



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl. 2: C 07 D 249/20



PATENT SCHRIFT A5

11

615 427

21 Gesuchsnummer: 5938/76

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 12.05.1976

30 Priorität(en): 14.05.1975 US 577385

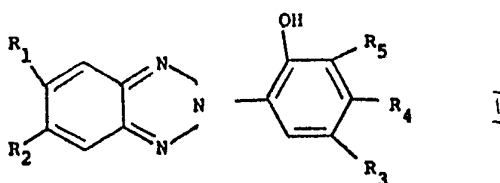
24 Patent erteilt: 31.01.1980

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1980

72 Erfinder:
Dr. Siegfried Kintopf, Bensheim/Bergstrasse (DE)
Dr. Ulrich Kress, Bensheim/Bergstrasse (DE)

54 Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen.

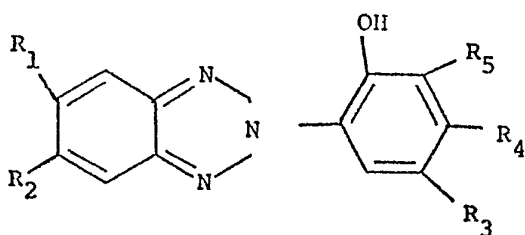
57 Es werden 2-Aryl-2H-benzotriazole der Formel I



hergestellt, indem man ein entsprechendes o-Nitroazobenzol mit Wasserstoff bei 20 bis 100° C und 1 bis 66 Atmosphären, gemischt mit einem Amin oder Ammoniak in einer Menge von mindestens 0,1 Mol pro Mol o-Nitroazobenzol in Gegenwart eines Hydrierkatalysators aus einem Edelmetall der Gruppe VIII des Periodensystems oder einem Oxyd davon, hydriert. Die einzelnen Symbole sind im Anspruch 1 angegeben. Die Verbindungen können als UV-Absorber verwendet werden. Das Verfahren ist umweltfreundlich und liefert hohe Ausbeuten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen der Formel I



worin

R₁ Wasserstoff oder Chlor ist,
 R₂ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₆-Carboalkoxy, Carboxy oder -SO₃H ist,
 R₃ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Phenyl substituiert mit C₁-C₈-Alkyl, C₇-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Carboalkoxy, Chlor, Carboxyäthyl oder C₇-C₆-Arylalkyl ist,
 R₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Hydroxy ist, und
 R₅ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Chlor, C₅-C₆-Cycloalkyl oder C₇-C₆-Arylalkyl ist,
 dadurch gekennzeichnet, dass man ein entsprechendes o-Nitroazobenzol mit Wasserstoff bei 20 bis 100°C und 1 bis 66 Atmosphären gemischt mit einem Amin oder Ammoniak in einer Menge von mindestens 0,1 Mol pro Mol o-Nitroazobenzol in Gegenwart eines Hydrierkatalysators aus einem Edelmetall der Gruppe VIII des Periodensystems oder einem Oxyd davon hydriert, wobei, falls R₁, R₂, R₃, R₄ oder R₅ Chlor ist, der Hydrierkatalysator nicht Palladium ist, und das 2-Aryl-2H-benzotriazol isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung in einem organischen Lösungsmittel oder einer organischen Lösungsmittelmischung durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator Palladium, Platin oder Rhodium ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrier-Katalysator Palladium ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Palladium auf Aktivkohle oder Aluminiumoxid sitzt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Lösungsmittelmischung Toluol und Methanol enthält und das Amin Diäthylamin ist.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel Isopropanol ist, und das Amin Diäthylamin.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 0,9 Mol Amin pro Mol o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I herstellt, worin

R₁ Wasserstoff ist,
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₂-Alkyl, Methoxy oder Carboxy ist,
 R₃ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, α -Methylbenzyl oder Carboxyäthyl ist,
 R₄ Wasserstoff, Hydroxy oder Methyl ist, und
 R₅ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder α -Methylbenzyl ist.

10. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I herstellt, worin

R₁ Wasserstoff,
 R₂ Wasserstoff
 R₃ Methyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl, Cyclohexyl oder Carboxyäthyl ist,
 R₄ Wasserstoff, und
 R₅ Wasserstoff, Methyl, tert-Butyl, sec-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl oder α -Methylbenzyl ist.

(I) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen und Derivaten davon, bei dem hohe Ausbeuten an den gewünschten Produkten erhalten werden und Probleme der Umweltverunreinigung, wie sie bisher bekannte Verfahren mit sich bringen, vermieden werden.

Bisher wurde die Umwandlung eines ortho-Nitroazobenzols in das entsprechende 2-Aryl-2H-benzotriazol durch chemische oder elektrolytische Reduktion durchgeführt. Z.B. beschreiben die U.S. Patente 3 072 585 und 3 230 194 wie o-Nitroazobenzol-Derivate chemisch mit Zink in alkoholischer Natriumhydroxid-Lösung in guten Ausbeuten in die entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazole umgewandelt werden. Ammoniumsulfid, Alkalisulfid, Zink mit Ammoniak bei 80 bis 100°C, Natriumhydrosulfid und Zink mit Salzsäure wurden ebenfalls als chemische Reduktionsmittel für die Umwandlung verwendet, siehe U.S. Patent 2 362 988. Die Verwendung von Ammoniumsulfid wurde auch von S.N. Chakrabarty et al, J. Indian Chem. Soc., 5, 555 (1928), Chem. Abst., 23, 836, (1929) mit unterschiedlichem Ergebnis berichtet, je nach Anwesenheit oder Abwesenheit von Substituenten an der 2-Aryl-Gruppe. In einigen Fällen wurden die gewünschten 2-Aryl-2H-benzotriazole überhaupt nicht als Reduktionsprodukte gebildet, vielmehr lediglich die entsprechenden o-Aminoazobenzole.

Elektrolytische Reduktion von o-Nitroazobenzolen beschreibt H. Itomi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 12A, No. 6, 343 (1929), Chem. Abst., 24, 2060 (1930), wobei eine Kupferkathode in verdünnter Natronlauge verwendet wird. Die Ausbeuten variieren von 25-60%, je nach den besonderen Umständen, wobei ein Hauptnebenprodukt entsteht, das entsprechende o-Aminoazobenzol.

Das weit verbreitete Zinkstaub und Natriumhydroxid chemische Reduktionssystem zur Umwandlung von o-Nitroazobenzolen in die entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazole beschreiben K. Elbs, et al, J. Prakt. Chem., 108, 204 (1924), Chem. Abst., 19, 514 (1925). Die Ausbeuten an gewünschtem 2-Aryl-2H-benzotriazol variieren von 30 - 85%, je nach dem o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt, das reduziert wird.

Die bekannten chemischen und elektrolytischen Reduktionsverfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen sind vielfach nicht praktikabel oder wirtschaftlich. Das verbreitete Zinkstaub und Natriumhydroxid-System bringt Umweltverunreinigungsprobleme mit sich, insbesondere die Abfallbeseitigung von Zinkschlamm, der mehr und mehr auf Umweltschutzbedenken stößt.

Die Herstellung in guten Ausbeuten von isomeren aber chemisch andersartigen 1H-Benzotriazolen durch katalytische Reduktion in alkalischem Medium aus o-Nitrophenylhydrazin und bestimmten am Phenylring substituierten Alkyl- und Perfluoralkyl-Derivaten davon beschreibt die Japanische OS Sho 48-26012 vom 3.8. 1973. Die isomeren 2H-Benzotriazole der vorliegenden Erfindung können nicht aus Phenylhydrazinen hergestellt werden.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein neues Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen zu schaffen, das die Abfallprobleme vermeidet.

Ziel war es, 2-Aryl-2H-benzotriazole durch Reduktion und Cyclisierung der entsprechenden o-Nitroazobenzole unter bestimmten Bedingungen herzustellen, wie weiter unten näher angegeben, wobei hohe Ausbeuten in annehmbarer Reinheit erzielt werden.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol mit Wasserstoff in einer organischen Lösungsmittelmischung enthaltend ein Amin oder Ammoniak in Gegenwart eines Edelmetall-Hydrierkatalysators der VIII. Gruppe des Periodensystems reduziert und cyclisiert, und das gewünschte 2-(2-Hydroxy-5-methyl)-2H-benzotriazol isoliert.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol mit Wasserstoff bei 20 bis 100°C und 1 bis 66 Atmosphären Druck in einer organischen Lösungsmittelmischung enthaltend Toluol und Methanol und mit einem wasserlöslichen Amin, wie Diäthylamin, in Gegenwart eines Hydrierkatalysators enthaltend ein Edelmetall der VIII. Gruppe des Periodensystems behandelt, den Edelmetallkatalysator abfiltriert, ein Rohprodukt durch Destillation isoliert, das Rohprodukt von den Aminverunreinigungen durch Säureextraktion befreit, und das gewünschte 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol in üblicher Weise isoliert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Temperatur von etwa 20°C bis etwa 100°C, insbesondere etwa 30°C bis etwa 80°C, vor allem bei etwa 40°C bis etwa 70°C durchgeführt werden.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol mit Wasserstoff bei etwa 20°C bis etwa 100°C und etwa 1 bis etwa 66 Atmosphären in einer organischen Lösungsmittelmischung enthaltend Toluol, Methanol und Diäthylamin in Gegenwart eines Palladium auf Holzkohle-Hydrierkatalysators behandelt, und das gewünschte 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol isoliert.

Bevorzugt ist die reduktive Cyclisation von 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol gelöst in einer Toluol/Methanol-Lösung enthaltend 0,925 Äquivalente des wassermischbaren Amins, Diäthylamin, pro Mol o-Nitroazobenzol.

Bei schwerer löslichen und Kohlenwasserstoff-ähnlicheren 2-Aryl-2H-benzotriazolen und den entsprechenden o-Nitroazobenzol-Ausgangsstoffen ist es vorteilhaft, andere organische Lösungsmittel zu verwenden, die diese Stoffe besser im Reaktionsmedium lösen, wie Isopropanol und zusätzliche Mengen Amine.

Insbesondere betrifft die Erfindung ferner die Herstellung von 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol durch reduktive Cyclisation von 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylazobenzol gelöst in Isopropanol mit 1,1 Mol Diäthylamin oder einem anderen Amin pro Mol o-Nitroazobenzol-Ausgangsmaterial.

Bei diesen Kohlenwasserstoff-ähnlichen Verbindungen ist die Wasserstoffabsorption oft beträchtlich höher, als gemäss Theorie, was anzeigt, dass eine weitere Reduktion des gewünschten Produkts stattgefunden haben kann.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung zeigt die folgende detaillierte Beschreibung.

Die Reduktion von 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol wird in einer Mischung aus Toluol, Methanol und Diäthylamin mit genügend Methanol durchgeführt, um eine flüssige Phase in dem System zu gewährleisten, wobei 2 Mol Wasser pro Mol Azobenzol in dem System während der Reduktion entstehen, und mit ausreichend (etwa 0,9 Mol pro Mol Azobenzol) Diäthylamin versehen werden, um ein stark

alkalisches Milieu aufrecht zu erhalten. Als Hydrierkatalysator wird Palladium auf Kohle verwendet. Die Reduktion und Cyclisation wird bei einem Wasserstoff-Druck von etwa 1 bis etwa 5,7 Atmosphären und etwa 20°C bis etwa 100°C durchgeführt. Das reine Produkt wird in Ausbeuten von 75 % oder mehr isoliert. Höhere Drucke bis etwa 66 Atmosphären können ebenso gut angewandt werden.

In ähnlicher Weise wird die Reduktion von 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylazobenzol in einer Lösung von Isopropanol mit mindestens 1,1 Mol Diäthylamin pro Mol Azobenzol durchgeführt, um ein stark alkalisches Milieu zu schaffen. Ein bevorzugter Hydrierkatalysator ist Palladium auf Aluminiumoxid.

Die verwendeten Katalysatoren zur Reduktion von o-Nitroazobenzolen zu 2-Aryl-2H-benzotriazolen sind Edelmetalle der Gruppe VIII des Periodensystems, bevorzugt Palladium, sowie aber auch andere, wie Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium, deren Ergebnisse aber nicht notwendig, gleich sind. Die Metalle können als solche verwendet werden, oder als Oxide, oder insbesondere auf festen Trägern, wie Kohle, Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, vor allem Aktivkohle oder Aluminiumoxid. Es sind sehr geringe Mengen Katalysator nötig, um die reduktive Cyclisation durchzuführen, wie etwa 0,001 bis 0,005 Mol/Mol o-Nitroazobenzol. Mehr Katalysator kann verwendet werden, aber über 0,01 Mol/Mol o-Nitroazobenzol ist allgemein weder nützlich noch wirtschaftlich sinnvoll.

Allgemein können die Edelmetallkatalysatoren untereinander ausgetauscht werden. Es bestehen jedoch einige Unterschiede zwischen den einzelnen Metallen. Ist das o-Nitroazobenzol-Ausgangsmaterial Chlor-substituiert, führt die Verwendung eines Palladium-Katalysators zu der reduktiven Cyclisation zu dem 2-Aryl-2H-benzotriazol, aber das Chlor wird zugleich abgespalten. Ersetzt man Palladium durch Rhodium, ein milderer, selektiverer Katalysator, so erhält man 2-Aryl-2H-benzotriazole, die noch Chlor enthalten. Ist also die Herstellung eines 2-Aryl-2H-benzotriazols enthaltend Chlor in einem oder beiden der aromatischen Ringe vorgesehen, sollte ein Rhodium-Katalysator und kein Palladium-Katalysator verwendet werden, bevorzugt ist dabei Rhodium auf Aktivkohle.

Ein wichtiges Merkmal der Erfindung ist, dass der Edelmetallkatalysator erneut verwendet werden kann für die reduktive Cyclisation, ohne merklichen Reaktivitätsverlust. Bis zu 10 Ansätze wurden mit hervorragendem Ergebnis gefahren.

Wie gesagt, wird die Reduktion bei etwa 20°C bis etwa 100°C und etwa 1 bis etwa 66 Atmosphären durchgeführt mit ausreichend organischem Lösungsmittel, wie Toluol, um das Ausgangsmaterial und Produkt in Lösung zu halten und mit einem wassermischbaren organischen Medium wie Methanol, damit das Reaktionswasser in nur einer flüssigen Phase in dem System verbleibt, und mit einem organischen Amin, wie Diäthylamin, um ein stark alkalisches Milieu zu schaffen, damit die gewünschte Reaktion mit einem Minimum an Nebenproduktverunreinigungen abläuft. Ohne das Amin läuft die gewünschte Reaktion nicht ab.

Die organischen Lösungsmittel, die verwendet werden, um die o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukte und die entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazole zu lösen, können unpolare Kohlenwasserstoffe sein, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Petroläther und andere Kohlenwasserstoffe und Mischungen davon. Aus wirtschaftlichen Gründen, wegen der Handhabung und Zugänglichkeit ist Toluol bevorzugt.

Da Wasser bei der Cyclisationsreaktion entsteht, ist es nötig, dass ein wassermischbares Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel verwendet wird, um alles bis auf den dispergier-

ten Katalysator in einer flüssigen Phase zu halten. Das ist insbesondere nötig, wenn obige nichtpolare Lösungsmittel verwendet werden. Wasser-mischbare Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel sind z.B. Alkohole wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol und Methyl-cellosolve (2-Methoxyäthanol), insbesondere Methanol mit nichtpolaren Co-Lösungsmitteln, oder Isopropanol allein.

Andere geeignete Wasser-mischbare Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel sind Äther, wie Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,2-Dimethoxyäthan, 1,2-Diäthoxyäthan und dgl.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Trialkyl-phosphate, wie Triäthyl-phosphat, Tributyl-phosphat, Trioctyl-phosphat und dgl.

Die reduktive Cyclisation der o-Nitroazobenzole zu den entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazolen erfordert ein stark alkalisches Milieu. In Abwesenheit eines Amins oder Ammoniaks läuft die gewünschte Reaktion nicht ab. Geeignete Amine sind insbesondere Wasser-mischbare, wie oben begründet, obgleich auch andere Amine verwendet werden können, falls ausreichend Wasser-mischbares Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel vorhanden ist. Amine sind z.B. primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Amine mit insbesondere C₁-C₄-Alkylgruppen, z.B. Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Propylamin, i-Propylamin, Di-i-propylamin, Butylamin, Octylamin, Cyclohexylamin, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin und ferner Piperidin, Hydroxypiperidin, Piperazin, Morpholin, Pyrrolidin, Guanidin und dgl. Aus wirtschaftlichen Gründen, wegen der Handhabung und Zugänglichkeit sind Morpholin, Piperidin und niedere Dialkylamine, wie Diäthylamin, Dimethylamin, Di-n-propylamin und dgl. bevorzugt, vor allem Diäthylamin.

Die reduktive Cyclisationsreaktion kann bei verschiedenen Lösungsmittelkonzentrationen, Co-Lösungsmittel- und Amin-Konzentrationen durchgeführt werden.

Da die reduktive Cyclisationsreaktion ohne ein stark alkalisches Milieu, wie geschaffen durch ein oder mehrere obige Amine, nicht abläuft, ist es oft geeignet, das Verfahren so durchzuführen, dass das organische Lösungsmittel völlig aus einem Amin allein besteht. Dann ist zweckmässig immer ein molarer Überschuss an Amin relativ zu dem o-Nitroazobenzol vorhanden. Dieses Lösungsmittelsystem hat den Vorzug, einfach aufgearbeitet werden zu können, wenn die Reaktion beendet ist, da keine Lösungsmittelmischungen vorhanden sind. Amine mit besonders guter Abwägung von Basenstärke, Lösungscharakter, physikalischen Eigenschaften, guter Handhabung, Zugänglichkeit und Durchführbarkeit im erfindungsgemässen Verfahren sind n-Propylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Di-butylamin, tert-Butylamin, Amylamin, Morpholin und dgl.

Die erforderliche Menge an Amin beträgt mindestens 0,1 Mol Amin pro Mol o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt, insbesondere mindestens 0,9 Mol pro Mol o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt. Zusätzliche Mengen Amin können verwendet werden, über 1,5 Mol/Mol o-Nitroazobenzol sind aber weder nötig noch wirtschaftlich.

Die Konzentrationen (Gewicht) an o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt in dem organischen Lösungsmittelsystem betragen von verdünnten Lösungen, etwa 5-10%, bis zu konzentrierten Lösungen mit 20-30%. Aus wirtschaftlichen Gründen sind konzentrierte Lösungen bevorzugt.

Das organische Lösungsmittelsystem kann 100% eines Wasser-mischbaren organischen Alkohols oder Äthers ohne ein nichtpolares Co-Lösungsmittel enthalten.

Diese Systeme können auch eine Mischung von nichtpolarem organischem Lösungsmittel mit einem Wasser-mischbaren organischen Co-Lösungsmittel enthalten, insbesondere Trialkyl-phosphate, wobei die maximale Menge an nicht-

polarem Lösungsmittel im gesamten Lösungsmittelsystem etwa 65 - 75% (Gewicht) beträgt. Beispiele für nichtpolare Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen.

Bei vielen 2-Aryl-2H-benzotriazolen ist eine Toluol/Methanol/Diäthylamin-Mischung bevorzugt, insbesondere wegen der günstig liegenden Siedepunkte, die ihre leichte Rückgewinnung durch Destillation zum Rezyklisieren nach Entfernen des Reaktionswassers erlauben. Verwendet man diese organische Lösungsmittelmischung, so kann am Ende der Reduktion und Cyclisationsreaktion der Katalysator abfiltriert und recycelt werden, ein besonderer Vorteil, während das gewünschte 2-Aryl-2H-benzotriazol-Produkt in der organischen Lösung bleibt.

Die Isolierung eines Produkts in guter Ausbeute und annehmbarer Reinheit ist ein weiteres Merkmal der Erfindung. Die organische Lösung des gewünschten 2-Aryl-2H-benzotriazols nach Abfiltrieren des Edelmetall-Katalysators wird destilliert, um die organischen Lösungsmittel und kleine Mengen Wasser zu entfernen, die bei der Reduktion gebildet werden. Man erhält ein Rohprodukt in 75 - 85% Ausbeute, das etwas Amin-Nebenprodukt-Verunreinigungen enthält. Das Rohprodukt kann geeignet gereinigt werden, indem man es in Toluol löst, die Amin-Verunreinigungen durch Extraktion mit wässriger Mineralsäure, insbesondere 70%iger Schwefelsäure entfernt, und wieder in üblicher Weise isoliert. Man erhält ein gereinigtes Produkt hoher Reinheit in Ausbeuten von 70 - 80%. Verschiedene Nebenprodukte werden während der Reduktion von o-Nitroazobenzolen in Spuren gebildet, wie entsprechende o-Aminoazobenzole, o-Aminohydrazobenzole, o-Phenylendiamine, Aniline, Aminophenole und 1,2,3-Benzotriazole. Die meisten dieser Verunreinigungen werden durch Säurewäsche, insbesondere mit Schwefelsäure, entfernt.

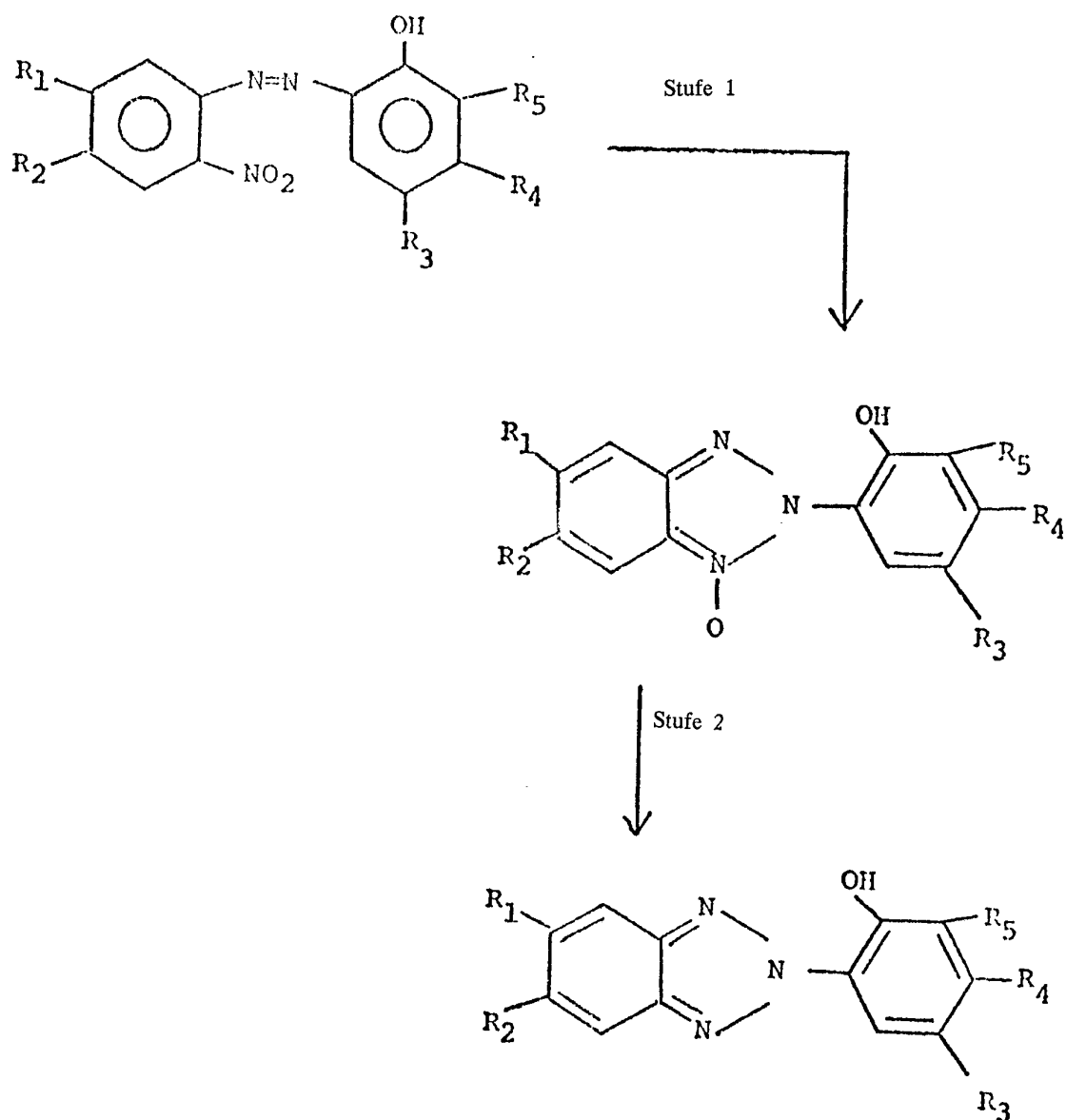
Im Fall von 2-Aryl-2H-benzotriazolen, wie 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazolen, werden die Rohprodukte in Ausbeuten von 52 - 67% erhalten. Diese enthalten etwas mehr Amin-Nebenprodukte als im Fall von 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol. Diese Amin-Nebenprodukte werden aber wie oben entfernt durch Lösen des Rohprodukts in einem organischen Lösungsmittel, wie Petroläther, Extraktion mit wässriger Mineralsäure und Isolieren des gewünschten Produkts in hoher Reinheit in üblicher Weise und guten Ausbeuten.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann in jeder geeigneten Weise durchgeführt werden, entweder ansatzweise oder kontinuierlich. Wird ansatzweise verfahren, wird z.B. eine Menge Hydroxy-substituiertes o-Nitroazobenzol, Toluol, Methanol und Diäthylamin mit dem Katalysator, wie Palladium auf Aktivkohle, in einem geeigneten Apparat, wie einen Schüttel- oder Rührautoklav gegeben. Wasserstoff wird aufgedrückt, bis der gewünschte Initialdruck erreicht ist. Der Autoklav mit Inhalt wird dann aufgeheizt, falls erwünscht, und auf der gewünschten Temperatur unter Bewegung gehalten, bis die theoretische Menge Wasserstoff absorbiert ist, worauf kein weiterer Wasserstoff aufgenommen wird. Die Reduktionsreaktion ist vollständig. Dann wird der Überdruck abgelassen und die im allgemeinen noch warme Lösung filtriert, insbesondere unter einer Inert-Atmosphäre, wie unter Stickstoff oder Argon, um den Katalysator zu entfernen. Die Lösung wird dann destilliert. Man erhält ein Rohprodukt, das weiter durch Lösen in Toluol, Extraktion mit wässriger Säure und Umkristallisation aus einem organischen Lösungsmittel gereinigt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen durch Reduktion und Cyclisation von o-Nitroazobenzolen in kontinuierlicher Weise, obgleich nicht notwendiger Weise mit gleichem Ergebnis. So kann z.B.

bei kontinuierlicher Arbeitsweise das Hydroxy-substituierte o-Nitroazobenzol-Ausgangsmaterial vorgemischt und in einer organischen Lösungsmittelmischung gelöst werden, die ein wasserlösliches Amin enthält. Diese Mischung wird kontinuierlich in eine Reaktionszone gebracht, die bei der richtigen Arbeitstemperatur und Druck gehalten wird und den Hydrierkatalysator enthält. Wasserstoff wird in die Reaktionszone getrennt eingebracht. Nach der gewünschten Verweilzeit wird der Abstrom kontinuierlich entnommen. Die entnommene Lösung wird destilliert, um das gewünschte Produkt zu isolieren. Wegen der Art des Katalysators ist besonders geeignet, einen Katalysator auf festem Bett im ab- oder aufsteigenden Fluss der Reaktionslösung zu verwenden. Soll die Reduktion als 2-Stufen-Prozess mit unterschiedlicher Temperatur in jeder Stufe durchgeführt werden, so werden 2 Reaktionszonen in Serie verwendet, die bei den bevorzugten Temperaturen des jeweiligen Reduktionsschritts arbeiten.

Die Reduktion von o-Nitroazobenzolen zu den entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazolen ist ein 2-Stufenverfahren wie folgt:

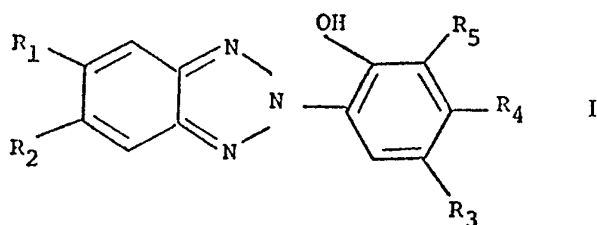


Stufe 1 — Die Reduktion des o-Nitroazobenzols zu dem N-Oxybenzotriazol-Derivat verläuft schnell und exotherm selbst bei tiefer Temperatur unter den erfindungsgemässen Bedingungen.

Stufe 2 — Die Reduktion des N-Oxybenzotriazol-Zwischenprodukts zu dem entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazol-Produkt verläuft langsamer. Diese Reduktion kann beträchtlich durch Zugabe von mehr Katalysator beschleunigt werden, sowie durch Erhöhen der Temperatur, des Wasserstoffdrucks oder beides.

Im allgemeinen hört die Reaktion auf, wenn das N-Oxy-Zwischenprodukt vollständig reduziert ist zu dem entsprechenden 2-Aryl-2H-benzotriazol. Damit ist die Kontrolle dieser katalytischen Hydrierung leicht möglich. Bei einigen hochsubstituierten Benzotriazolen sollte die Reduktion aber beendet werden, sobald die angemessene Menge Wasserstoff absorbiert ist und umgesetzt ist, um eine weitere reduktive Spaltung des hergestellten 2-Aryl-2H-benzotriazols zu vermeiden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



worin

R₁ Wasserstoff oder Chlor ist,

R₂ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₉-Carboalkoxy, Carboxy oder -SO₃H ist,

R₃ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Phenyl substituiert mit C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₉-Carboalkoxy, Chlor, Carboxyäthyl oder C₇-C₉-Arylalkyl ist,

R₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Hydroxy ist, und

R₅ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Chlor, C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₇-C₉-Arylalkyl ist.

R₂ kann als C₁-C₄-Alkyl z.B. sein: Methyl, Äthyl oder n-Butyl. R₂ kann als C₁-C₄-Alkoxy z.B. sein: Methoxy, Äthoxy oder n-Butoxy. R₂ kann als C₂-C₉-Carboalkoxy z.B. sein: Carbomethoxy, Carboäthoxy oder Carbo-n-octoxy.

R₃ kann C₁-C₁₂-Alkyl sein, wie Methyl, Äthyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert-Octyl oder n-Dodecyl. R₃ kann auch C₁-C₄-Alkoxy sein, wie Methoxy, Äthoxy, n-Butoxy. R₃ kann auch Phenyl substituiert mit C₁-C₄-Alkyl sein, wie mit Methyl, tert-Butyl, tert-Amyl oder tert-Octyl. R₃ kann auch C₃-C₆-Cycloalkyl sein, wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl. R₃ kann auch C₂-C₉-Carboalkoxy sein, wie Carbomethoxy, Carboäthoxy, Carbo-n-butoxy oder Carbo-n-octoxy. R₃ kann auch C₇-C₉-Arylalkyl sein, wie Benzyl, α-Methylbenzyl oder α,α-Dimethylbenzyl.

R₄ kann C₁-C₄-Alkyl sein, wie Methyl, Äthyl oder n-Butyl. R₄ kann auch C₁-C₄-Alkoxy sein, wie Methoxy, Äthoxy oder n-Butoxy.

R₅ kann C₁-C₁₂-Alkyl sein, wie Methyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl oder tert-Octyl. R₅ kann auch C₃-C₆-Cycloalkyl sein, wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl. R₅ kann auch C₇-C₉-Arylalkyl sein, wie Benzyl, α-Methylbenzyl oder α,α-Dimethylbenzyl.

Vorzugsweise ist R₁ Wasserstoff.

Vorzugsweise ist R₂ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, Methoxy oder Carboxy.

Bevorzugt ist R₃ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Chlor, α-Methylbenzyl oder Carboxyäthyl.

Bevorzugt ist R₄ Wasserstoff, Hydroxy oder Methyl.

Bevorzugt ist R₅ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder α-Methylbenzyl.

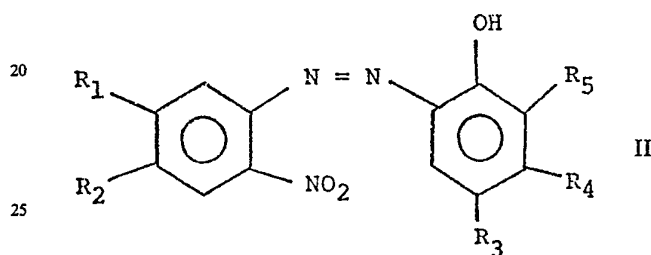
Besonders bevorzugt ist R₂ Wasserstoff oder Chlor.

Besonders bevorzugt ist R₃ Methyl, tert-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl, sec-Butyl, Cyclohexyl, Chlor oder Carboxyäthyl.

Besonders bevorzugt ist R₄ Wasserstoff.

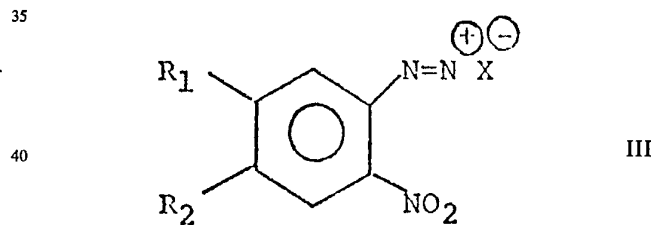
Besonders bevorzugt ist R₅ Wasserstoff, Chlor, Methyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl oder α-Methylbenzyl.

Das Verfahren beinhaltet die Reduktion eines o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukts der Formel II

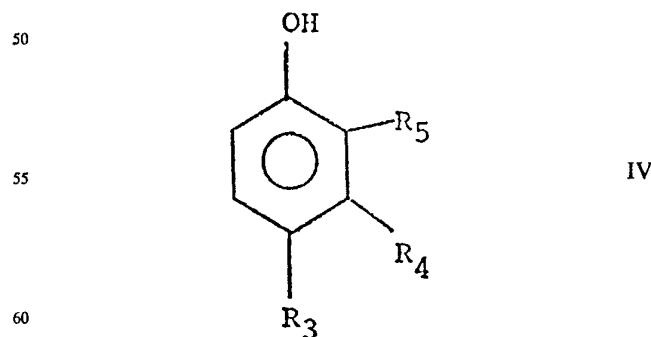


worin R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ obige Bedeutung haben, wie es im Anspruch 1 beschrieben ist.

Die Nitroazobenzol-Zwischenprodukte werden dadurch hergestellt, dass man die entsprechenden o-Nitroazobenzoldiazonium Verbindung der Formel III

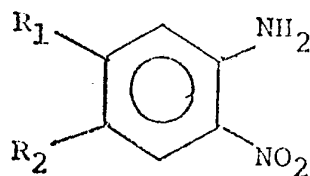


worin R₁ und R₂ obige Bedeutung haben und X Chlorid, Sulfat oder ein anderes Anion, insbesondere Chlorid ist, mit einem Phenol der Formel IV



umsetzt, das in ortho-Stellung zu Hydroxy kuppelt.

Die o-Nitrobenzoldiazonium-Verbindungen werden ihrerseits durch übliche Diazotierung mit Natriumnitrit in saurer Lösung mit den entsprechenden o-Nitroanilinen der Formel V



hergestellt.

Zur Illustration werden einige spezifische Beispiele für Verbindungen der Formeln IV und V angegeben. Diese sind im allgemeinen handelsüblich.

Verbindungen der Formel IV

p-Cresol
 2,4-Di-tert-butylphenol
 2,4-Di-tert-amylphenol
 2,4-Di-tert-octylphenol
 2-tert-Butyl-4-methylphenol
 4-Cyclohexylphenol
 4-tert-Butylphenol
 4-tert-Amylphenol
 4-tert-Octylphenol
 2,4-Dimethylphenol
 3,4-Dimethylphenol
 4-Chlorphenol
 2,4-Dichlorphenol
 3,4-Dichlorphenol
 4-Phenylphenol
 4-Phenoxyphenol
 4-o-Tolylphenol
 4-(4'-tert-Octyl)-phenylphenol
 Äthyl-4-hydroxybenzoat
 n-Octyl-4-hydroxybenzoat
 4-Methoxyphenol
 4-n-Octylphenol
 4-n-Dodecylphenol
 Resorcinol
 4-(α -Methylbenzyl)-phenol
 2-(α -Methylbenzyl)-4-methylphenol
 2-Cyclohexyl-4-methylphenol
 4-sec-Butylphenol
 2-sec-Butyl-4-tert-butylphenol
 2-tert-Butyl-4-sec-butylphenol
 4-Carboxyäthylphenol
 2-Methyl-4-carboxyäthylphenol.
 Bevorzugte geeignete Verbindungen der Formel IV sind
 p-Cresol
 2,4-Di-tert-butylphenol
 2,4-Di-tert-amylphenol
 2,4-Di-tert-octylphenol
 2-tert-Butyl-4-methylphenol
 4-tert-Octylphenol
 4-n-Octylphenol
 4-n-Dodecylphenol
 Resorcinol
 2-sec-Butyl-4-tert-butylphenol
 2-(α -Methylbenzyl)-4-methylphenol.

Verbindungen der Formel V

o-Nitroanilin
 4-Chlor-2-nitroanilin
 4,5-Dichlor-2-nitroanilin
 4-Methoxy-2-nitroanilin
 4-Methyl-2-nitroanilin

4-Äthyl-2-nitroanilin
 n-Butyl-3-nitro-4-aminobenzoat
 n-Octyl-3-nitro-4-aminobenzoat
 4-n-Butoxy-2-nitroanilin
 3-Nitro-4-aminobenzoessäure
 3-Nitro-4-aminobenzolsulfonsäure.

Bevorzugte geeignete Verbindungen der Formel V sind
 o-Nitroanilin

4-Chlor-2-nitroanilin.

Die 2-Aryl-2H-benzotriazole werden weitgehend verwendet als Farbstoffzwischenprodukt, optische Aufheller, blaue Fluoreszenzmittel und selektive UV-lichtabsorbierende Stabilisatoren zum wirksamen Schutz von Fasern, Filmen und verschiedenen polymeren Strukturen, die der Zerstörung durch UV-Bestrahlung unterliegen. Diese Stoffe sind wichtige Handelsprodukte.

Die 2-Aryl-2H-benzotriazole sind komplexe organische Moleküle, die sorgfältige synthetische Verfahren für ihre Herstellung in guten Ausbeuten und annehmbarer Reinheit erfordern.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-2H-benzotriazolen. Diese zeichnen sich aus durch sehr geringe Absorption im sichtbaren Licht und grossen Lichtschutz in verschiedenen Substraten. Besonders wertvolle Stabilisatoren dieses Typs sind Verbindungen mit freiem Hydroxy in 2-Stellung des Aryls, das an das 2-N-Atom des Benzotriazols gebunden ist, und die in 3- und 5- oder 4- und 5-Stellung durch Niederalkyl substituiert sind, und durch Chlor in 5-Stellung des Benzotriazol-Kerns substituiert sein können.

Die Beschreibung, Herstellung und Verwendung dieser wertvollen substituierten 2-Aryl-2H-benzotriazole ist weiterhin in den U.S. Patenten 3 004 896, 3 055 896, 3 072 585, 3 074 910, 3 189 615 und 3 230 194 beschrieben.

Besondere Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens sind die hohe Reinheit des gewünschten Triazols, die hohen Ausbeuten, die Möglichkeit, das Reaktionsmedium insbesondere nach Entfernen des Reaktionswassers zu recyclieren, ggf. nach einer Destillation, und die Beibehaltung der Katalysatoraktivität, die nur geringfügig erniedrigt wird. Daher kann der Katalysator ebenfalls recycliert werden, ggf. zusammen mit geringen frischen Mengen, z.B. etwa 10% (Gewicht) frischer Katalysator. Die Reaktionszeiten sind vermindert verglichen mit einem Verfahren in wässrigem Reaktionsmedium.

Die folgenden Beispiele illustrieren das erfindungsgemässe Verfahren, ohne den Umfang der Erfindung einzuschränken.

Beispiel 1

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

In einem 1-Liter Niederdruck-Hydrierreaktor werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur 20 g 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol (95% rein) gelöst in 55 g Toluol, 25 g Methanol und 5 g Diäthylamin und 1,5 g 5% Palladium auf Aktivkohle-Hydrierkatalysator gegeben und in den organischen Lösungsmitteln aufgeschlämmt. Die Menge Katalysator beträgt 7,5% bezogen auf das Azobenzol-Zwischenprodukt. Das Molverhältnis Diäthylamin zu Azobenzol-Zwischenprodukt ist 0,925. Der Reaktor wird mehrmals mit Wasserstoff gespült und dann mit Wasserstoff auf 1 Atmosphäre abgedrückt. Äussere Kühlung wird angelegt, um zu vermeiden, dass der Reaktorinhalt wärmer als 35°C während der exothermen ersten Stufe der Reduktion wird. Die erste Stufe ist nach 15 Minuten beendet, wenn frischer Katalysator

verwendet wird, oder in 30 Minuten, wenn 4mal recyclierter Katalysator verwendet wird.

Die zweite Stufe der Reduktion des N-Oxybenzotriazols zu dem gewünschten 2-Aryl-2H-benzotriazol wird bei 50°C durchgeführt. Diese Stufe ist nicht sehr exotherm. Etwas Erwärmen von aussen ist nötig. Die zweite Stufe ist nach weiteren 30 Minuten beendet, wenn frischer Katalysator verwendet wird, nach 60 Minuten im Fall von 4mal recycliertem Katalysator.

Sobald die Wasserstoffabsorption aufhört und die Reaktion vollständig ist, wird der restliche Wasserstoff aus dem Reaktor abgelassen und eine Stickstoffatmosphäre angelegt.

Der Reaktorinhalt wird unter Stickstoff filtriert, um den dispergierten Palladium auf Kohle-Katalysator zu entfernen. Der abgetrennte Katalysator wird auf dem Filter mit Toluol gewaschen und ist dann bereit, um in den Hydrierprozess recycliert zu werden, in dem er viele weitere Zyklen bei minimalem Aktivitätsverlust verwendet werden kann.

Die vereinigten alkalischen organischen Lösungen des gewünschten Produkts werden durch Destillation unter Vakuum konzentriert und ergeben als Destillate Toluol-Methanol, Toluol-Diäthylamin und schliesslich Toluol-Wasser. Aus letzterem kann das Wasser entfernt werden. Die gewonnenen Lösungsmittel können in eine andere Hydrierreaktion eingesetzt werden. Der noch heisse Rückstand enthält das Rohprodukt in einer Ausbeute von 80% der Theorie. Das Rohprodukt enthält etwas Amin-Nebenprodukt, das durch Säure-Extraktion entfernt werden kann.

Das Rohprodukt wird gereinigt durch Lösen von 8,0 g Rohprodukt in 11,0 g Toluol. Diese Lösung wird extrahiert mit 8,0 g 70% iger wässriger Schwefelsäure. Die Toluol-Lösung wird dann mit 0,8 g Prolit-Rapid, einem sauren Ton, gerührt und filtriert. Der Ton wird mit 3,0 g Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolfiltrate werden durch Vakuumdestillation konzentriert. Nachdem 9,0 g Toluol abgetrennt sind, werden 6,5 g Isopropanol tropfenweise zu dem Destillationsrückstand gegeben. Die erhaltene Lösung wird auf 0-5°C abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle werden abfiltriert, mit 4,0 g kalten Isopropanol gewaschen und bei 70 - 80°C im Vakuum getrocknet; Ausbeuten an reinem Produkt 7,6 g (75% der Theorie bezogen auf das ursprüngliche Azobenzol-Zwischenprodukt).

Beispiel 2

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäss Beispiel 1 wird ein Wasserstoffdruck von 3,3 - 2 Atmosphären statt 1 Atmosphäre angewandt. Die Reaktionstemperatur wird bei 58 - 60°C anstatt 35°C in der ersten Stufe und 50°C in der zweiten Stufe gehalten. 3% (Gewicht) 5% Palladium auf Aktivkohle-Katalysator werden statt 7,5% (Gewicht) verwendet, bezogen auf das Azobenzol-Zwischenprodukt. Die Reaktionszeit für die gesamte Absorption des Wasserstoffs beträgt 125 Minuten. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast die gleiche, 75% der Theorie.

Ist in Beispiel 2 der Wasserstoffdruck 1 Atmosphäre, so verlängert sich die Reaktionszeit auf 250 Minuten, die Ausbeute an Rohprodukt war aber gleich (75% der Theorie).

Wird in Beispiel 2 die Diäthylamin-Komponente des organischen Lösungsmittelsystems weggelassen, so erfolgt die vollständige Absorption von Wasserstoff in 60 Minuten, aber das gewünschte Produkt wird nicht erhalten. Die Anwesenheit der organischen Base, wie Diäthylamin, ist nötig, um das gewünschte 2-Aryl-2H-benzotriazol bei Reduktion der entsprechenden o-Nitroazobenzole zu ergeben.

Beispiel 3

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Wird in Beispiel 2 der 5% Palladium auf Aktivkohle-Katalysator durch eine äquivalente Menge 5% Platin auf Aktivkohle-Katalysator ersetzt und die Reaktion bei 58 - 78°C durchgeführt, so ist die Reaktionszeit für die vollständige Absorption des Wasserstoffs 50 Minuten, die Ausbeute an rohem gewünschten Produkt 55%.

Platin ist ein geeigneter Katalysator für diese Hydrierung, ist aber weniger selektiv als Palladium und ergibt mehr unerwünschte Nebenprodukte.

Wird in Beispiel 3 das Diäthylamin in dem organischen Lösungsmittelsystem weggelassen, so ist die Wasserstoffabsorption nach 40 Minuten vollständig, aber kein gewünschtes Produkt wurde erhalten. Es ist daher unumgänglich, dass das organische Lösungsmittelsystem eine Base, wie ein organisches Amin enthält, um 2-Aryl-2H-benzotriazole zu bilden.

Beispiel 4

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Wird in Beispiel 2 der 5% Palladium auf Aktivkohle-Katalysator durch eine äquivalente Menge 5% Rhodium auf Aktivkohle-Katalysator ersetzt, wird das gewünschte Rohprodukt erhalten.

Lässt man in Beispiel 4 das Diäthylamin aus dem organischen Lösungsmittelsystem weg, so ist die vollständige Wasserstoffabsorption in 90 Minuten erreicht, aber kein gewünschtes Produkt erhalten.

Wie mit Palladium und Platin-Katalysatoren wurde kein Produkt erhalten mit Rhodium auf Aktivkohle-Katalysator, wenn in dem organischen Lösungsmittelsystem eine Base wie Diäthylamin fehlt.

Beispiel 5

2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amyphenyl)-2H-benzotriazol

Nach dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 wird eine äquivalente Menge 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylozobenzol verwendet anstatt 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol. Das obige Produkt wird in Ausbeuten von 52 - 67% erhalten, bezogen auf das Azobenzol-Zwischenprodukt, das ursprünglich verwendet wurde. Die Reaktion wird in einer 23,3% (Gewicht) Lösung des Azobenzols in Isopropanol mit 1 - 3% (Gewicht) Katalysator und mit 1,1 - 2,0 Mol Diäthylamin pro Mol Azobenzol-Zwischenprodukt durchgeführt.

Der Effekt der Menge an Wasser-mischbarem organischen Amin auf die Ausbeute an 2-Aryl-2H-benzotriazol ist aus Tabelle A zu ersehen. Mindestens 1,1 Mol organisches Amin pro Mol o-Nitroazobenzol sind nötig, um gute Ausbeuten an gewünschtem Produkt zu erzielen. Verwendet man mehr als 1,5 Mol organisches Amin pro Mol o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt, so erhöht das die Ausbeute nicht weiter.

TABELLE A

Effekt der Menge Diäthylamin auf die Ausbeute an 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amyphenyl)-2H-benzotriazol

	Wasserstoff % der Theorie	Äquivalente Amin zu o-Nitroazobenzol	% Ausbeute an 2-Aryl-2H- benzotriazol
60	143	0,1	24,7
65	155	1,1	55,0
	154	1,5	49,5
	156	2,0	50,0

Reaktionsbedingungen:

- 23,3 % (Gewicht) Lösung von entsprechendem o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt in Isopropanol
- Atmosphärendruck
- Temperatur 55 - 60°C
- Katalysator 5% Palladium auf Aktivkohle, verwendet in 3 % (Gewicht) bezogen auf o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt.

In Tabelle B ist der Effekt anderer Variabler auf die Ausbeuten an 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-ämylphenyl)-2H-benzotriazol dargestellt, hergestellt durch reduktive Cyclisation von 23,3%iger (Gewicht) Lösung des entsprechenden o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukts in Isopropanol mit 5 % Palladium-Katalysator auf verschiedenen Trägern, mit verschiedenen Konzentrationen Katalysator und verschiedenen Temperaturen in Gegenwart von 2 Mol Diäthylamin pro o-Nitroazobenzol-Zwischenprodukt, bei Atmosphärendruck.

TABELLE B

Reaktion Temperatur Grad C	% auf Substrat Pd	Gewicht konz. % an Katalysator bezogen auf Azo-Zwischenprodukt	Wasserstoff absorbiert % der Theorie	% Ausbeute 2-Aryl-2H-benzotriazol
60	Kohle	1	152	52
60	Kohle	2	142	62
45	Aluminiumoxid	1	134	67
45	Kohle	1	142	57
45	Asbest	2	83	Beendet bei N-Oxy
45	Kohle	2	134	64

Die Ausbeuten an 2-Aryl-2H-benzotriazol variieren von 52 - 67%. Bei tiefer Temperatur (45°C gegenüber 60°C), höherer Konzentration an Katalysator (2% gegenüber 1%) und Verwendung von Aluminiumoxid statt Kohle als Träger für den Palladium-Katalysator sind die Ergebnisse besonders günstig. Bei allen Ansätzen enthielten die Produkte etwas 2-Amino-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-ämylhydrazobenzol als unerwünschtes Nebenprodukt und die Ausbeuten waren etwas niedriger (52 - 67%) bei diesem speziellen 2-Aryl-2H-benzotriazol verglichen mit den Ausbeuten von 75 - 85% bei 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol.

Beispiel 6

2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäss Beispiel 1 wird eine äquivalente Menge 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-tert-octylazobenzol anstatt 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol verwendet und obiges Produkt erhalten.

Beispiel 7

5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol

Im Beispiel 5 wird 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-ämyl-azobenzol durch eine äquivalente Menge 2-Nitro-5-chlor-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylazobenzol ersetzt, und 5% Palladium auf Aktivkohle-Katalysator wird durch eine äquivalente Menge 5% Rhodium auf Aktivkohle ersetzt, und obiges Produkt erhalten.

Wird 5% Palladium auf Aktivkohle-Katalysator verwen-

det, so ist das erhaltene Produkt die Deschlor-Verbindung 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol.

Beispiel 8

5-Chlor-2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Wird in Beispiel 5 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-ämyl-azobenzol durch eine äquivalente Menge 2-Nitro-5-chlor-2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylazobenzol und der 5% Palladium auf Aktivkohle-Katalysator durch eine gleiche Menge 5% Rhodium auf Aktivkohle-Katalysator ersetzt, erhält man obiges Produkt.

Beispiel 9

2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäss Beispiel 5 wird eine 23% ige (Gewicht) Suspension von 2-Nitro-2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylazobenzol in Isopropanol/Triäthylamin (1/0,18) bei 45°C und 1 Atmosphäre 3 Stunden in Gegenwart von 3% eines 5% Palladium auf Aktivkohle-Katalysators hydriert. Obiges Produkt wird in einer Ausbeute von 77% erhalten.

Beispiel 10

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Gemäss Beispiel 1 wird das organische Lösungsmittel Toluol durch ein Trialkylphosphat ersetzt und obiges Produkt in guter Ausbeute erhalten.

Eine Suspension von 23,3 g 2-Nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzol in 80 g Tributyl-phosphat, 20 g Methanol und 8 g Diäthylamin mit 1,5 g 5% Palladium auf Aktivkohle-Katalysator wird bei 1 Atmosphäre 55 Minuten bei einer maximalen Temperatur von 55°C hydriert. Obiges Produkt mit einem F. 129 - 130°C wird in Ausbeuten von 80% erhalten.

Wird vorstehend das Tri-butyl-phosphat durch die gleiche Menge Triäthyl-phosphat ersetzt und ist kein Methanol vorhanden, wird obiges Produkt (F. 128 - 130°C) in 76% Ausbeute erhalten.

Beispiel 11

2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol

Wird in Beispiel 1 das Toluol, Methanol und Diäthylamin
5 organische Lösungsmittel durch ein vergleichbares Gewicht n-Propylamin ersetzt, wird obiges Produkt erhalten.

Beispiel 12

2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol

10 Wird in Beispiel 5 die Isopropanol und Diäthylamin organische Lösungsmittelmischung durch ein vergleichbares Gewicht Morpholin ersetzt, wird obiges Produkt erhalten.