO-CH_2-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_2-OSO_3^-$ Monoglicéridos de ácidos grasos sulfatados y otros

- R-CONH-X-OSO₃⁻ Alquilolamidas de ácidos grasos sulfatados
- R-O-X-OSO₃⁻ Eteres sulfatados
- c) Alquilsulfonatos
5. R-CH-R'
|
SO₃⁻ Alquilsulfonatos simples
10. $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-COOR} \\ \text{^-O}_3\text{S-CH-COOR} \end{array} \right\}$ Esteres de ácido sulfosuccínico
- RCOO-X-SO₃⁻
- R-CON-X-SO₃⁻
|
R' Alquilsulfonatos con miembros intermediarios
15. R--O-X-SO₃⁻ Alquilarilsulfonatos
- d) Alquilarilsulfonatos
20. R'--SO₃⁻ Alquilnaftalensulfonatos
25. R--SO₃⁻ Alquilbencensulfonatos

e) Agentes tensoactivos con grupos aniónicos menos habituales.

5.



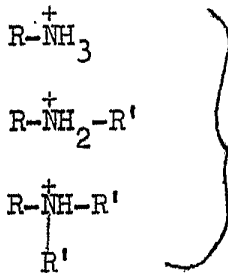
Alquilsulfatos (varias clases)

Sales de ácidos alquilbenzenosulfónicos

Agentes tensoactivos catiónicos

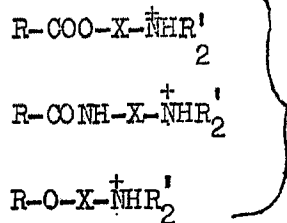
a) Sales amínicas

10.



Sales amínicas, primarias, secundarias y terciarias.

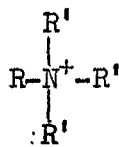
15.



Sales amínicas, primarias, secundarias y terciarias con miembros intermediarios

20.

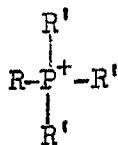
b) Sales amónicas cuaternarias



(También con miembros intermedios, como en el caso de las sales amínicas)

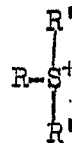
25.

c) Sales de fosfonio



y

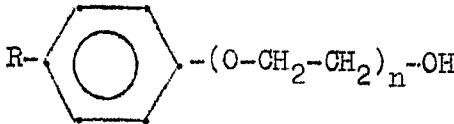
d) Sales de sulfonio

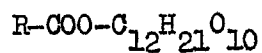


Agentes tensoactivos anfotéricos

- $$\begin{array}{c} R' \\ | \\ R-N^+-X-COO^- \\ | \\ R' \end{array}$$
Betainas
- 5.
- $$\begin{array}{c} R' \\ | \\ R-N^+-X-SO_3^- \\ | \\ R' \end{array}$$
Sulfobetainas
- 10.
- $$\begin{array}{c} R' \\ | \\ R-N^+-X-O-SO_3^- \\ | \\ R' \end{array}$$
Sulfato-betainas

Agentes tensoactivos no iónicos

- a) Aductos de óxido de etileno
- 15.
- $$R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$$
Alquil-polietilen-glicoles
- 
Alquilfenil-polietilen-glicoles
- 20.
- $$R-CO(O-CH_2-CH_2)_n-OH$$
Acil-polietilen-glicoles
- $$H-(O-CH_2-CH_2)_n-(O-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2)_m-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$$
Polipropilén-glicoles oxietilados
- b) Otros agentes tensoactivos no-iónicos
- 25.
- $$R-COO-CH_2-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_2-OH$$
Monoglicéricos de ácidos grasos
- $$R-COO-C_6H_{11}O_4$$
Monoésteres de ácido mono-graso de sorbitol anhidro
- $$\left. \begin{array}{l} R-CONH-X-OH \\ R-CON-X-OH \\ \quad \quad \quad X-OH \end{array} \right\}$$
Alquilolamidas de ácido graso



Monoésteres de ácido graso de sacarosa

Agentes dispersantes efectivos se encuentran en las clases de compuestos catiónicos, aniónicos y no iónicos. Entre los agentes dispersantes preferidos se encuentran

5. las aminas de cadena larga, las sales amínicas de ácidos de cadena larga, los alquil-poli-etilenglicoles, alquilfenil-poli-etilen-glicoles, polihidroxi-alquil-monoésteres de ácidos grasos y similares. A continuación se exponen ejemplos ilustrativos: monooleato de sorbitan, monooleato de sorbitol, lauril-poli-etilen-glicol, p-dodecifenil-poli-etilen-glicol, sales octadecilamínicas, sal dietanolamínica de ácido mirístico y similares. En calidad de agentes humectantes particularmente efectivos se encuentran los monoésteres polihidroxialquílicos de ácidos grasos tales como monooleato de sorbitan (Span 80).

15. La reducción de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno se llevó a cabo en una solución de isopropanol acuoso alcalina utilizando hidróxido sódico suficiente para convertir el intermediario azobencénico acuoso insoluble en la sal de fenolato sódico acuoso soluble correspondiente. Se utilizó un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney acelerado con molibdeno y la reducción y ciclización se efectuó a una presión de hidrógeno comprendida entre alrededor de 1 y alrededor de 5,7 atmósferas a temperaturas comprendidas entre alrededor de 20°C y alrededor de 100°C, con una recuperación de producto puro en rendimientos del orden de hasta el 80%. Sin embargo, pueden utilizarse presiones superiores de hasta unas 66 atmósferas con resultados equivalentes.

- La reducción de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno se llevó a cabo en una solución de isopropanol/dietilamina con un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney acelerado con molibdeno. La
5. reducción y ciclización se efectúa a una presión de hidrógeno de alrededor de 1 a alrededor de 5,7 atmósferas, a temperaturas comprendidas entre alrededor de 20°C y alrededor de 100°C, con una recuperación de producto puro con rendimientos del orden de hasta el 78%. Sin embargo, pueden utilizarse también presiones superiores de hasta alrededor de 66 atmósferas con resultados equivalentes. Utilizando las mismas condiciones antes indicadas se efectuó
10. la reducción de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno en una solución de tolueno/metanol/dietilamina con un catalizador de hidrogenación constituido por níquel Raney activado con molibdeno con una recuperación de producto puro con rendimientos del orden de hasta el 85-90%.

- Los catalizadores preferidos que se utilizan en el procedimiento de este invento para efectuar la reducción de o-nitroazobencenos para formar 2-aril-2H-benzotriazoles comprende catalizadores de níquel activados.
- 20.

- Si bien los catalizadores de hidrogenación de níquel son útiles, por lo general, en esta reacción, algunos de estos catalizadores son más selectivos que otros.
25. El níquel Raney sin activar es un catalizador efectivo en la reducción cíclica de los intermediarios de 2-nitroazobenceno de este invento, pero a menos que se tome precaución en controlar la cantidad de hidrógeno absorbido puede producirse una hidrogenación excesiva con níquel Raney

normal produciendo subproductos indeseados de los 2-aril-2H-benzotriazoles deseados.

- Desafortunadamente se encontró que la selectividad de los catalizadores de níquel puede verse afectada por el empleo de ciertos promotores. Para catalizar la ciclización de reducción de los o-nitro-azobencenos sustituidos a los 2-aril-2H-benzotriazoles correspondientes con elevados rendimientos y pureza en soluciones alcalinas resulta particularmente efectivo níquel Raney activado con molibdeno, que se encuentra como una suspensión acuosa al 50% de Raney nº 30 de W.R. Grace. Para llevar a cabo la reacción deseada se requirieron pequeñas cantidades de catalizador, utilizándose cantidades de níquel Raney activado con molibdeno tan reducidas como de 0,01 mol a 0,03 mol/mol de o-nitroazobencenos que han de reducirse. Puede utilizarse mayor cantidad de catalizador, pero cantidades superiores a 0,5 mol/mol del o-nitrobenceno no se precisan, por lo general, ni son económicamente atractivas.
- Si bien el níquel Raney activado con molibdeno es particularmente preferido como un catalizador en el procedimiento de este invento, son también útiles otros metales para activar el níquel Raney para utilizarse en este procedimiento, aunque no necesariamente con resultados equivalentes. Entre estos promotores se encuentra el cromo, el circonio, el hierro, el cobre y la plata. El níquel Raney activado con cromo dá resultados casi equivalentes a los obtenidos con catalizador activado con molibdeno en casos semejantes.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Con el empleo de estos catalizadores de níquel activados la reducción de los o-nitrobencenos a los derivados N-oxi correspondientes se produce con facilidad, pero la reducción subsiguiente a los 2-aril-2H-benzotriazoles es considerablemente más difícil. Por consiguiente, para llevar a cabo el procedimiento de este invento de forma práctica es con frecuencia conveniente, aunque no esencial, adicionar aproximadamente la mitad de total del catalizador utilizado en forma de catalizador reciente al inicio de la reducción de los derivados N-oxi, o sea, en una fase intermedia del ciclo total de reacción.

Según se ha indicado anteriormente la reducción se lleva a cabo en condiciones reductoras incluyendo una temperatura comprendida dentro de la gama de unos 20°C a unos 100°C, una presión comprendida entre alrededor de 1 y alrededor de 66 atmósferas y con solución alcalina acuosa suficiente para convertir los o-nitroazobencenos hidroxisustituídos en sus sales fenolato alcalinas correspondientes acuosolubles o dispersables en agua. Las sales fenolato alcalinas acuosolubles se preparan adicionando el o-nitroazobenceno hidroxisustituído apropiado a una solución acuosa alcalina de hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido lítico, carbonato sódico, carbonato potásico, amoníaco o similares. La solución alcalina preferida comprende entre alrededor de 5 y alrededor de 15% en peso de hidróxido sódico en agua. Cuando se utiliza esta solución acuosa alcalina es posible, al final de la reacción de reducción y ciclización, separar el catalizador de níquel Raney activado con molibdeno mediante filtra -

ción para el ulterior reciclado, si se desea mientras se deja el producto de 2-aril-2H-benzotriazol deseado en solución acuosa en forma de su sal alcalina en el caso de sales acuosolubles.

5. En el caso de sales de fenolato alcalinas dispersables en agua es necesario que se encuentre también presente en el sistema un agente dispersante apropiado. En estos casos la recuperación del catalizador requiere la precipitación del producto 2-aril-2H-benzotriazol
10. bruto, la separación del producto bruto contaminado con el catalizador de níquel Raney activado con molibdeno, disolución del producto bruto en un disolvente orgánico tal como tolueno, xileno, esencias minerales de petróleo, ciclohexano, hexano, clorobenceno, dicloruro de etileno
15. y similares, y el aislamiento del catalizador de níquel Raney activado con molibdeno mediante filtración. El producto bruto ahora en solución orgánica se extrae con ácido mineral caliente tal como ácido sulfúrico al 70% y luego se recristaliza siguiendo procedimientos convencionales.
- 20.

25. Un sistema particularmente preferido implica la reducción de 2-nitroazobenceno cuya sal fenolato alcalina es acuoin soluble mediante la dispersión de la sal fenolato potásica en un medio que comprende hidróxido potásico acuoso y un hidrocarburo inmisible en agua tal como esencias minerales Amsco en presencia de un agente humectante, tal como monooleato de sorbitan y un catalizador de níquel Raney activado con molibdeno.

Según se ha indicado anteriormente, la

- reducción puede efectuarse también en condiciones reducidas incluyendo una temperatura comprendida entre alrededor de 20°C y alrededor de 100°C, una presión comprendida entre alrededor de 1 y alrededor de 66 atmósferas y con solución acuosa de álcali/alcohol suficiente para convertir los o-nitroazobencenos hidroxisustituídos en sus sales fenolato alcalinas y solubles correspondientes. Las sales fenolato alcalinas en solución se preparan adicionando el o-nitroazobenceno hidroxisustituído
5. apropiado a una solución acuosa de álcali/alcohol conteniendo hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido lítico, carbonato sódico, carbonato potásico, amoníaco o similares con un alcohol. Puede utilizarse cualquier alcohol miscible en agua tal como metanol, etanol, isopropanol, metil-cellosolve, n-butanol y similares. Por
10. razones de economía, facilidad de operación y disponibilidad se prefiere el isopropanol. Las soluciones de álcali/alcohol comprenden, de preferencia, una mezcla de hidróxido sódico/agua/isopropanol en una relación ponderal comprendida entre aproximadamente 30/1000/30 y aproximadamente 70/340/300 y, de preferencia, entre alrededor
15. 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/alcohol es posible, al final de la reacción de reducción y ciclización, separar el catalizador mediante filtración para el
20. ulterior reciclado, si se desea, mientras queda en solución el producto de 2-aril-2H-benzotriazol desecado en forma de su sal alcalina.
- 25.

- Si bien un sistema disolvente preferido para muchos de los 2-aril-2H-benzotriazoles de este invento es una solución acuosa álcali/isopropanol, también pueden utilizarse ventajosamente en este procedimiento otros disolventes orgánicos miscibles en agua. Estos disolventes orgánicos miscibles en agua incluyen hidrocarburos y éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, benceno, tolueno, xileno o mesitileno y similares, cuyos disolventes son particularmente efectivos en favorecer la disolución de los o-nitrobencenos hidroxil-substituidos más difícilmente solubles y sus sales fenolato alcalinas correspondientes, en donde los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 tienden a obstaculizar la fácil solubilidad en el medio acuoso orgánico alcalino de este procedimiento.
- 5.
- 10.
- 15.

- En otra variante de este procedimiento, el álcali inorgánico utilizado para preparar las soluciones alcalinas acuosas empleadas en el medio orgánico acuoso alcalino de este invento puede substituirse por aminas orgánicas miscibles en agua. Estas aminas no solo proporcionan el medio alcalino necesario para la ciclización reductiva de los o-nitroazobencenos a los 2-aril-2H-benzotriazoles correspondientes, sino que también facilitan la disolución de los miembros más difícilmente solubles de dichos o-nitroazobencenos y dichos 2-aril-2H-benzotriazoles en el medio reaccional. Así pues, el medio orgánico acuoso alcalino útil en este invento puede comprender agua conteniendo una amina orgánica miscible en agua en presencia o ausencia de un alcohol miscible en agua o
- 20.
- 25.

éter anteriormente descrito. Estas aminas miscibles en agua pueden incluir aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias especialmente con grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de carbono, morfolina, piperidina, piperacina, guanidina, pirrolidina, etanolaminas y similares. Se prefieren las aminas alifáticas simples, tales como dietilamina o n-propilamina.

Según se ha indicado anteriormente, la reducción puede efectuarse particularmente bien en condiciones reductoras que incluyen una temperatura comprendida entre unos 20°C y unos 100°C, una presión comprendida entre alrededor de 1 y alrededor de 66 atmósferas, en donde se disuelve el intermediario de o-nitroazobenceno que se reduce en un medio alcalino orgánico. Este medio puede comprender un alcohol miscible en agua y/o éter más una amina orgánica, un hidrocarburo más una amina orgánica o un hidrocarburo más un alcohol miscible en agua y/o éter más una amina orgánica.

Los alcoholes miscibles en agua de utilidad en este invento incluyen metanol, etanol, isopropanol, metilcellosolve (2-metoxietanol), n-butanol y similares. Cuando se utiliza un alcohol solo con una amina orgánica, por razones de economía, facilidad de operación y disponibilidad, se prefiere el isopropanol. La concentración del o-nitroazobenceno que se hidrogena en el alcohol, tal como el isopropanol, oscila entre el 15% y el 30% en peso.

Otros disolventes orgánicos miscibles en agua pueden utilizarse también ventajosamente en combinación con una amina orgánica. Estos disolventes miscibles en

agua incluyen éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano y similares. Otros disolventes hallados útiles en este procedimiento incluyen los trialquilfosfatos tales como trietilfosfato o tributilfosfatos y similares.

5.

También pueden utilizarse en este procedimiento mezclas de alcoholes, y éteres o hidrocarburos o trial - quilfosfatos miscibles en agua junto con una amina orgánica.

10.

En otra modificación del sistema disolvente operable con el presente procedimiento puede disolverse el o-nitroazobenceno intermediario en un disolvente hidrocarbúrico, con o sin la presencia de un alcohol o éter acuosoluble, conteniendo una amina orgánica acuosoluble.

15.

Los disolventes hidrocarbúricos pueden ser aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares, ciclohexano, alifáticos, tales como hexano, heptano y similares, esencias minerales de petróleo, éter de petróleo de fracción media y otros disolventes de petróleo afines y sus

20.

mezclas. Una combinación de disolvente particularmente útil es tolueno conteniendo entre alrededor del 25 y 35% en peso de metanol.

25.

La concentración en peso del intermediario de o-nitroazobenceno utilizada en cualquiera de los sistemas disolventes de este invento puede variar entre soluciones diluidas en la gama de 5-10% y soluciones concentradas en la gama de 20-30%. Por razones de economía se prefieren las soluciones más concentradas.

Otra parte crítica del sistema disolvente es

- amoníaco o una amina orgánica para proporcionar un medio fuertemente alcalino en donde puede producirse la reacción de ciclización reductiva. Se requiere de 1,0 a 3,0 moles de amina/mol del o-nitroazobenceno, de preferencia
5. de 1,5 a 2,5 moles de amina/mol del o-nitroazobenceno y más preferentemente de 1,7 a 2,2 moles de amina/mol del o-nitroazobenceno que se reduce. Puede utilizarse cualquier amina orgánica fuertemente alcalina. Es preferible utilizar aminas miscibles en agua tales como aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias, de preferencia con grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, n-butilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropilamina, pirrolidina, dietanolamina, trietanolamina, isopropilamina, pirrolidina, piperacina, guanidina,
10. morfolina, piperidina y similares. Es preferible que la amina utilizada forme una sal clorhidrato o sulfato acuoso soluble para facilitar la separación del componente amínico de la solución orgánica del 2-aril-2H-benzotriazol deseado y facilitar el aislamiento de un producto deseado puro de dicha solución. La amina se regenera a partir de su sal de ácido y se recicla en el sistema reaccional. Por razones de economía, facilidad operativa y disponibilidad se prefiere morfolina, piperidina y dialquilaminas inferiores, tales como dietilamina, dimetilamina, di-n-
20. propilamina y similares. Se prefiere en particular dietilamina o n-propilamina.

Otra característica del invento es el aislamiento de un producto con buen rendimiento y pureza aceptable. La solución orgánica acuoso álcali o acuoso alcal-

- lina de la sal de 2-aril-2H-benzotriazol hidroxil-substituida deseada, de preferencia la sal sódica, se acidifica con ácido mineral acuoso, de preferencia ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, a un pH de 10 o inferior para precipitar el 2-aril-2H-benzotriazol hidroxil-substituido 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 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.
5. La mayor parte de estas 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 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.
10. Si bien la reacción de ciclización reductiva no se produce en ausencia de un medio alcalino fuerte tal como se proporciona mediante una o más de las aminas orgánicas antes descritas, es con frecuencia conveniente desarrollar el presente procedimiento en donde el disol-
- 15.
- 20.
- 25.

- vente orgánico está constituido esencialmente en su totalidad por una sola de las aminas orgánicas. En este caso se encuentra siempre presente una cantidad molar en exceso de amina con respecto al o-nitroazobenceno. El sistema
5. disolvente tiene la ventaja de simplificar la recuperación del disolvente al final de la reacción debido a que no se ven implicadas mezclas de disolventes. Las aminas que proporcionan un particular buen equilibrio de consistencia
10. básica, efectividad disolvente, propiedades físicas; facilidad de manipulación, disponibilidad y operatividad en el presente procedimiento incluyen n-propilamina, dietilamina, trietilamina, isopropilamina, n-butilamina, dibutilamina, tercibutilamina, amilamina, morfolina y similares. Con el empleo de una amina orgánica en calidad de
15. disolvente orgánico para este procedimiento pueden obtenerse rendimientos del orden del 70 al 90%.

- El aislamiento de un producto con buen rendimiento y elevada pureza es una característica particularmente importante de este invento cuando se extrae una
20. solución orgánica alcalina del 2-aril-2H-benzotriazol hidroxisustituído con suficiente ácido mineral acuoso, de preferencia ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, para separar la amina y la mayor parte de impurezas formadas durante la reacción. Durante la reducción de los o-nitro-
25. bencenos se forma diversidad 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 impurezas de sub-productos se separan mediante

- un lavado con ácido, de preferencia ácido clorhídrico o sulfúrico. Una ventaja de este procedimiento radica en que el producto desecado disuelto en el disolvente orgánico, de preferencia isopropanol/dietilamina o tolueno/metanol/dietilamina, puede separarse de la mayor parte de impurezas y la dietilamina mediante el lavado con ácido acuoso antes citado, dejando el producto disuelto en isopropanol o tolueno. El aislamiento de un producto puro que generalmente no precisa ulterior purificación para uso comercial se lleva a cabo siguiendo procedimientos convencionales de cristalización con rendimientos en la gama de 65 a 85%.

- El procedimiento de este invento puede efectuarse 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 un autoclave sacudida o agitada una cantidad del o-nitrozobenceno hidroxisustituído, agua, álcali suficiente, tal como hidróxido sódico, para preparar la sal fenolato alcalina acuosoluble o acuodispersable junto con el catalizador de níquel Raney activado con molibdeno y agente dispersante en caso de ser requerido. Se somete a presión de hidrógeno hasta que se alcanza la presión onicial deseada. Luego se calienta, en caso necesario, la autoclave y su contenido hasta la temperatura de reacción deseada y se mantiene con agitación hasta que se absorbe aproximadamente la mitad de la cantidad teórica de hidrógeno, después de lo cual se adiciona a la autoclave una cantidad

- adicional de catalizador de níquel Raney activado con molibdeno. Luego se prosigue la reacción hasta que se absorbe un poco más de la cantidad teórica de hidrógeno y se completa la reacción de reducción. Transcurrido este
5. tiempo se descarga el exceso de presión y se somete a filtración, en el caso de sales fenolato alcalinas acuosolubles, 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 mineral para que precipite
10. el producto bruto de 2-aril-2H-benzotriazol hidroxisustituído deseado, que puede purificarse ulteriormente, de forma opcional, mediante tratamiento con ácido acuoso y recristalización en un disolvente orgánico.
15. En el caso de las sales fenolato alcalinas dispersadas en agua la mezcla se lleva justamente a la temperatura del ambiente y se acidifica con solución de ácido mineral. Luego se disuelve en un disolvente, tal como tolueno, el producto bruto de 2-aril-2H-benzotriazol hidroxisustituído insoluble que contiene el residuo de
20. catalizador de níquel Raney activado con molibdeno. Luego se filtra la solución del producto bruto para separar el residuo de catalizador y se vuelve a purificar el producto bruto tal como se ha descrito anteriormente.
25. El procedimiento de este invento puede efectuarse también en una operación similar por partidas en donde se convierte la cantidad de o-nitroazobenceno hidroxisustituído en su sal fenolato alcalina correspondiente mediante disolución en un medio orgánico acuoso alcalino,

de preferencia en hidróxido sódico acuoso e isopropanol. El procedimiento se lleva a cabo a continuación tal como se ha descrito anteriormente para las sales fenolato alcalinas disueltas en una solución alcalina acuosa.

5. En otra operación por partidas se dispone en un aparato apropiado, tal como una autoclave sacudida o agitada, una cantidad del o-nitroazobenceno hidroxisustituido, alcohol tal como isopropanol, amina, tal como dietilamina, junto con el catalizador tal como níquel Raney activado con molibdeno. En otros casos el disolvente orgánico comprende un disolvente hidrocarbúrico tal como tolueno o esencias minerales, un alcohol acuosoluble, tal como metanol, y una amina tal como dietilamina. Se somete a presión de hidrógeno hasta que se alcanza la presión inicial deseada. Luego, en caso necesario, se calienta la autoclave y su contenido hasta la temperatura reaccional deseada y se mantiene a esta temperatura con agitación hasta que se absorbe aproximadamente la mitad de la cantidad teórica de hidrógeno, después de lo cual se adiciona a la autoclave una cantidad adicional de catalizador de níquel Raney activado con molibdeno reciente. Se prosigue la reacción hasta que se absorbe un poco más de la cantidad teórica de hidrógeno y se completa la reacción de reducción. Después de este tiempo se descarga el exceso de presión, se somete a filtración la solución orgánica alcalina caliente, de preferencia bajo atmósfera inerte tal como nitrógeno o argón, para separar el catalizador. Se extrae la solución, todavía caliente, con solución de ácido mineral para separar las impurezas y la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

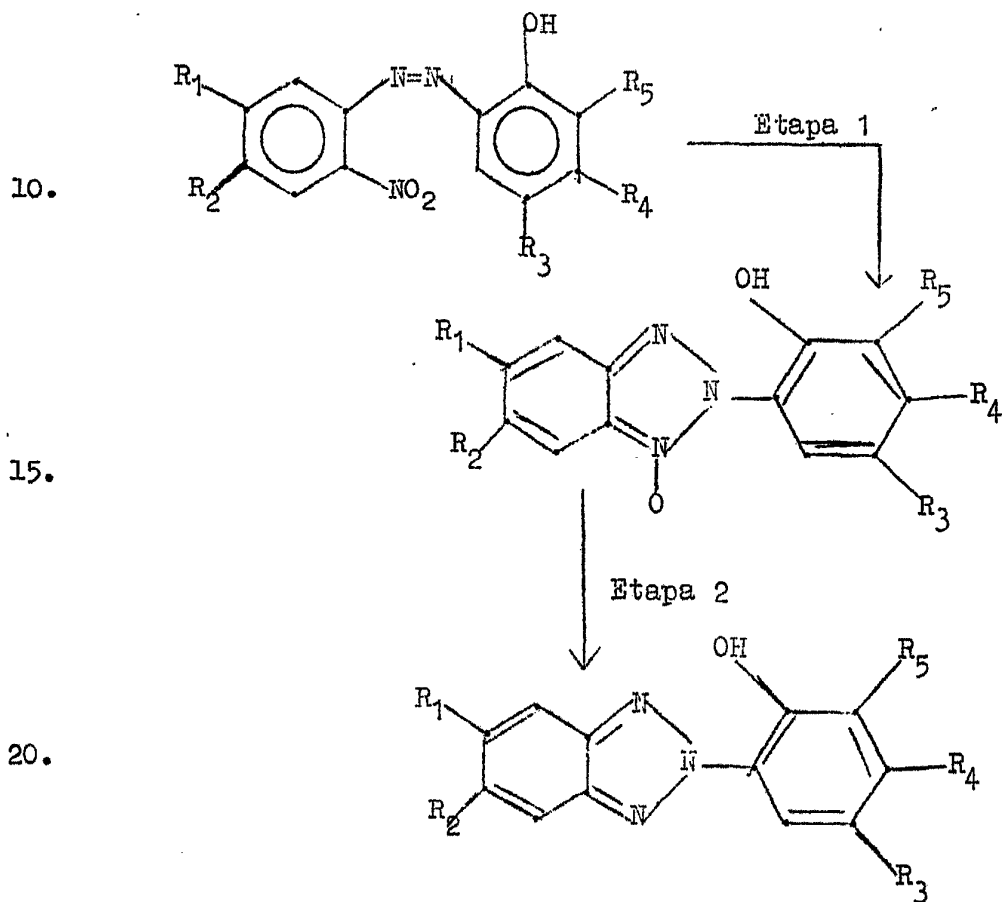
dietilamina, dejando el producto de 2-aril-2H-benzotriazol hidroxi-substituido deseado en solución orgánica de la que puede aislarse en forma pura mediante cristalización.

- Se contempla asimismo en el alcance de este invento que la preparación de 2-aril-2H-benzotriazoles mediante la reducción y ciclización de o-nitrobencenos puede efectuarse también de forma continua, aunque no necesariamente con resultados equivalentes. Por ejemplo, cuando se utiliza una operación de tipo continuo, se mezcla previamente el material de partida de o-nitrobenceno hidroxi-substituido, y se disuelve o dispersa en un medio alcalino, alimentándose de forma continua dicha solución o dispersión a una zona reaccional que se mantiene a las condiciones operativas apropiadas de temperatura y presión y que contiene el catalizador de hidrogenación. Se prevén medios para adicionar catalizador adicional antes de la segunda mitad del ciclo reaccional.
- 5.
- 10.
- 15.

- Con medios independientes se somete hidrógeno a presión en la zona de reacción. Después del tiempo de residencia deseado el efluente del reactor se descarga continuamente 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 al flujo ascendente o descendente de la solución o dispersión de la reacción. Es deseable llevar a cabo la reducción según un procedimiento de dos etapas con una diferente temperatura de operación para cada etapa, pudiendo utilizarse dos zonas de reacción en serie
- 20.
- 25.

operando cada una a la gama de temperatura preferida para la etapa de reducción específica que se trate.

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



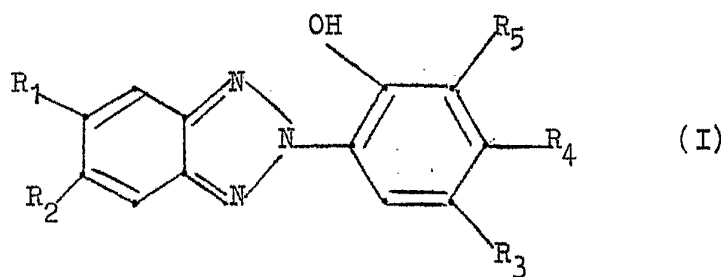
25. Etapa 1- La reducción del o-nitrobenzeno al derivado de N-oxibenzotriazol se produce rápidamente y de forma exotérmica aún a baja temperatura bajo las condiciones operativas de este invento.

Etapa 2 - La reducción del intermediario de N-oxibenzo -
triazol al producto de 2-aril-2H-benzotriazol
correspondiente se desarrolla de forma más len-
ta. Esta reducción puede acelerarse en gran ma-
5. nera adicionando más catalizador, 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-aril-2H-
10. benzotriazol correspondiente haciendo más fácil el con-
trol 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 reac-
15. cionado para evitar ulterior disociación reductiva de los
2-aril-2H-benzotriazoles preparados deseados.

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

20.



25.

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, carboalcoxilo con 2 a 9 átomos de carbono, carboxilo o $-SO_3H$,

5. R_3 es alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alco- xilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenilo substi- tuido 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,
10. R_4 es hidrógeno, alquilo inferior con 1 a 4 áto- mos de carbono, alcoxilo inferior con 1 a 4 átomos de car- bono, cloro o hidroxilo, y
- 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
20. carboalcoxilo con 2 a 9 átomos de carbono como carbometo- xilo, carboetoxilo o carbo-n-octoxilo.
- 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 tam - bién alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono como metoxilo, etoxilo o n-butoxilo. R_3 es también fenilo substituido 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
- 25.

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, carbeto-xilo, carbo-n-butoxilo o carbo-n-octoxilo.

5. 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.

10. 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 12 átomos de carbono como metilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo terciario u octilo terciario o bien n-dodecilo.

15. 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.

20. 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 12 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, cloro, alfa-metilbencilo o carboxietilo.

25.

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

R_5 es, de preferencia, hidrógeno, cloro, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo o alfa-

-metilbencilo.

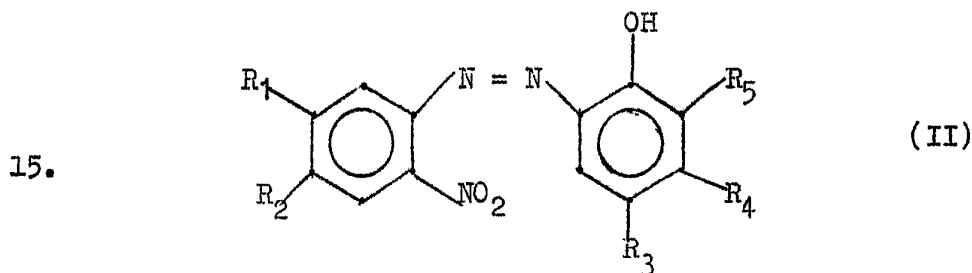
R_2 es, más preferentemente, hidrógeno o cloro.

R_3 es, más preferentemente, metilo, butilo terciario, amilo terciario, octilo terciario, butilo secundario, ciclohexilo, cloro o carboxietilo.

R_4 es, más preferentemente, hidrógeno.

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

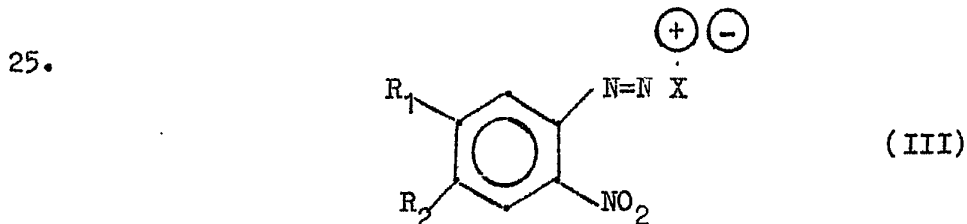
10. El procedimiento implica la reducción de un intermediario de o-nitroazobenceno de la fórmula II



en donde

20. R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 tienen el significado antes indicado.

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

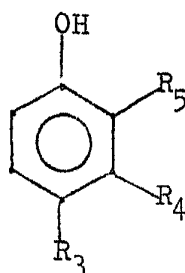


en donde

R_1 y R_2 tienen el significado antes indicado y

X es cloro, sulfato u otras especies aniónicas, pero de preferencia, cloro,

5. con fenoles de la fórmula IV



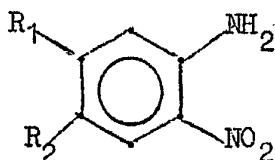
(IV)

10.

que acoplan en la posición orto el grupo hidroxílico.

Los compuestos de o-nitrobencendiazonio se preparan a su vez siguiendo procedimientos de diazotización

15. corrientes con el empleo de nitrito sódico en solución ácida con las o-nitroanilinas correspondientes de la fórmula 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

25.

Compuestos de la fórmula IV

p-cresol

2,4-di-tercibutilfenol

2,4-di-terciamilfenol

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

Compuestos de la fórmula V

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

De preferencia los compuestos de la fórmula V
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 alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, 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 pobre solubilidad en solución acuosa alcalina. Con estos intermediarios es necesario, por lo general, el empleo de los agentes dispersantes o humectantes anteriormente descritos cuando se utiliza un medio acuoso alcalino.
- 5.
- 10.
- 15.

- 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.
- 20.
- 25.

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 substituidos 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. .
- 10.
- 15.

En las patentes estadounidenses nº 3.004,896, 3.055,896, 3.072,585, 3,074,910, 3,189.615 y 3.230,194 se amplía la descripción, preparación y empleo de estos valiosos 2-aril-2H-benzotriazoles substituidos.

- Las ventajas particulares de un procedimiento según el invento en el medio de reacción orgánico alcalino son la elevada pureza de los triazoles deseados, los elevados rendimientos con tiempo de reacción relativamente reducidos, la posibilidad de reciclar el medio reaccional de preferencia después de separar el agua de reacción y opcionalmente después de una etapa de destilación.
- 20.
- 25.

El mantenimiento de la actividad catalítica que solo desciende en valores reducidos constituye una ventaja adicional. El catalizador puede reciclarse, opcional-

mente junto con pequeñas cantidades, por ejemplo de alrededor del 10% en peso, de catalizador reciente.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar el procedimiento del presente invento, pero en modo

5. alguno tienen por finalidad limitar el alcance del presente invento.

EJEMPLO 1

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

10. Se cargó un reactor de hidrogenación de baja presión, de 1 litro, mantenido a 45°C mediante calentamiento externo, 79,1 gramos (0,2 mol) de 2-nitro-2'-hidroxi-3', 5'-di-terciamilazobenceno (pureza del 97%) disuelto en una solución de 230 gramos de isopropanol y 29,3 gramos (0,4 moles) de dietilamina y 3,0 gramos de catalizador de níquel Raney activado con molibdeno en forma de una suspensión acuosa al 50%. Esta cantidad de catalizador fué de alrededor del 1,9% basado en el intermediario de azobenceno. El reactor se barrió varias veces con hidrógeno y luego se sometió a presión de hidrógeno de 1 atmósfera.
15. El contenido del reactor se agitó vigorosamente y se hidrogenó a 43-41°C hasta que se hizo más lenta la absorción de hidrógeno, lo que se produjo, normalmente, después de una absorción de hidrógeno del 50-65% del teórico. Se descargó la atmósfera de hidrógeno del reactor y se sustituyó por nitrógeno. Luego se adicionó al reactor una cantidad adicional de 6,0 gramos del catalizador de níquel Raney activado con molibdeno en forma de una suspensión al 50%. Esta cantidad de catalizador resultó del 3,8 % basado en el intermediario de azobenceno para una
- 20.
- 25.

cantidad total de catalizador utilizado del 5,7 %. Luego se restauró la atmósfera de hidrógeno en el reactor. Aumentó de nuevo en primer lugar la absorción de hidrógeno, pero cesó eventualmente después de producirse una absorción de hidrógeno teórica de alrededor del 114%. Próximo a terminar la reacción a 45°, la mezcla reaccional se volvió densa y aparecieron cristales en el sistema. La reacción de hidrogenación precisó unas 4 horas para completarse.

5. Se descargó de nuevo la atmósfera de hidrógeno en el reactor y se sustituyó por nitrógeno. El contenido del reactor se calentó a 60-65°C para disolver los cristales presentes. Prosiguiendo la agitación se cargaron en el reactor 81,5 gramos de esencias minerales Amsco. Luego se filtró el contenido del reactor bajo nitrógeno para separar el catalizador de níquel activado con molibdeno en éste dispersado. Se lavó el catalizador recuperado sobre el filtro con dos porciones de 4 gramos de isopropanol. Este catalizador lavado resultó luego apropiado para volverse a utilizar en otra reacción de hidrogenación.

10. Se volvió a calentar a 65°C el filtrado conteniendo el producto deseado en solución y luego se trató con 160 gramos de ácido clorhídrico acuoso al 6% (0,26 moles). Se agitó el sistema durante 10 minutos y luego se dejó en reposo durante otros 10 minutos. Luego se separó la fase ácido acuosa de la fase de disolvente orgánico conteniendo el producto deseado en solución. Se extrajo por dos veces la fase acuosa con 30 gramos cada vez de esencias minerales Amsco que se adicionaron a la fase de

- disolvente orgánico. Se extrajo de nuevo por dos veces la solución orgánica combinada con 40 gramos de ácido clorhídrico acuoso al 6% (0,14 mol). Luego se destiló en vacío a 95°C la solución de esencia mineral Amsco/isopropanol del producto deseado para separar alrededor de 2/3 de las esencias minerales Amsco (unos 90 gramos). Al residuo se adicionaron 110 gramos de isopropanol y 7 gramos de ácido clorhídrico concentrado. Se calentó la mezcla a 70°C para formar una solución homogénea que luego se enfrió con agitación hasta 50°C, se sembró, se mantuvo a 45-50°C para permitir la cristalización del producto deseado y por último se enfrió a 0°C. El producto deseado, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol, se aisló mediante filtración, se lavó con seis porciones de 20 cc cada vez de isopropanol frío y luego se secó en vacío a 50°C, lo que dió 54,8 gramos (78% de la teoría) de material puro, no precisando ulterior purificación para el uso en el comercio.

20. Cuando se llevó a cabo la anterior hidrogenación en una solución al 50% de esencias minerales Amsco en presencia de un equivalente de dietilamina para el intermedio de azobenceno el rendimiento de producto aislado fué del 75%.

EJEMPLO 2

25. 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol

En un reactor de 10 galones revestido de acero inoxidable y equipado con agitador de turbina radial, dispositivo de registro y control de temperatura, un sistema de suministro de hidrógeno, dispuesto de modo que la pre-

- si3n interna del reactor permanezca constante durante toda la hidrogenaci3n, y un sistema dispersor de seguridad de nitr3geno, se introdujeron, bajo nitr3geno, 10 kg de isopropanol y 1,76 kg (24,0 moles) de dietilamina. Se calent3 la soluci3n hasta 50°C y se adicionaron, bajo nitr3geno, 4,6 kg (12,0 moles) de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno (97,1% de pureza) y 3,81 kg de isopropanol. Se agit3 vigorosamente la mezcla y se calent3 hasta 50°C durante 15 minutos bajo nitr3geno. Luego se
5. adicion3 a la soluci3n 180 gramos de una suspensi3n al 50% en agua de un catalizador de niquel Raney activado con molibdeno (W.R. Grace, Raney tipo n3 30) y 200 cc de isopropanol. Ello supone el 2% de catalizador basado en el intermediario de o-nitroazobenceno en soluci3n. El sistema se sometió a presi3n de nitr3geno y se enfri3 a 45°C.
10. Se descarg3 el nitr3geno y se sustituy3 por hidr3geno con un cilindro regulador de presi3n de 3,5 kg/cm². La caida de presi3n de hidr3geno te3rica para completarse la reacci3n es de 12,46 kg/cm².
15. La velocidad del agitador se fij3 en 400 rpm y el recipiente se mantuvo a 3,5 kg/cm² y 45°C. Se prosigió la reacci3n hasta que la presi3n en el cilindro de hidr3geno descendió a menos del 5% de la teoría por hora o, aproximadamente, del 55 al 70% de la caida de presi3n te3rica.
20. Se complet3 la primera etapa de la reducci3n al compuesto N-oxi correspondiente. Esto requiri3 unos 50 minutos.
- 25.

Se descarg3 el reactor, se sometió a presi3n de nitr3geno, se detuvo la agitaci3n y se descarg3 de nue-

vo. Se adicionó una segunda partida de catalizador de níquel Raney activado con molibdeno (360 gramos de una suspensión al 50% en agua) y 2000 cc de isopropanol. Esto supone el 4% de catalizador basado en el intermediario de

5. o-nitro-azobenceno original utilizado. El sistema se sometió de nuevo a presión con nitrógeno y luego de hidrógeno a 3,5 kg/cm² tal como antes. Se prosiguió la reducción con vigorosa agitación hasta que la presión del cilindro de hidrógeno fué constante. Esto requirió unas 2 horas.

10. Se agitó la mezcla reaccional durante otra hora antes de efectuar la descarga y someterla a presión de nitrógeno.

Luego se calentó el sistema a 60-65°C con agitación durante 10 minutos. Se detuvo la agitación y se dejó que sedimentara el catalizador durante otros 10-15 minutos.

15. A esta mezcla se adicionaron 4,89 kg de esencias minerales Amsco. Se calentó la mezcla a 65°C y se agitó vigorosamente.

Luego se filtró el contenido del reactor bajo presión de nitrógeno de 0,7 kg/cm² para separar el catalizador de níquel Raney activado con molibdeno suspendido. Se lavó el reactor y el filtro con dos porciones de 1,2 kg de isopropanol. El filtrado combinado contiene 17,75 kg de 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol en forma de una solución al 21% en esencias minerales Amsco/isopropanol. Esto corresponde a un rendimiento de 3,75 kg de producto (100%) o bien el 88% de la teoría.

25.

Se aisló el material de esta solución siguiendo procedimientos convencionales en forma de un producto de elevada pureza con un rendimiento del 78%.

El catalizador recuperado del filtro puede utilizarse de nuevo durante la primera etapa de reducción de otra partida de un o-nitroazobenceno al N-oxi-2-aryl-2H-benzotriazol correspondiente.

5.

EJEMPLO 3

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

Con el empleo del procedimiento general del ejemplo 1 se efectuaron una serie de pruebas para determinar la influencia de determinadas variables en la preparación del compuesto antes indicado.

10.

En todos los casos la temperatura fué de 45°C y se utilizaron 2 moles de dimetilamina por mol del intermediario de o-nitroazobenceno y 6% de catalizador de níquel Raney activado con molibdeno. Con la excepción que se indica se adicionó el catalizador en dos porciones del 2% para la primera etapa de reducción y del 4% para la segunda etapa.

15.

20.

Prueba	Hidrógeno absorbido % de la teoría	Rendimiento de producto aislado	Pureza de o-nitroazobenceno	Presión de hidrógeno (kg/cm ²)	Tiempo de reacción/ minutos
A	116	78	100%(re - crist.)	15(1,05)	360
B	116	78	97%(Tec.)	15(1,05)	360
C	113	78	100 %	65 - 50 4,2-3,2	160
D	124+	75	100 %	15(1,05)	360
E	110++	72	97 %	15(1,05)	---

25.

+ - Las mismas condiciones que las de la prueba A, exceptuando una distinta cantidad de catalizador. La

diferente cantidad de catalizador produjo una absorción de hidrógeno más rápida en la prueba D, pero no modificó de forma importante el rendimiento del producto.

5. ++ - Las mismas condiciones que en la prueba B a excepción de que el catalizador en la prueba E fué un total del 8% con el 6% reciclado de la prueba B. Se adicionó 2% de catalizador adicional reciente al inicio de la segunda etapa para aumentar la velocidad de reducción. Sin el catalizador recién preparado la reducción del compuesto N-oxi se produjo de forma lenta a la temperatura del ambiente.

10. No se apreció una ventaja perceptible con el empleo del intermediario de o-nitroazobenceno cristalizado con pureza del 100% ya que se obtuvieron rendimientos excelentes de producto deseado a partir de intermediarios técnicos.

El empleo de mayor presión de hidrógeno, 4,2 kg/cm² frente a 1,05 kg/cm², redujo el tiempo requerido para llevar a cabo apropiadamente la reacción.

15. EJEMPLO 4

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

20. Se adicionaron a una botella agitadora Parr de 500 cc, 48,7 gramos (0,18 mol) de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno (pureza del 95%), 66 gramos de tolueno, 25. 28 gramos de metanol y 26,3 gramos (0,36 mol) de dietilamina. Se agitó la suspensión resultante hasta la disolución. Luego se purgó el matraz con nitrógeno y se adicionaron cuidadosamente 3,0 gramos de una suspensión en agua al 50% de catalizador de níquel Raney activado con molib-

- deno (W. R. Grace, Raney nº 30). Ello supone el 3,2% de catalizador basado en el intermediario de o-nitroazobenceno. Se dispuso la botella en el aparato sacudidor de hidrogenación Parr. Se sometió la botella a presión primero con nitrógeno y luego varias veces con hidrógeno. La presión se estableció a 3,5 kg/cm² y se inició la agitación. Se calentó la mezcla reaccional hasta 45° C y se inició la absorción de hidrógeno según se desprende de una caída de la presión de hidrógeno. Después de la absorción de hidrógeno reducida o detenida con una caída de presión de 0,98-1,19 kg/cm², se descargó la botella y se restauró una atmósfera de nitrógeno. Se adicionaron cuidadosamente en la botella otros 3 gramos de una suspensión acuosa del catalizador de níquel Raney activado con molibdeno. Ello supone 3,2 % más de catalizador basado en el intermediario de o-nitroazobenceno.

- Se volvió a disponer la botella en el sacudidor Parr y se restauró una atmósfera de hidrógeno a 3,5 kg/cm². Luego se calentó la mezcla reaccional a 58° - 60° C. La presión de hidrógeno se mantuvo entre 3,5 y 2,8 kg/cm² durante toda la segunda etapa de reducción hasta que descendieron los niveles de absorción de hidrógeno. El tiempo total de reacción fué de 150 - 175 minutos. Se descargó el sistema y se restauró una atmósfera de nitrógeno en todas las etapas subsiguientes.

Se adicionó a la mezcla reaccional 40 gramos de tolueno y luego se calentó a 70°C para asegurar la comple

- ta solución del producto deseado. Se filtró la mezcla reaccional para separar el catalizador de níquel suspendido que pudiera reciclarse a otra prueba de hidrogenación después de lavado con 40 gramos de tolueno, 40 gramos de metanol y por último con agua. Las lavazas de tolueno y metanol se combinaron con el filtrado original. El tolueno y el metanol se separaron mediante destilación en vacío a 60-65°C utilizando un evaporador de película delgada, lo que dió una suspensión espesa. Se adicionaron 100 gramos de metanol a la suspensión que se agitó hasta que resultó uniforme. Se mantuvo la suspensión a 0-5°C durante 30 minutos y luego se filtró, lo que dió 37,2 gramos (91,9%) del producto bruto después de lavarse con 100 gramos de metanol y secarse.
5. 10. 15. El empleo de una cantidad equivalente de n-propilamina substituida por la dietilamina dió el producto del epígrafe con rendimiento aislado del 88%.

EJEMPLO 5

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

20. Utilizando el procedimiento del ejemplo 4, se disolvieron 48,7 gramos (0,18 moles) de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno (pureza del 95%) en 125 gramos de agua y 16,2 gramos de solución de hidróxido sódico al 50% (0,202 moles). Después de purgado con nitrógeno, se adicionaron cuidadosamente 3,0 gramos de una suspensión en agua al 50% de un catalizador de níquel Raney activado con molibdeno (W.R. Grace, Raney nº 30). Ello supone el 3,2% de catalizador basado en el intermediario de o-nitroazobenceno. Al término de la primera etapa de hidrogenación,
- 25.

después de una presión de hidrógeno de 0,98-1,12 kg/cm², se adicionaron 3,0 gramos más de catalizador antes descrito. La cantidad total de catalizador utilizada para ambas etapas de la hidrogenación fué del 6,4 % basado en el intermediario de o-nitrozobenceno utilizado.

5.

La absorción de hidrógeno total, se apreció por una caída de la presión de hidrógeno de 2,45-2,66 kg/cm² y el tiempo total de la reacción fué de 290-340 minutos.

10.

Después de descargarse el hidrógeno se restauró una atmósfera de nitrógeno y se adicionaron 3,72 gramos adicionales de solución de hidróxido sódico al 50% para asegurar la solución completa del producto deseado. Se separó el catalizador suspendido mediante filtración a 50°C, lavándose el catalizador con 15 gramos de solución de hidróxido sódico al 10% y 15 gramos de agua. El catalizador pudo utilizarse en otra prueba de hidrogenación después de lavado adicional.

15.

Los filtrados combinados se trataron bajo atmósfera de nitrógeno con una solución de ácido sulfúrico acuoso al 70% hasta que se redujo el pH a un valor de 10. El producto bruto precipitado se aisló mediante filtración y se lavó sucesivamente con porciones de 100 cc de agua, isopropanol y de nuevo agua. Se secó el producto en vacío a 45-50°C y se recuperó con un rendimiento de 24,9 gramos (62% del teórico). El producto puede purificarse adicionalmente siguiendo procedimientos convencionales de recristalización.

20.

25.

Quando se adicionó 0,5% en peso del agente humectante de monooleato de sorbitan (Apan 80) al sistema

de hidrogenación se obtuvo el producto del epígrafe con un rendimiento del 84%.

EJEMPLO 6

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

5. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 5, se adicionaron 48,7 gramos (0,18 mol) de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno (pureza del 95%), disuelto en una solución de 9 gramos de hidróxido sódico en 30 gramos de agua y 45 gramos de isopropanol y un total de 7,0
10. gramos de una suspensión al 50% en agua de catalizador de níquel Raney activado con molibdeno (W.R. Grace Raney nº 30) en dos porciones iguales de 3,5 gramos en el inicio y a media parte de la hidrogenación se obtuvo el producto 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol con rendimiento realmente cuantitativo después de la separación
15. del catalizador de níquel suspendido mediante filtración y acidificación del filtrado hasta un valor pH inferior a 4 utilizando ácido sulfúrico acuoso.

EJEMPLO 7

20. 2-(2-hidroxi-5-tercioctilfenil)-2H-benzotriazol

25. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se sustituye una cantidad equivalente de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-tercioctilazobenceno por 2-nitro-2'-hidroxi-3', 5'-di-terciamilazobenceno se obtiene el producto del epígrafe.

EJEMPLO 8

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

Quando en el ejemplo 1 se sustituye el 2-nitro-

- 2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-5-cloro-2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilazobenceno se obtiene el producto del epígrafe con un rendimiento de 68,2%. El empleo de este catalizador de níquel no produce ninguna disociación de la fracción de cloro de la molécula y no se observa ningún vestigio del compuesto hidrogenado correspondiente.

EJEMPLO 9

10. 5-cloro-2-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilfenil)-2H-benzotriazol

Cuando en el ejemplo 1 se sustituye el 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-5-cloro-2'-hidroxi-3'-tercibutil-5-metilazobenceno se obtiene el producto del epígrafe.

15. EJEMPLO 10

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

20. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se adicionan 0,5 en peso del agente humectante de monooleato de sorbitan Span 80 al sistema de hidrogenación se obtuvo el producto del epígrafe con un rendimiento del 75,2%.

EJEMPLO 11

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

25. Cuando utilizando el procedimiento general del ejemplo 1 se sustituyó el catalizador de níquel Raney activado con molibdeno por una cantidad equivalente de níquel Raney sin activar y se mantuvieron constantes todas las variables restantes, se obtuvo el producto del epígrafe con rendimientos que fueron esencialmente iguales

a los obtenidos bajo las condiciones en que se utiliza el catalizador de níquel Raney activado con molibdeno.

Estos datos se resumen en la Tabla que sigue:

5.	Prue ba	Catalizador de níquel Raney al 2% adiciona- do de una vez	Temperatura de hidrogenación °C	Rendimiento total del producto %
	1	sin activar	48	64,6
	2	" "	38	56,2
	3	activado con molibde-	35-48	60,1
10.	4	^{no} " " "	33-38	56,1

EJEMPLO 12

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

15. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se substituyó el 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamil-azobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno y se utilizó un total del 9% de catalizador de níquel Raney activado con molibdeno se obtuvo el compuesto del epígrafe con un rendimiento del 60,3%.

20. EJEMPLO 13

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

25. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 4 se substituyeron los 6,0 gramos de suspensión en agua al 50% de catalizador de níquel Raney activado con molibdeno por 6,0 gramos de una suspensión en agua al 50% de un catalizador de níquel Raney activado con cromo y adicionándose de una vez todo el catalizador activado con cromo al inicio de la hidrogenación, se aisló el producto del epígrafe con un rendimiento del 72%.

EJEMPLO 14

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

5. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 4 se sustituyó el 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-2'-hidroxi-3,5-di-tercibutilazobenceno y se utilizaron 4 gramos en total del catalizador de níquel Raney activado con molibdeno se obtuvo el producto del epígrafe con un rendimiento del 49,2%.

10.

EJEMPLO 15

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

15. Cuando utilizando el procedimiento general de los ejemplos 4 o 5, se sustituyó el catalizador de níquel activado con molibdeno por catalizador de níquel Raney sin activar y manteniéndose constantes las demás variables, se obtuvo el producto del epígrafe con rendimientos que resultaron esencialmente iguales a los obtenidos con el catalizador de níquel Raney activado con molibdeno.

20.

Estos datos se resumen en la tabla que sigue:

Prueba	Catalizador de níquel Raney	Método del ejemplo	Temperatura de hidrogenación °C	Rendimiento total de producto %
25. 1	activado con molibdeno	5	45-60	72,0
2	sin activar	5	45-60	60,9
3	" "	4	55	70

Prueba 1 : Catalizador al 4% en 2 porciones,

Prueba 2 : Catalizador al 9% en 3 porciones,

Prueba 3 : Catalizador al 4% en 1 porción.

EJEMPLO 16

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

5. Cuando utilizando el procedimiento general del ejemplo 5 se sustituyó el 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno y el hidróxido sódico se sustituyó por una cantidad equivalente de hidróxido potásico, y la hidrogenación se llevó a cabo en un medio acuoso (40/60) de esencias minerales Amso conteniendo monooleato de sorbitán al 1%, Span 80, en calidad de agente humectante a una presión de hidrógeno de 6 atmósferas durante un período total de 8 horas, se obtuvo el
10. producto del epígrafe con un rendimiento aislado del 71,9%.
- 15.

EJEMPLO 17

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

20. Cuando utilizando el procedimiento general del ejemplo 1 se hidrogenó a 45°C una suspensión al 22% en peso de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilazobenceno en isopropanol/trietilamina (1/0,18) en presencia de catalizador de níquel Raney (6% en peso basado en el intermediario de azobenceno) durante un período de 13 horas, se obtuvo el compuesto del epígrafe con un rendimiento del 67%.
- 25.

Quando la cantidad del catalizador anterior se aumentó en el 20% en peso basado en el azobenceno la hidrogenación se completó en 1,1 hora a 45°C, lo que dió un rendimiento de producto del 75%.

EJEMPLO 18

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

- Utilizando el procedimiento general del ejemplo 6 se suspendieron 35,5 gramos de 2-nitro-2-hidroxi-3',5'-di-tercibutilazobenceno en 100 gramos de tributilfosfato, 50 gramos de metanol y 4 gramos de hidróxido sódico. Luego se adicionó a la suspensión 8 gramos de catalizador de níquel Raney y la hidrogenación se llevó a cabo bajo 1 atmósfera de hidrógeno a 45°C durante 7 horas. El catalizador se separó por filtración a 80°C. En la forma usual se obtuvo el producto del epígrafe con un rendimiento del 85,8%.

EJEMPLO 19

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

15. Cuando en el ejemplo 6 se sustituyó el 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno y se utilizó un total de catalizador del 4% se preparó el producto citado con rendimiento casi cuantitativo.

EJEMPLO 20

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

20. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se sustituyó el isopropanol y la dietilamina por n-propileno suficiente para obtener una solución al 29% en peso del intermediario de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno en el disolvente de amina, la hidrogenación se llevó a cabo a 45°C y 3,5 kg/cm² de presión. El disolvente amínico en exceso se separó mediante destilación y se obtuvo el producto del epígrafe con

un rendimiento del 43,3%. Cuando el disolvente de n-propilamina anterior se substituyó por un mismo peso de dietilamina y se llevó a cabo la hidrogenación a 1 atmósfera, el rendimiento del producto del epígrafe fué del

5. 40,8%.

EJEMPLO 21

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

10. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 4 se substituyó el tolueno, metanol y dietilamina por n-propilamina suficiente para obtener un 29% en peso de solución del intermediario de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno se aisló el producto del epígrafe separando la mayor parte del disolvente amínico mediante destilación en vacío y suspendiendo el residuo en metanol. El

15. producto bruto se obtuvo con un rendimiento del 88,4%.

En la tabla que se expone a continuación se representa un ejemplo comparativo del efecto utilizando diversas aminas orgánicas en calidad de disolvente y base para la preparación de 2-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-2H-

20. -benzotriazol siguiendo el procedimiento antes expuesto.

Disolvente amínico	Tiempo de la reacción en minutos	Rendimiento de producto bruto
dietilamina	210	59,0
n-propilamina	190	88,4
25. dibutilamina	150	74,0
isopropilamina	170	84,0
tercibutilamina	180	79,0
trietilamina	165	35,5
n-butilamina	130	79,0

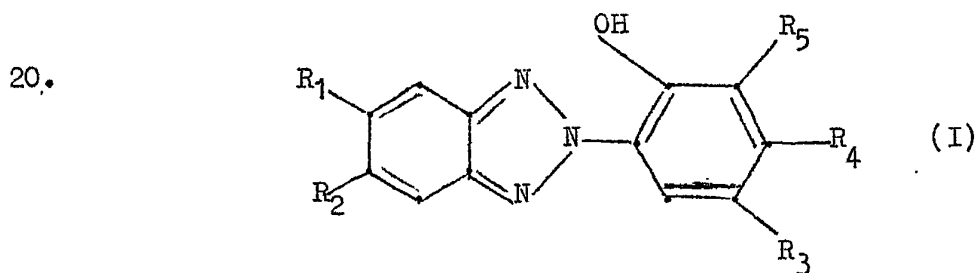
Disolvente amínico	Tiempo de la reacción en minutos	Rendimiento de producto bruto
amilamina	200	82,0
morfolina	240	72,0
5. n-propilamina ⁺		
con agua al 20%	250	59,0
n-propilamina ⁺		
con agua al 15%	220	74,0

+ - La presencia de cantidades sustanciales de agua en el disolvente de amina orgánica reduce el rendimiento del producto de benzotriazol.

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense núm. 577.386 de 14 de mayo de 1975.

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



25. en la que

R₁ es hidrógeno o cloro,

R₂ 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, carboxilo o $-SO_3H$,
5. 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 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,
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 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,
15. mos,

caracterizado porque comprende

- 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 alrededor de 66 atmósferas al tiempo que se mezcla en un medio alcalino con un pH superior a 10 en presencia de catalizador de hidrogenación de níquel activado, y
20. recuperar el 2-aril-2H-benzotriazol deseado.

25. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador es un catalizador de hidrogenación de níquel activado.

3.- Un procedimiento, de conformidad con la

reivindicación 2, caracterizado porque dicho catalizador de hidrogenación es níquel Raney activado con molibdeno o níquel Raney activado con cromo.

5. 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque dicho catalizador de hidrogenación es níquel Raney activado con molibdeno.

10. 5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante de su realización dicho o-nitrozobenceno forma una sal fenolato alcalina soluble en agua que, adicionalmente, comprende

llevar a cabo la reducción y ciclización en un medio alcalino acuoso,

15. aislar dicho catalizador de níquel mediante filtración una vez completada la reacción,

hacer descer el pH del medio acuoso alcalino a un valor inferior a 10 para que precipite el producto deseado, y

20. recuperar el 2-aril-2H-benzotriazol deseado siguiendo procedimientos convencionales.

25. 6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante de su realización dicho o-nitrozobenceno forma una sal fenolato alcalina dispersable en agua que, adicionalmente, comprende

llevar a cabo la reducción y ciclización en un medio alcalino acuoso o hidrocarbúrico orgánico acuoso conteniendo adicionalmente un agente dispersante o mezcla de agentes dispersantes,

hacer descender el pH del medio acuoso alcalino hasta un valor inferior a 10 una vez completada la reacción,

5. aislar el producto bruto deseado combinado con dicho catalizador de níquel mediante filtración, disolver dicho producto bruto en disolvente orgánico,

separar el catalizador de níquel activado mediante filtración, y

10. recuperar el 2-aril-2H-benzotriazol deseado siguiendo procedimientos convencionales.

7.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque comprende, adicionalmente,

15. llevar a cabo la reducción y ciclización en un medio orgánico alcalino acuoso,

separar el catalizador de níquel mediante filtración,

20. hacer descender el pH del medio orgánico alcalino acuoso hasta un valor inferior a 4 para que precipite el producto deseado, y

recuperar el 2-aril-2H-benzotriazol deseado siguiendo procedimientos convencionales.

25. 8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque adicionalmente comprende,

llevar a cabo la reducción y ciclización en un sistema disolvente orgánico que contiene una amina orgánica,

separar el catalizador de níquel mediante filtración, y

recuperar el 2-aril-2H-benzotriazol deseado siguiendo procedimientos convencionales.

5. 9.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque adicionalmente comprende,

llevar a cabo la reducción y ciclización en un sistema disolvente orgánico constituido esencialmente en su totalidad por una amina orgánica alifática o alicíclica o morfolina,

10.

separar el catalizador de níquel mediante filtración y

recuperar el 2-aril-2H-benzotriazol deseado siguiendo procedimientos convencionales.

15.

10.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque dicho medio alcalino es una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino.

20.

11.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque dicho medio alcalino es una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino/alcohol.

25.

12.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque dicho medio alcalino es una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que contiene un hidrocarburo orgánico inmiscible en agua y un agente dispersante.

13.- Un procedimiento, de conformidad con la

reivindicación 4, caracterizado porque dicho medio alcalino es una solución de un metanol hidrocarbúrico aromático y una amina orgánica alifática o alicíclica o morfina.

5. 14.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque dicho medio alcalino es una solución de un alcohol y una amina orgánica alifática o alicíclica o morfina.

10. 15.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque dicho medio alcalino es una amina orgánica alifática o alicíclica o nicotina.

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

R_1 es hidrógeno,
 R_2 es hidrógeno, cloro, alquilo inferior con 1 a 2 átomos de carbono, metoxilo o carboxilo,
20. R_3 es alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, cloro, alfa-metilbencilo o carboxietilo,
 R_4 es hidrógeno, hidroxilo o metilo, y
 R_5 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de
25. carbono, cloro, ciclohexilo, bencilo o alfa-metil-bencilo.

17.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque más selectivamente se constituye un compuesto de la fórmula I en don-

de

- 5. R₁ es hidrógeno,
- R₂ es hidrógeno o cloro,
- R₃ es metilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo terciario, octilo terciario, ciclohexilo, cloro o carboxietilo,
- R₄ es hidrógeno, y
- 10. R₅ es hidrógeno, cloro, metilo, butilo terciario, butilo secundario, amilo terciario, octilo terciario o alfa-metilbencilo.

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

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 64 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 Mayo de 1976

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA