

447876

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL


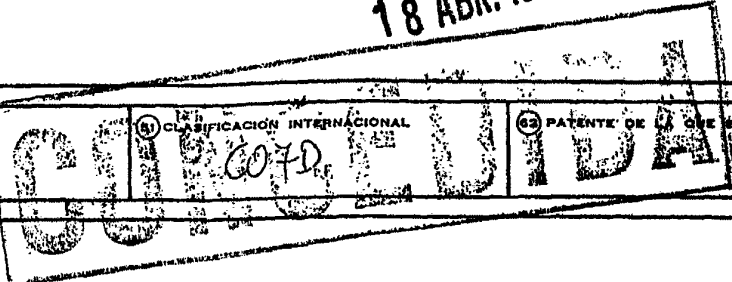


ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
22	FECHA DE PRESENTACION	

(Case 3-9893/CGMG 128/4)

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
577.385	14 Mayo 1975	U.S.A.
54 FECHA DE PUBLICIDAD	55 CLASIFICACION INTERNACIONAL	56 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
 		
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)		
Dr. Siegfried Kintopf Dr. Ulrich Kress		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

POOR
QUALITY

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-nitrozobenceno en el 2-aril-2H-benzotriazol correspondiente se ha efectuado con procedimientos de reducción química y electro-lítica. 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.
15. 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,
20. (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-aminoazobencenos correspondientes.
- 25.

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) con el empleo de un cátodo de cobre en solución diluida de hidróxido sódico. Los rendimientos variaron del 25 al 50% dependiendo de las modalidades específicas y de las condiciones formándose una mayor impureza, o sea el o-aminoazobenceno correspondiente.

5.

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 (1925). Los rendimientos de los 2-aril-2H-benzotriazoles deseados varían del 30 al 85% según sea el intermediario de o-nitroazobenceno específico reducido.

15.

En muchos casos los procedimientos de reducción química y electrolítica conocidos para la preparación de 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.

20.

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 medio alcalino de o-nitrofenilhidra-4-cina y sus derivados de alquilo y perfluoroalquilo substituidos en el anillo por fe-

25.

nilo 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.

10. Otro objeto de este invento consiste en preparar 2-aril-2H-benzotriazoles reduciendo y ciclizando el o-nitrobenzeno 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 una mezcla disolvente orgánica incluyendo una amina orgánica o amoníaco 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.

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 comprendida entre alrededor de 1 atmósfera y alrededor de 66 atmósferas en una mezcla disolvente orgánica comprendiendo

- tolueno y metanol e incluyendo una amina acuosoluble, como dietilamina, 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, aislar un producto bruto mediante destilación,
5. purificar el producto bruto eliminando las impurezas amínicas mediante extracción por ácido y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol siguiendo procedimientos convencionales.
10. 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.
- Una modalidad específica del invento se ejemplifica
15. 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 una mezcla disolvente orgánica constituida por
20. tolueno, metanol y dietilamina en presencia de un catalizador de hidrogenación constituido por carbón paladiado y recuperar el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol desecado.
25. Una modalidad preferida de este invento comprende la ciclización reductiva de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno disuelto en una solución de tolueno/metanol y conteniendo 0,925 equivalentes de la amina miscible en agua, dietilamina, por mol del compuesto o-nitrozobenceno.

- Con los miembros de mas difícil solubilidad y mas similares a los hidrocarburos de los 2-aril-2H-benzotriazoles y los materiales de partida de o-nitroazobenceno correspondientes, es conveniente utilizar otros disolventes orgánicos que puedan facilitar la solubilidad de dichos compuestos en la mezcla reaccional. Con estos compuestos resulta especialmente útil el empleo de otros disolventes orgánicos tales como isopropanol y cantidades adicionales de aminas orgánicas.
- 5.
10. Otra modalidad específica preferida de este invento radica en la producción de 2-(2-hidroxi-3,5-diterciamilfenil)-2H-benzotriazol mediante la ciclización reductiva de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno disuelto en isopropanol con 1,1 mol de dietilamina u otra amina orgánica por mol de material de partida de o-nitroazobenceno.
15. Con estos compuestos mas similares a los hidrocarburos la absorción de hidrógeno es con frecuencia considerablemente superior a la teórica lo que indica que puede haberse producido cierta reducción adicional del producto deseado.
20. Otros objetos y modalidades se encontrarán en la descripción detallada de este invento que sigue.
25. La reducción de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno se llevó a cabo en una mezcla de tolueno, metanol y dietilamina utilizando metanol suficiente para asegurar una fase líquida en el sistema cuando se generan en el sistema, durante la reducción, dos moles de agua/mol de azobenceno, y suficiente dietilamina (unos 0,9 moles por mol de azobenceno) para proporcionar un medio fuertemente alcalino. Se utilizó un catalizador de hidrogenación constituido por car-

bón paladiado 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 del producto puro del orden del 75%. Sin embargo, pueden utilizarse también presiones superiores a unas 66 atmósferas con resultados equivalentes.

De modo análogo, la reducción de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno se efectuó en una solución de isopropanol conteniendo, por lo menos, 1,1 mol de dietilamina por mol de azobenceno para proporcionar el medio fuertemente alcalino. Un catalizador de hidrogenación preferido fue paladio compuesto sobre alúmina.

Los catalizadores que se utilizan en el procedimiento de este invento para efectuar la reducción de o-nitro-azobencenos 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 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 cual, como sus óxidos, o en una modalidad preferida del invento, compuestos 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 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 mas catalizador, pero por lo general no se precisa ni resulta económicamente atractivo el empleo de cantidades superiores a 0,01 mol/mol de o-nitroazobenceno.

5. 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 catalizadores 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 substituído por cloro para formar el 2-aril-2H-benzotriazol cloro substituído correspondiente es rodio compuesto sobre carbón.
10. Un catalizador preferido para la ciclización reductiva de un intermediario de 2-nitroazobenceno substituído por cloro para formar el 2-aril-2H-benzotriazol cloro substituído correspondiente es rodio compuesto sobre carbón.
15. Una característica particularmente importante de este invento es la idoneidad del catalizador de metal noble para utilizarse repetidamente para efectuar la ciclización reductiva sin pérdida apreciable de reactividad. Se han lle-
- 20.
- 25.

vado a cabo tantas como 10 partidas de forma consecutiva con resultados excelentes.

- Según se ha indicado anteriormente la reducción se efectúa en condiciones reductoras incluyendo una temperatura comprendida entre unos 20°C y unos 100°C, una presión comprendida entre alrededor de 1 y alrededor de 66 atmósferas y con suficiente disolvente orgánico, tal como tolueno, para mantener en solución el material y producto de partida, medio orgánico miscible en agua, tal como metanol, para asegurar que el agua liberada durante la reducción se mantenga en fase líquida en el sistema y amina orgánica, tal como dietilamina, para proporcionar un medio fuertemente alcalino para permitir que se produzca la reacción deseada con el mínimo de impurezas de sub-productos. En ausencia de amina no se produce la reacción deseada.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los disolventes orgánicos que pueden utilizarse en este procedimiento para disolver los intermediarios de o-nitroazobenceno y los 2-aril-2H-benzotriazoles correspondientes pueden ser disolventes hidrocarbúricos no polares tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, heptano, oscencias minerales de petróleo y otros materiales hidrocarbúricos y sus mezclas. Por razones de economía, facilidad de operación y disponibilidad, el tolueno es particularmente útil en el procedimiento de este invento.
- 20.
- 25.

Debido a que el agua se libera durante la reacción reductiva de ciclización, es necesario que se utilice en el procedimiento de este invento un disolvente o cosolvente miscible en agua para mantener todo ello, a excepción del

catalizador dispersado, en fase líquida. Esto es particularmente necesario cuando se utilizan los disolventes no polares antes descritos. Los disolventes o cosolventes miscibles en agua útiles en este invento incluyen los alcoholes miscibles en agua tales como el metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol y metil-cellosolve (2-metoxietanol).
5. Particularmente útiles son el metanol cuando se utiliza con cosolventes no polares o isopropanol cuando se utiliza solo.

Otros disolventes o cosolventes miscibles en agua útiles en este procedimiento incluyen éteres como el tetrahidrofurano, el 1,4-dioxano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano y similares.
10.

Otros disolventes que se encuentran útiles en este procedimiento incluyen fosfatos trialquílicos tales como fosfato trietilico, fosfato tributílico, fosfato trioctílico y similares.
15.

La ciclización reductiva de o-nitroazobencenos para formar los 2-aril-2H-benzotriazoles correspondientes en el procedimiento de este invento requiere la presencia de un medio fuertemente alcalino. En ausencia de una amina orgánica o amoníaco la reacción deseada no tiene lugar. Las aminas orgánicas útiles en el procedimiento de este invento son, de preferencia, miscibles en agua por los motivos antes expuestos, si bien pueden utilizarse también otras aminas siempre que se encuentre presente suficiente disolvente o codisolvente miscibles en agua. Las aminas orgánicas útiles en este
20. procedimiento incluyen las aminas alifáticas primarias, secundarias o terciarias con grupos alquílicos con, de preferencia, 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo amoníaco, meti-
25.

- lamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, di-isopropilamina, butilamina, octilamina, ciclohexilamina, etanolamida, dietanolamina, trietanolamina y adicionalmente, piperidina, hidroxipiperidina, piperacina,
5. morfolina, pirrolidina, guanidina y similares. Por razones de economía, facilidad de operatividad y disponibilidad se prefiere morfolina, piperidina, y otras dialquilaminas inferiores tales como dietilamina, dimetilamina, di-n-propilamina y similares. En particular se prefiere la dietilamina.
10. La reacción de ciclización reductiva puede llevarse a cabo con diversidad de concentraciones de disolventes, cosolventes y aminas orgánicas.
- Si bien la reacción de ciclización reductiva no se produce en ausencia de un medio alcalino fuerte, tal como
15. se proporciona por medio de una o mas de las aminas orgánicas antes descritas, es conveniente, con frecuencia, llevar a cabo el presente procedimiento en donde el disolvente orgánico está constituido esencialmente en su totalidad por una sola de las aminas orgánicas. En este caso se encuentra
20. siempre presente una cantidad molar en exceso de amina con respecto al o-nitroazobenceno. Este sistema disolvente tiene la ventaja de simplificar la recuperación del disolvente al término de la reacción debido a que no se hallan presentes mezclas de disolventes. Las aminas que proporcionan un
25. equilibrio particularmente bueno de base fuerte, poder de disolución, propiedades físicas, facilidad de manipulación, disponibilidad y operatividad en el presente procedimiento incluyen n-propilamina, dietilamina, trietilamina, isopropilamina, n-butilamina, dibutilamina, tercibutilamina, emi-

lamina, morfolina y similares.

La cantidad de amina orgánica que debe utilizarse en el procedimiento de este invento es de, por lo menos, 0,1 mol de amina por mol de intermediario de o-nitroazobenceno y, de preferencia, por lo menos 0,9 moles por mol de intermediario de o-nitroazobenceno. Pueden utilizarse cantidades adicionales de amina orgánica, pero el empleo de cantidades superiores a 1,5 mol/mol de o-nitroazobenceno no es necesario ni económicamente atractivo.

5. Las concentraciones en peso de intermediario de o-nitrobencono en el sistema disolvente orgánico pueden oscilar entre soluciones diluidas de 5 a 10% y soluciones concentradas de 20 a 30%. Por razones de economía se prefieren las soluciones mas concentradas.

10. El sistema de disolvente orgánico útil en este procedimiento puede comprender del 100% de un alcohol o éter orgánico miscible en agua sin la presencia de cosolvente apolar alguno.

15. Estos sistemas pueden comprender también una mezcla de un disolvente orgánico apolar con un cosolvente orgánico miscible en agua, especialmente fosfatos trialquílicos en donde la cantidad máxima del disolvente apolar en peso en el sistema disolvente total se encuentra comprendida entre el 65 y el 75%. Ejemplos de disolventes apolares son los hidrocarburos como el benceno, tolueno, xileno, mesitileno.

20. Con muchos de los 2-aril-2H-benzotriazoles de este invento se prefiere una mezcla de tolueno/metanol/dietilamina en parte debido a que la fortuita combinación de los puntos de ebullición permiten su conveniente recuperación median

te destilación para el reciclado después de eliminar el agua de reacción en los tratamientos de reacción subsiguientes. Cuando se utiliza esta mezcla de disolvente orgánico es posible; al final de la reacción de reducción y ciclización, separar el catalizador mediante filtración para el ulterior reciclado, lo cual constituye una característica especial de este procedimiento, mientras que se deja al 2-aril-2H-benzotriazol en solución orgánica.

- El aislamiento de un producto con buen rendimiento y pureza aceptable constituye otra característica de este invento. La solución orgánica del 2-aril-2H-benzotriazol deseado, después de separar el catalizador de metal noble mediante filtración, se somete a destilación para separar los disolventes orgánicos y una reducida cantidad de agua formada durante la reducción para obtener un producto bruto con rendimiento del 75 al 85%, pero que contiene ciertas impurezas en forma de sub-productos amínicos. El producto bruto puede purificarse convenientemente mediante redisolución en tolueno, extracción de las impurezas amínicas mediante ácido mineral acuoso, de preferencia ácido sulfúrico al 70%, y mediante aislamiento siguiendo procedimientos convencionales para obtener productos purificados de elevada pureza con rendimientos del 70 al 80%. Durante la reducción de o-nitroazobencenos se forman 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 impurezas de sub-productos se separan mediante lavado con ácido, de preferencia ácido sulfúrico.

- Con los 2-aril-2H-benzotriazoles, como los 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazoles, los productos brutos se obtienen con rendimientos comprendidos entre 52 y 67% y estos materiales pueden contener cantidades de sub-productos amínicos algo superiores que el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol. Sin embargo, estos sub-productos amínicos se separan también, tal como se ha indicado anteriormente, disolviendo el producto bruto en un disolvente orgánico tal como esencias minerales de petróleo, extrayéndolo con ácido mineral acuoso y aislando los productos desecados de elevada pureza siguiendo procedimientos convencionales con rendimientos elevados.
- 5.
- 10.

- 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 una autoclave de agitación o agitada una cantidad del o-nitroazobenceno hidroxi-sustituído, tolueno, metanol, dietilamina junto con el catalizador tal como carbón paladiado. Se somete a presión de hidrógeno hasta que se alcanza 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 de reducción. Al término de este tiempo se descarga la presión en exceso, la solución alcalina acuosa, normalmente caliente, se somete a filtración, de preferencia bajo atmósfera inerta tal como nitrógeno o argón,
- 15.
- 20.
- 25.

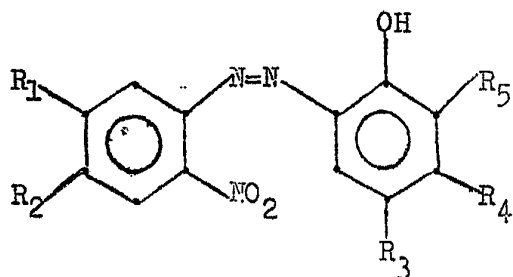
para separar el catalizador. Luego la solución se somete a destilación, lo que dá el producto bruto, que puede purificarse adicionalmente mediante disolución en tolueno, extracción con ácido acético y recristalización en un disolvente orgánico.

- 5.
- 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 con resultados equivalentes. Por ejemplo, cuando se utiliza una operación de tipo continuo se mezcla previamente el material de partida de o-nitroazobenceno hidroxisustituido y se disuelve en una mezcla disolvente orgánica conteniendo una amina soluble en agua alimentándose continuamente dicha mezcla a una zona de reacción 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 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 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 para la etapa de reducción
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

especifica que se trata.

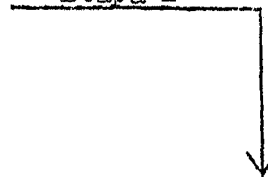
La reducción de los o-nitrobenzenos a los 2-aryl-
-2H-benzotriazoles correspondientes constituye un procedi-
miento de dos etapas tal como se ha indicado anteriormente.

5.

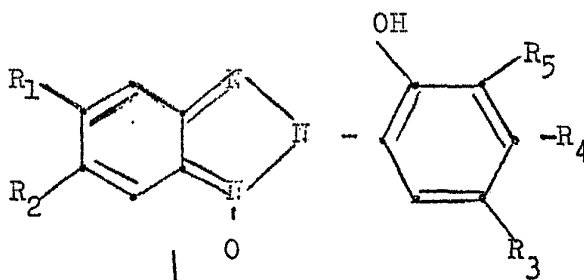


Etapa 1

10.

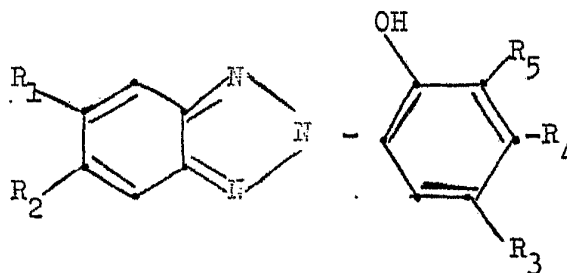


15.



Etapa 2

20.



25.

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

de este invento.

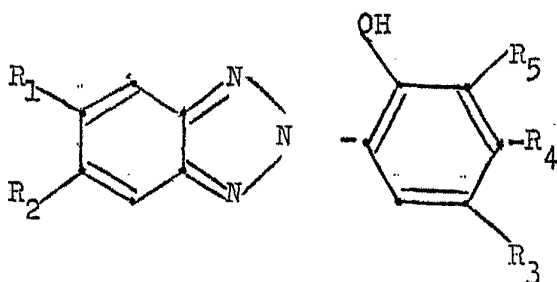
Etapas 2 - La reducción del intermediario de N-oxibenzotriazol al producto de 2-aryl-2H-benzotriazol correspondiente se desarrolla de forma mas lenta. Esta reducción puede acelerarse en gran manera adicionando mas catalizador, elevando la temperatura, aumentando la presión de hidrógeno o combinando estos factores.

- 5.
- 10.
- 15.

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

20.



25.

en donde

R₁ es hidrógeno

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 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,
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,

20. 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-octoxilo.

25. 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 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 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,
5. carbo-n-butoxilo o carbo-n-octoxilo. 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, octoxilo 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.
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.
- R_1 es, de preferencia, hidrógeno.
20. 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.
25. 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.

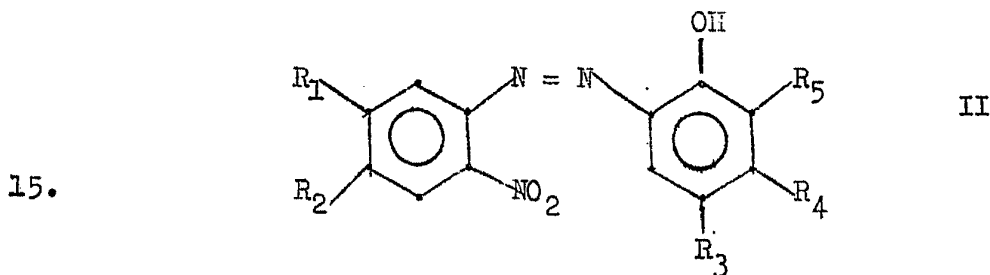
R₂ es, mas preferentemente, hidrógeno o cloro.

R₃ es, mas preferentemente, metilo, butilo terciario, amilo terciario, octilo terciario, butilo secundario, ciclohexilo, cloro o carboxietilo.

5. R₄ es, mas preferentemente, hidrógeno.

R₅ es, mas 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

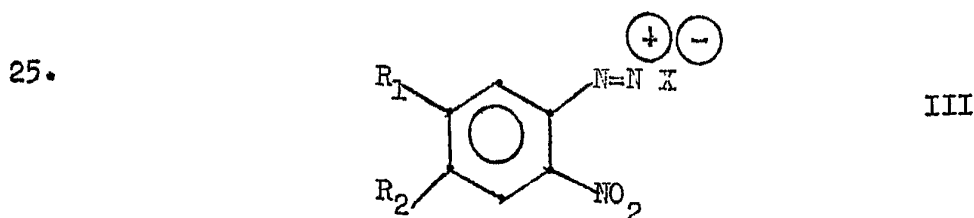


en donde

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

20.

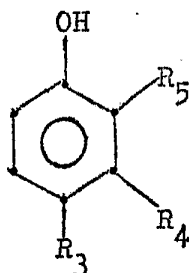
Los intermediarios de o-nitroazobenceno de partida se preparan acoplado los compuestos de o-nitrobenzenodiazonio apropiados de la fórmula III



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,
con fenoles de la fórmula IV

5.



IV

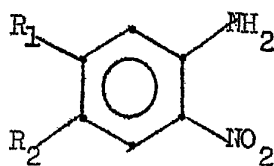
10.

que acoplan en la posición orto al grupo hidroxílico.

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

15.

20.



V

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-tercioctilfenol
- 2-terciobutil-4-metilfenol
- 4-ciclohexilfenol
- 4-terciobutilfenol
- 5. 4-terciamilfenol
- 4-tercioctilfenol
- 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'-tercioctil)fenilfenol
- 4-hidroxi benzoato de etilo
- 4-hidroxi benzoato 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-terciobutilfenol
- 2-terciobutil-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-terciobutilfenol
- 5. 2,4-di-terciamilfenol
- 2,4-di-tercioctilfenol
- 2-terciobutil-4-metilfenol
- 4-tercioctilfenol
- 4-n-octilfenol
- 10. 4-n-dodecilfenol
- resorcinol
- 2-secbutil-4-terciobutilfenol
- 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-aminobenzenosulfónico

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

- o-nitroanilina
- 4-cloro-2-nitroanilina.

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 variosa 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 comprendan 2-aril-2H-benzotriazoles substituidos. 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.

En las patentes estadounidenses 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 varios 2-aril-2H-benzotriazoles substituidos.

Las ventajas particulares del procedimiento del

- presente invento son la elevada pureza de los triazoles desecados, los elevados rendimientos, la posibilidad de reciclar el medio reaccional, de preferencia después de separar el agua de reacción y, opcionalmente, después de una etapa de destilación y el mantenimiento de la actividad de los catalizadores que solo desciende en pequeña cantidad. Por consiguiente, el catalizador puede reciclarse también, opcionalmente, junto con la adición de pequeñas cantidades, por ejemplo de alrededor del 10% en peso, de catalizador fresco.
5. Asimismo se reducen los tiempos de reacción en comparación a un procedimiento en medio reaccional acuoso.
- 10.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar el procedimiento del presente invento, pero en modo alguno tienen por finalidad limitar el alcance del presente invento.

15. EJEMPLO 1.

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

- Un reactor de hidrogenación de baja presión de 1 litro de capacidad, se cargó, bajo nitrógeno y a la temperatura del ambiente, con 20 gramos de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno (pureza al 95%) disuelto en 55 gramos de tolueno, 25 gramos de metanol y 5 gramos de dietilamina y 1,5 gramos de catalizador de hidrogenación de carbón paladiado suspendido en los disolventes orgánicos antes citados. La cantidad de catalizador fue del 7,5% basada en el inter-
20. mediarario de azobenceno y la relación molar de dietilamina frente al intermediarario de azobenceno fue de 0,925. Se barió varias veces el reactor con hidrógeno y luego se sometió a una presión de 1 atmósfera con hidrógeno. Se proporcionó
- 25.

refrigeración externa para evitar que la temperatura del contenido del reactor excediera de 35°C durante la primera etapa exotérmica de la reducción. La primera etapa se completó en 15 minutos cuando se utilizó catalizador recién

5. preparado o en 30 minutos cuando se utilizó catalizador reciclado 4 veces.

La segunda etapa de la reducción de N-oxi benzotriazol para formar el 2-aril-2H-benzotriazol descrito se llevó a cabo a una temperatura de 50°C. Esta etapa no es extremadamente exotérmica y se requiere cierto calentamiento externo en las etapas finales de la reducción. La segunda etapa se completó en otros 30 minutos cuando se utilizó catalizador recién preparado o en otros 60 minutos cuando se utilizó catalizador reciclado 4 veces.

10. 15. Cuando cesó la absorción de hidrógeno y se completó la reacción, se descargó el hidrógeno restante en el reactor y se reconstituyó una atmósfera de nitrógeno sobre el contenido del reactor.

20. Luego se filtró el contenido del reactor bajo nitrógeno para separar el catalizador de carbón paladiado dispersado en éste. Se lavó el catalizador recuperado sobre el filtro con tolueno. Este catalizador lavado quedó luego listo para el reciclado en el procedimiento de hidrogenación en el que puede utilizarse durante muchos ciclos adicionales con una pérdida mínima de la actividad del catalizador.

25. Luego se concentró la solución alcalina orgánica combinada del producto descrito mediante destilación bajo vacío, lo que dió en forma de destilados tolueno-metanol, tolueno-dietilamina y por último tolueno-agua. De este últi-

5. no puede separarse en agua. Luego los disolventes recuperados pueden reciclarse a otra reacción de hidrogenación. El destilador comprende el producto bruto con un rendimiento del 80% del teórico. El producto bruto contiene cierta cantidad de sub-producto amínico que puede separarse mediante extracción de ácido.

10. El producto bruto se purificó mediante la disolución de 8,0 gramos del producto bruto en 11,0 gramos de tolueno. Esta solución se extrajo con 8,0 gramos de ácido sulfúrico al 70%. Luego se agitó la solución toluénica con 0,8 gramos de Prolit Rapid, una arcilla ácida, que se separó luego por filtración. La arcilla se lavó con 3,0 gramos de tolueno. Luego se concentró el filtrado toluénico combinado mediante destilación en vacío. Después de aislarlo 9,0 gramos de tolueno se instilaron 6,5 gramos de isopropanol al residuo del destilador. Luego se enfrió la solución resultante a 0-5°C y se aislaron los cristales resultantes mediante filtración, se lavaron con 4,0 gramos de isopropanol frío y se secaron en vacío a 70-80°C. El rendimiento de producto puro fue de 7,6 gramos (75% del teórico basado en el intermedario azobencénico original).
- 15.
- 20.

EJEMPLO 2.

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

25. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1, la presión de hidrógeno utilizada fue de 3,3-2 atmósferas en lugar de 1 atmósfera, la temperatura reaccional se mantuvo a 58-60°C en vez de 35°C durante la primera etapa y 50°C durante la segunda etapa y se utilizó solo el 3% en peso de carbón paladiado al 5% en lugar del 7,5% en peso basado en

el peso del intermediario de azobenceno, el tiempo de reacción para la absorción total del hidrógeno fue de 125 minutos. El rendimiento de producto bruto fue casi el mismo, o sea del 75% del teórico.

5. Cuando en el ejemplo 2 la presión de hidrógeno utilizada fue de 1 atmósfera el tiempo de reacción se prolongó hasta 250 minutos, pero el rendimiento de producto bruto fue el mismo (75% del teórico).

10. Cuando en el ejemplo 2 se prescindió del compuesto dietilamínico del sistema disolvente orgánico la absorción completa de hidrógeno se produjo en 60 minutos, pero la obtención de producto deseado fue nula. La presencia de la base orgánica, tal como dietilamina, es esencial para que el procedimiento proporcione los 2-aril-2H-benzotriazoles deseados con la reducción de los o-nitroazobencenos deseados.
- 15.

EJEMPLO 3.

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

20. Cuando en el ejemplo 2 se substituyó el catalizador de carbón paladiado al 5% por una cantidad equivalente de catalizador de platino sobre carbón al 5% y la reacción se llevó a cabo a una temperatura comprendida entre 58-78°C, el tiempo de reacción para la absorción completa de hidrógeno fue de 50 minutos y el rendimiento de producto bruto deseado fue del 55%.

25. El platino es un catalizador operativo para esta hidrogenación, pero es menos selectivo que el paladio dando lugar a mas sub-productos indeseados.

Quando en el ejemplo 3 se prescindió del componente dietilamínico en el sistema disolvente orgánico la absor-

ción completa del hidrógeno se produjo en 60 minutos, pero no se obtuvo el producto deseado. Así pues, es esencial que el sistema disolvente orgánico contenga una base tal como una amina orgánica para que el procedimiento pueda producir

5. los 2-aril-2H-benzotriazoles.

EJEMPLO 4.

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

10. Cuando en el ejemplo 2 se substituyó el catalizador de carbón paladiado al 5% por una cantidad equivalente de rodio sobre carbón al 5% se obtuvo el producto bruto deseado.

15. Cuando en el ejemplo 4 se prescindió del componente dietilamínico del sistema disolvente orgánico la absorción completa de hidrógeno se produjo en 90 minutos, pero no se obtuvo ningún producto deseado.

Al igual que con los catalizadores de paladio y platino, no se obtuvo producto con el catalizador de rodio sobre carbón con el sistema disolvente orgánico en ausencia de una base como la dietilamina.

20. EJEMPLO 5.

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

25. Cuando utilizando el procedimiento general del ejemplo 1, se substituyó una cantidad equivalente de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamil-azobenceno por 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno, se obtuvo el producto del epígrafe con rendimientos comprendidos entre 52 y 67% basado en el intermediario de azobenceno original utilizado. La reacción se llevó a cabo en una solución del 23,3% en peso del azobenceno en isopropanol con catalizador al 1-3% en peso y

con 1,1 a 2,0 moles de dietilamina por mol de intermediario de azobenceno.

- El efecto de la cantidad de amina orgánica miscible en agua sobre el rendimiento de 2-aril-2H-benzotriazol se aprecia en la Tabla A. Por lo menos se requiere 1,1 mol de amina orgánica por mol de o-nitroazobenceno para obtener buenos rendimientos del producto deseado. Con el empleo de mas de 1,5 moles de amina orgánica por mol de intermediario de o-nitroazobenceno no se mejoran los rendimientos de producto.

TABLA A

Efecto de la cantidad de dietilamina sobre el rendimiento de 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamil-fenil)-2H-benzotriazol⁺

	Hidrógeno absorbido <u>% del teórico</u>	Equivalentes de amina frente a <u>o-nitroazobenceno</u>	Rendimiento % de 2-aril-2H-benzo- <u>triazol</u>
15.	143	0,1	24,7
	155	1,1	55,0
20.	154	1,5	49,5
	156	2,0	50,0

⁺ Condiciones reaccionales:

- 23,3% en peso de solución de intermediario de o-nitroazobenceno correspondiente en isopropanol.
- 25. - presión atmosférica
- gama de temperatura, 55,60°C
- catalizador de carbón paladiado al 5% utilizado al 3% en peso del intermediario de o-nitroazobenceno.

En la Tabla B se expone el efecto de otras varia-

- bles de los rendimientos de 2-(2-hidroxi-3,5-diterciamilfoni)-2H-benzotriazol preparado mediante la ciclización reductiva del 23,3% en peso de solución del intermediario de o-nitroazobenceno correspondiente en isopropanol utilizando catalizadores de paladio al 5% compuesto sobre diversos substratos, utilizando diversas concentraciones de dichos catalizadores y varias temperaturas en presencia de 2 moles de dietilamina por mol del intermediario de o-nitroazobenceno llevada a cabo a la presión atmosférica.

10.

TABLA B

Reacción T Temperatura °C	% de Pd sobre el sub- trato	Concentración en peso % de catalizador ba- sado en el in- termediario azo	Hidrógeno ab- sorbido % del teórico	Rendimiento % de 2-aril- -2H-benzo- triazol
60	Carbón	1	152	52
60	Carbón	2	142	62
45	Alúmina	1	134	67
45	Carbón	1	142	57
45	Asbestos	2	83	Detenido en N-oxi
45	Carbón	2	134	64

- Los rendimientos del 2-aril-2H-benzotriazol varían del 52 al 67%. Resultó ser marginalmente beneficioso una temperatura inferior (45°C frente a 60°C), mayor concentración de catalizador (2% frente al 1%), y el empleo de alúmina en vez de carbón en calidad de vehículo para el catalizador de paladio. En todas estas pruebas los productos contuvieron cierta cantidad de 2-amino-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilhidrazobenceno en calidad de sub-producto indeseado estimándose como rendimientos inferiores (52-67%) con este 2-aril-

-2H-benzotriazol particular en comparación con los rendimientos del 75-85% obtenidos con el 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol.

EJEMPLO 6.

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

Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 1 se substituyó una cantidad equivalente de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-tercioctilazobenceno por 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno se obtuvo el producto del epígrafe.

10. EJEMPLO 7.

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

Cuando en el ejemplo 5 se substituyó el 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-5-cloro-2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutil-

15. -azobenceno 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 del epígrafe.

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

20. EJEMPLO 8.

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

25. Cuando en el ejemplo 5 se substituyó el 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilazobenceno por una cantidad equivalente de 2-nitro-5-cloro-2'-hidroxi-3'-tercibutil-5'-metilazobenceno y el catalizador de carbón paladiado al 5% por una cantidad análoga de catalizador de rodio sobre carbón al 5%, se obtuvo el producto del epígrafe.

EJEMPLO 9.

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

5. Cuando utilizando el procedimiento del ejemplo 5 se hidrogenó un 23% en peso de suspensión de 2-nitro-2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilazobenceno en isopropanol/trietilamina (1/0,18) a 45° a 1 atmósfera durante 3 horas en presencia del 3% de un catalizador de carbón paladiado al 3% se obtuvo el producto del epígrafe con un rendimiento del 77%.

EJEMPLO 10.

10. 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2H-benzotriazol

Cuando utilizando el procedimiento general del ejemplo 1 se substituyó el disolvente orgánico por un trialquil fosfato se obtuvo, con buen rendimiento, el producto del epígrafe.

15. Se hidrogenó a 1 atmósfera durante 55 minutos, a una temperatura máxima de 55°C, una suspensión de 23,3 gramos de 2-nitro-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno en 80 gramos de tributil-fosfato, 20 gramos de metanol y 8 gramos de dietilamina con 1,5 gramos de catalizador de carbón paladiado al 5%. Se obtuvo el producto del epígrafe con un punto de fusión de 129-130°C y un rendimiento del 80%.

20. Cuando utilizando el procedimiento antes expuesto se substituyó el tributil-fosfato por una cantidad similar de trietil-fosfato y sin hallarse presente metanol, se obtuvo el producto del epígrafe (punto de fusión 128-130°C) con un rendimiento del 76%.

EJEMPLO 11.

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

Cuando utilizando el procedimiento general del

ejemplo 1 se sustituyó la mezcla disolvente orgánica de tolueno, metanol y dietilamina por un peso comparable de n-propilamina se obtuvo el producto del epígrafe.

EJEMPLO 12.

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

Cuando utilizando el procedimiento general del ejemplo 5 se sustituyó la mezcla disolvente orgánica por un peso comparable de morfolina, se obtuvo el producto del epígrafe.

10.

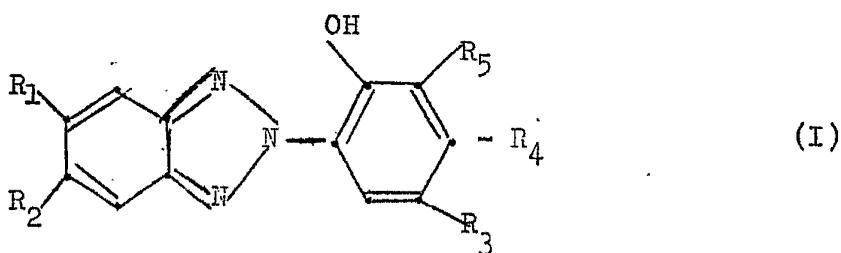
= . =

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 U.S.A. nº 577.385 del 14 de Mayo de 1975.

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

20.



25.

on 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, carboxilo o $-\text{SO}_3\text{H}$,

- R_3 es alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenilo
5. substituido 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
- R_5 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, cloro, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de
15. carbono, o arilalquilo con 7 a 9 átomos de carbono, 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
20. comprendida entre alrededor de 15 libras por pulgada cuadrada efectivas ($1,05 \text{ kg/cm}^2$, 1 atmósfera) y unas 1000 libras por pulgada cuadrada efectivas (70 kg/cm^2 , 66 atmósferas, al tiempo que se mezcla en una mezcla disolvente orgánica incluyendo una amina orgánica en una
25. concentración de, por lo menos, 0,1 mol de amina por mol de o-nitroazobenceno, 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, que en su realización comprende ulteriormente

5.

separar el catalizador de metal noble mediante filtración,

destilar los disolventes orgánicos para recuperar el producto bruto, y

10.

purificar el producto bruto separando las impurezas amínicas mediante extracción ácida.

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 y porque la mezcla de disolvente orgánico está

15.

constituida por un alcohol o éter orgánico miscible en agua, conteniendo, opcionalmente, un disolvente hidrocarbúrico no polar, reduciéndose y ciclizándose por lo menos 0,1 mol de amina orgánica por mol de o-nitroazobenceno.

20.

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 carbén o alúmina.

25.

6.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la mezcla de disolvente orgánico está constituida por tolueno y metanol y la amina miscible en agua es dietilamina.

- 7.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque el disolvente orgánico está constituido por isopropanol y la amina soluble en agua es dietilamina.
5. 8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza, por lo menos, 0,9 moles de amina orgánica por mol de intermediario de o-nitrotobenceno.
- 9.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque selectivamente en su realización se forma un compuesto de la fórmula I en donde
10. 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 12 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, alfa-metilbencilo o carboxietilo,
15. R_4 es hidrógeno, hidroxilo o metilo, y
 R_5 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo o alfa-metilbencilo.
20. 10.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado en que más selectivamente se forma un compuesto de la fórmula I en donde
- R_1 es hidrógeno,
 R_2 es hidrógeno,
25. R_3 es metilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo terciario, octilo terciario, ciclohexilo o carboxietilo,
 R_4 es hidrógeno, y
 R_5 es hidrógeno, metilo, butilo terciario,

butilo secundario, amilo terciario, octilo terciario o alfa-metilbencilo.

5. 11.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado en que particularmente se constituye 2-(2-hidroxi-metilfenil)-2H-benzotriazol.
- 12.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado en que también particularmente se constituye 2-(2-hidroxi-5-tercioctilfenil)-2H-benzotriazol.
15. 13.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado en que así mismo particularmente se constituye 2-(2-hidroxi-3,5-di-terciamilfenil)-2H-benzotriazol.
- 14.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante de su realización el catalizador de hidrogenación es rodio.
15. 15.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque dicho rodio está compuesto sobre carbón.
20. 16.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque en una realización selectiva se forma un compuesto de la fórmula I en donde
- R_1 es hidrógeno,
- R_2 es hidrógeno, cloro, alquilo inferior
25. con 1 a 2 átomos de carbono, metoxilo o carboxilo,
- 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 carbono, cloro, ciclohexilo, bencilo o alfa-metilbencilo.

17.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado en que más selectivamente se forma un compuesto de la fórmula I en donde

5.

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,

10.

R_4 es hidrógeno, y

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

15. 18.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado en que particularmente se constituye 5-cloro-2-(2-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-2H-benzotriazol.

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

25. 20.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización el catalizador de hidrogenación se elige del grupo constituido por paladio, platino y rodio y el disolvente orgánico está constituido esencialmente en su totalidad por una amina orgánica alifática o alicíclica o morfolina.

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

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 Mayo, 1976

P. a.

JAIME LEBERRI

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.