

CCA-769

542.941.7:547.791.8

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

Katalytische Hydrierung von Stickstoffhaltigen Heterocyclen. III. Hydrierung von Benzotriazolen

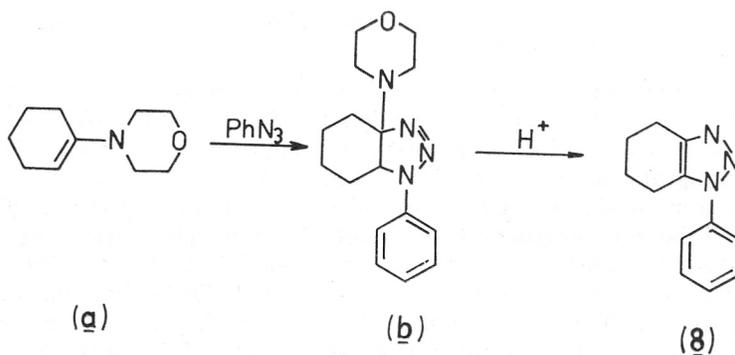
I. Butula*

Forschungslaboratorium der Fa. Rhein-Chemie Rheinau GmbH, Mannheim,
B. R. Deutschland

Eingegangen am 23. October 1972

Benzotriazol sowie verschiedenen Substituierte Benzotriazole der allgemeinen Formel IIa und IIb wurden unter analogen Bedingungen wie beim Hydrieren von Benzimidazolen oder Indazolen zu entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydro-benzotriazolen Ia und Ib hydriert. Mit besten Ergebnissen verläuft die Hydrierung am Palladium-, Rhodium- wie auch an Platin-Katalysatoren in Ggw. von starken Säuren. Nur einige von N-substituierten Benzotriazolen wurden auch in neutralen Lösungsmitteln hydriert.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Hydrierung von Benzoheterocyclen wurde die Hydrierung von Benzotriazolen untersucht. Es war von Interesse, ausgehend von leicht zugänglichen Benzotriazolen die bisher spärlich beschriebenen 4,5,6,7-Tetrahydro-benzotriazole herzustellen. Einige Tetrahydro-benzotriazole wurden schon früher aus Cyclohexan-Derivaten synthetisiert. 1-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzotriazol (8) gewannen Adler und Stein¹ aus Cyclohexanon-anil und Phenylazid, Wittig und Krebs² aus 1,2-Cyclohexandion, Hydrazin und Phenylazid und Fusco, Bianchetti und Pocar³ aus Enamin a und Phenylazid und anschliessender Hydrolyse des 1-Phenyl-7a-morpholino-3,a,4,5,6,7,7a-hexahydro-benzotriazols (b). Ähnlich wurde auch das 4,5,6,7-Tetrahydro-benzotriazol (1) hergestellt.



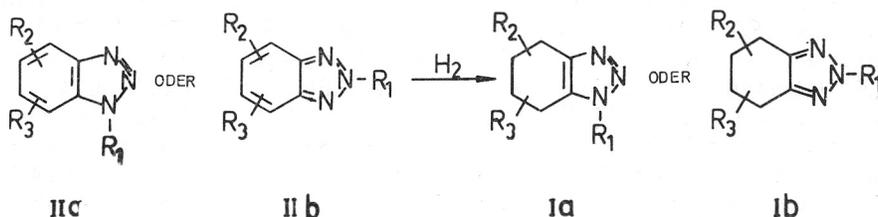
* Neue Anschrift: PLIVA, Chemische und Pharmazeutische Fabrik, 41000 Zagreb, Kroatien, Jugoslawien.

Einige Angaben in der Literatur deuten auf eine Beständigkeit der Benzotriazole gegen Reduktionsmittel hin.

So konnte 1-Hydroxymethyl-benzotriazol durch Wasserstoff in Ggw. von Raney-Nickel oder Pd/Kohle nicht angegriffen werden⁴. Genausowenig konnte 1-Phenyl-benzotriazol mit LiAlH_4 oder mit Raney-Nickel reduziert werden; mit Zinkamalgam wurde aber der Triazolring gespalten unter Bildung von 2-Amino-diphenylamin⁵. Ähnliche reduktive Spaltungen des Benzotriazols unter Bildung von Phenylendiamin-Derivaten wurden von Stetter⁶ und Burton⁷ beschrieben. Durch Einwirkung von Natrium auf Benzotriazol in flüssigem Ammoniak wurde die Bildung einer instabilen Dihydroverbindung beobachtet⁸.

Nach Fries, Güterbock und Kühn⁹ konnte Benzotriazol mit Pd- und Pt-Mohr hydriert werden, Versuchsbedingungen und physikalische Konstanten des Hydrierungsproduktes sind jedoch nicht mitgeteilt. Erst 1971 als die vorliegende Arbeit schon zum Patent angemeldet war¹⁰, erschien die Veröffentlichung von Oelschläger und Bremer¹¹ über die Hydrierung von Benzotriazol, deren Resultate in einigen Gesichtspunkten den unseren gleichen. Nach einem unlängst veröffentlichten Patent¹² wurde Benzotriazol durch Vorhydriern an Raney-Nickel und Hydrieren an Platinmetall-Katalysatoren in das 4,5,6,7-Tetrahydro-benzotriazol übergeführt.

Unter analogen Bedingungen wie beim Hydrieren von Benzimidazolen¹³ und Indazolen¹⁴ wurden auch die Benzotriazole (IIa und IIb) zu entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydro-benzotriazolen (Ia und Ib) hydriert.



Es zeigte sich auch hier, dass die Hydrierung am besten in Ggw. von starken Mineralsäuren verläuft. Man kann an Pd-, Pt- und Rh-Katalysatoren mit Erfolg hydrieren, wenn die richtigen Hydrierungsbedingungen gewählt werden (vgl. Tabellen I bis VI).

Die schwerer hydrierbaren, im Benzolkern des Benzotriazols substituierten Benzotriazole wie z. B. 5-Carboxy (Tabelle II) 5-Methyl- und 5,7-Dimethyl-benzotriazol (Tabelle III) werden in neutralen Lösungsmitteln, aber auch in Eisessig teils sehr langsam und oft unvollkommen hydriert. In Form ihrer Salze mit starken Säuren werden sie jedoch schnell und vollkommen hydriert (Tabelle I, Versuch 7, Tabelle II, Versuche 4—9, Tabelle III, Versuch 2). Hier zeigt sich sehr deutlich, dass die sonst bekannten, für träge Hydrierungen gewählten Bedingungen (Platin und Eisessig) nicht ausreichen, um die Hydrierung mit Erfolg zu Ende zu führen (Tabelle II, Versuch 2). Erst nach Zugabe von starken Säuren verläuft die Hydrierung in guten Ausbeuten (Tabelle II, Versuche 5 und 8). Die Aktivität der Platinmetalle fällt bei der Hydrierung bei Normaldruck in Richtung $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}$, bei höherem Druck und Temperatur in Richtung $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$ ab.

TABELLE I

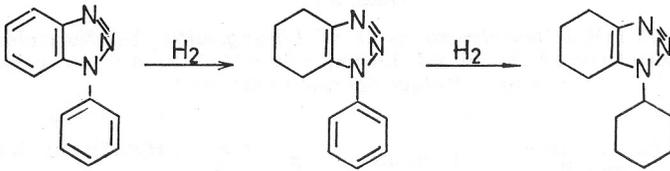
Hydrierung von 10 mMol Benzotriazol in 30 ml Lösungsmittel bei Normaldruck bzw. von 20 mMol Benzotriazol in 50 ml Lösungsmittel bei 60 atü an verschiedenen 5⁰/₀-igen Kohleträgerkatalysatoren*

Versuch Nr.	Benzo-triazol gr.	Katalysator-metall (gr.)	Lösungs-mittel	Temp. °C	Druck atü	Hydrierungsdauer (Std.)	
						1/2	Ende
1	1,2	Pd (0,1)	Aethanol	60	1	5,2	weiter sehr langsam
2	1,2	Pt (0,1)	„	60	1	11,0	nach 30 Std. nicht durchhydriert
3	1,2	Rh (0,1)	„	60	1	keine	Hydrierung
4	1,2	Pd (0,1)	AcOH	60	1	1,6	3,8
5	1,2	Pt (0,1)	„	60	1	4,0	nicht bestimmt
6	1,2	Rh (0,1)	„	60	1	keine	Hydrierung
7	1,2	Pd (0,1)	AcOH + + 1,1 g HClO ₄	60	1	0,25	0,6
8	1,2	Pt (0,1)	„	60	1	1,0	2,2
9	1,2	Rh (0,1)	„	60	1	4,0	9,5
10	2,4	Pd (0,025)	Waser + + 1,0 g H ₂ SO ₄	120	60	0,3	0,7
11	2,4	Pt (0,025)	„	120	60	0,3	0,7
12	2,4	Rh (0,025)	„	120	60	0,25	0,5

* Die Resultate beziehen sich auf die im exp. Teil beschriebene Katalysatoren. Gleichartige Katalysatoren verschiedener Herkunft lieferten oft stark abweichenden Werte.

Leichter werden die N-substituierten Benzotriazole hydriert. Hier gelingt die Hydrierung auch manchmal in neutralen Lösungsmitteln wie Alkohol, Dioxan, Tetrahydrofuran usw. Es zeigt sich jedoch, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit stark ansteigt, wenn starke Säuren zugesetzt werden (Tabelle IV).

Bemerkenswert ist, dass beim Hydrieren von Phenyl-substituierten Benzotriazolen, wie es auch bei analogen Benzimidazolen und Indazolen der Fall ist, der am Heterocyclus ankondensierte Benzolkern zuerst hydriert wird. Dadurch wird unter bestimmter Hydrierungsbedingungen eine selektive Hydrierung ermöglicht. So wird z. B. 1-Phenyl-benzotriazol an Palladium bei Normaldruck, oder sogar an Palladium oder Platin unter hohem Druck, wenn die Hydrierung bei berechneter H₂-Aufnahme abgebrochen wird, in 90⁰/₀-iger Ausbeute zu 1-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzotriazol (8) hydriert. Beim Durchhydrieren an Rh/Kohle erhielt man das Dekahydro-Derivat (9).



Das Beispiel der Hydrierung von 1-(4-Acetaminobenzyl)-benzotriazol zeigt, dass die Hydrierung des Benzolkerns des Benzotriazols schneller verläuft als die Hydrogenolyse der Benzylgruppe.

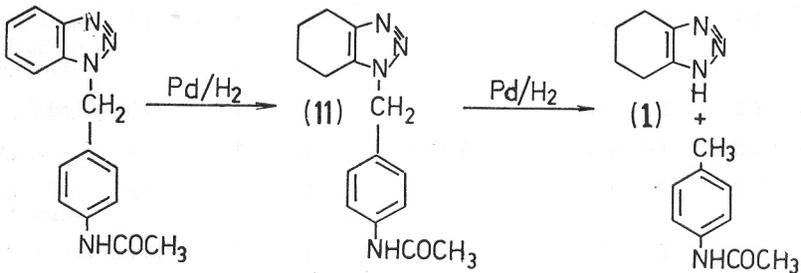


TABELLE II

Hydrierung von 10 mMol 5-Carboxy-Benzotriazol in 30 ml Lösungsmittel bei 1 atü bzw. 15 mMol 5-Carboxy-benzotriazol in 50 ml Lösungsmittel bei 60 atü an verschiedenen 5⁰/₀-igen Kohleträgerkatalysatoren

Versuch Nr.	5-Carboxy-benzotriazol gr.	Katalysatormetall gr.	Lösungsmittel	Temp. °C	Druck atü	Hydrierungszeit (Std.)	
						1/2	Ende
1	1,6	Pd (0,1)	AcOH	60	1	2,5	6,0
2	1,6	Pt (0,1)	„	60	1	keine Hydrierung	
3	1,6	Rh (0,1)	„	60	1	keine Hydrierung	
4	1,6	Pd (0,1)	AcOH + 1,1 g HClO ₄	60	1	1,1	2,5
5	1,6	Pt (0,1)	„	60	1	5,0	nicht bestimmt
6	1,6	Rh (0,1)	„	60	1	4,5	nicht bestimmt
7	2,4	Pd (0,025)	„	120	60	0,3	0,7
8	2,4	Pt (0,025)	„	120	60	0,8	1,7
9	2,4	Rh (0,025)	„	120	60	0,3	0,6

TABELLE III

Die Hydrierung von 20 mMol (2,9 g) 5,7-Dimethyl-benzotriazol an 1,5 g Pd/BaSO₄ in 30 ml Lösungsmittel bei 120 °C und 60 atü

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Hydrierungszeit	
		1/2	Ende
1	Eisessig	5	11,0
2	Eisessig + H ₂ SO ₄	0,8	1,7

TABELLE IV

Hydrierung von 10 mMol 2-Äthyl-benzotriazol in 30 ml Lösungsmittel an 1 g 5⁰/₀-igen Pd/TiO₂ Katalysator bei 60 °C und 1 atü.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Hydrierungszeit	
		1/2	Ende
1	Aethanol	4,0	9,0
2	Eisessig	1,5	3,2
3	Eisessig + 1,1 g HClO ₄	0,15	0,35

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden im Berl-Block bestimmt. Für die Säulenchromatographie diente Kieselgel (0,2—0,5 mm) der Fa. Merck. Die Konstitution der gewonnenen Tetrahydro-benzotriazole wurde durch Analyse (C, H, N-Werte entsprachen der berechneten innerhalb einer Fehlerbreite von $\pm 0,3\%$), Dünnschichtchromatographie, IR- und, falls erforderlich, NMR-Spektropie sichergestellt.

Die 5-prozentigen Palladium Katalysatoren wurden nach Kuhn und Butula¹⁵ hergestellt, die Platin- und Rhodium-Katalysatoren wurden von Fa. Kali-Chemie Engelhard Katalysatoren GmbH, Hannover, bezogen.

10 bis 20 mMol Ausgangsverbindung wurden bei Normaldruck in 20 bis 40 ml Lösungsmittel, bei höheren Drucken 20 bis 100 mMol Substanz in 50 bis 100 ml Lösungsmittel mit 1 bis 2 g 5⁰/₀-igem Palladium- bzw. Rhodium- Träger-Katalysator hydriert. Die Mineralsäure wurde in 10⁰/₀-igen Überschuss, bezogen auf die dem Benzotriazol aquimolare Menge zugesetzt.

Die Angewendete Hydrierungstechnik und die Aufarbeitungsmethoden A—D wurden in eine früheren Arbeit über die Hydrierung von Benzimidazolen beschrieben¹³.

Die Bedingungen und die Resultate sind in der Tabelle V angeführt, nur einige kompliziertere Beispiele werden im Einzelnen beschrieben. Literatur für die bekannten Tetrahydro-benzotriazole ist in letzter Kolonne der Tabelle V aufgeführt. Die Herstellung der schon früher bekannten Ausgangsverbindungen wurde nach Angaben der in Kolonne 3 der Tabelle V zitierten Literaturquellen durchgeführt, die der neuen Verbindungen ist im weiteren Text beschrieben.

Herstellung von Ausgangsverbindungen

1-(4-Acetamino-benzyl)-benzotriazol. — Analog der Herstellung von 1-Benzyl-benzotriazol²¹, wurde aus Benzotriazol und 4-Nitro-benzyl-chlorid das 1-(4-Nitro-benzyl)-benzotriazol mit Schmp. 130—133 °C hergestellt. 4,5 g dieses Produktes wurden in 50 ml Methanol an 2 g feuchten Raney-Nickel bei 100 °C und 50 atü reduziert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Methanol abdestilliert und der Rückstand (Schmp. 126—130 °C) ohne weitere Reinigung durch Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid in das 1-(4-Acetamino-benzyl)-benzotriazol übergeführt. Ausbeute 2,9 g (61%), Schmp. 189—191 °C.

TABELLE V

Die Hydrierung von Benzotriazolen (IIa bzw. IIb)

Ausgangsverbindung (IIa, IIb)			Hydrierungs-	
R ₁	R ₂	R ₃	Me- tho- de	Katalysator (5 ⁰ / ₀ -ig)
H	H	H ¹⁶	A	Pd/BaSO ₄
1-Aethyl-	H	H ¹⁷	B	Pd/TiO ₂
2-Aethyl-	H	H ¹⁷	B	Pt/Kohle
1-Hexadecyl	H	H ¹⁸	A	Pd/Kohle
1-Carboxy- äthyl	H	H ¹⁹	C	Rh/Kohle
1-Methoxy- carbonyläthyl-	H	H	B	Rh/Kohle
1-[Carboxy- propyl-(2)]-	H	H ¹⁹	C	Pt/Kohle
1-Phenyl-	H	H ²⁰	A	Pd/TiO ₂
1-Phenyl-	H	H	A	Rh/Kohle
1-Benzyl-	H	H ²¹	A	Rh/Kohle
1-(4-Acetamino- benzyl)-	H	H	A	Pd/BaSO ₄
H	5-Methyl	H ¹⁶	A	Pd/TiO ₂
H	5-Carboxy	H ²²	D	Pd/Kohle
H	4-Methyl	6-Methyl ²³	A	Pt/BaSO ₄
H	5-Methyl	6-Methyl ²⁴	B	PtO ₂
1-Hexadecyl	5-Methoxy- carbonyl	H	A	Pd/TiO ₂

* Bezieht sich auf die Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation

zu entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazolen (Ia bzw. Ib)

bedingungen		Endprodukt (Ia, Ib)			
Lösungsmittel	Temp. °C Druck atü	Verbindung	Nr.	Ausbeute %	Schmp. (Sdp./ /mmHg*) °C
H ₂ O + H ₂ SO ₄	$\frac{120}{60}$	4.5.6.7-Tetrahydrobenzotriazol ³	1	86	75
AcOH	$\frac{80}{1}$	1-Aethyl-4.5.6.7-Tetrahydrobenzotriazol	2	93	(130/5) flüssig
AcOH	$\frac{60}{1}$	2-Aethyl-4.5.6.7-Tetrahydrobenzotriazol	3	92	(110/5) flüssig
H ₂ O + HCl	$\frac{60}{60}$	1-Hexadecyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	4	89	51
AcOH	$\frac{120}{60}$	1-Carboxyäthyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	5	90	156
AcOH	$\frac{120}{60}$	1-Methoxycarbonyl-äthyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	6	96	(140/1) flüssig
H ₂ O + + H ₂ SO ₄	$\frac{60}{1}$	1-[Carboxy-propyl-(2)]-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	7	88	178
AcOH + + H ₂ SO ₄	$\frac{80}{1}$	1-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol ¹	8	94	119
AcOH + + HClO ₄	$\frac{120}{60}$	1-Cyclohexyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	9	90	103
AcOH	$\frac{120}{60}$	1-Cyclohexylmethyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	10	55	93
AcOH + + H ₂ SO ₄	$\frac{120}{60}$	1-(4-Acetaminobenzyl)-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	11	62	195
AcOH + + HClO ₄	$\frac{120}{60}$	5-Methyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	12	82	57
AcOH + + HClO ₄	$\frac{120}{60}$	5-Carboxy-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	13	85	182
H ₂ O + + H ₂ SO ₄	$\frac{120}{60}$	4,6-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	14	83	82
AcOH	$\frac{120}{60}$	5,6-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	15	93	(110/5) flüssig
AcOH	$\frac{60}{1}$	1-Hexadecyl-5-Methoxycarbonyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzotriazol	16	72	46

1-(2-Methoxycarbonyl-äthyl)-benzotriazol. — 1-(2-Carboxy-äthyl)-benzo-triazol¹⁹ wurde durch Kochen seiner Methanollösung unter Einleiten von HCl-Gas verestert. Nach Abdampfen des Methanols wurde der Rückstand im Chloroform gelöst, die Lösung mit verd. NaOH gewaschen und das Chloroform abdestilliert. Das Rohprodukt wurde aus Äther/Petrol-äther umkrystallisiert, Ausbeute 80%, Schmp. 49—51 °C.

Hydrierungen

Hydrierung von 1-Phenyl-benzotriazol. — a) 3 g (15,4 mMol) Substanz in 50 ml Eisessig wurden an 0,5 g Pd/BaSO₄ (5% Pd) bei 120° und 60 atü hydriert. Nach schneller Aufnahme von 2 Moläquiv. Wasserstoff (ca. 0,5 Std.) wurde die Hydrierung abgebrochen. Der Katalysator wurde abfiltriert und der Eisessig im Vak. abgedampft, mit Xylol nachgedampft und der erhaltene Rückstand aus Benzol/Benzin umkrystallisiert. Ausbeute an 1-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-bebzotriazol (8) 2,9 g (94%) Schmp. 118—119 °C.

Ähnlich gewann man beim Hydrieren an PtO₂ bei 60 atü oder an Pd/BaSO₄ (5% Pd) bei Normaldruck 8 in 90 bzw. 82%-iger Ausbeute.

b) Der Ansatz wurde wie unter a) aber an 1 g Rh/Kohle ausgeführt. Es wurden in 5 Min. 2 Moläquiv. H₂, und dann in den nächsten 50 Min. weitere 3 Moläquiv. H₂ aufgenommen. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzin (Sdp. 60—90°) 1-Cyclohexyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzotriazol (9) in 90%-iger Ausbeute, Schmp. 101—103 °C.

Hydrierung von 1-Benzyl-benzotriazol. — Beim Hydrieren an Pd/BaSO₄ (5% Pd) unter oNrmaldruck und bei 80° wurden 3 Moläquiv. H₂ absorbiert. Man erhielt nur 4,5,6,7-Tetrahydro-benzotriazol (1), da die Benzylgruppe hydrogenolytisch abgespalten wurde. Es wurde dann an Rh/Kohle hydriert (siehe Tab. V): 2,1 g (10 mMol) Substanz an 1 g Katalysator nahmen in 0,8 Std. 2,5 und dann in den nächsten 5 Stdn. noch 2 Moläquiv. H₂ auf. Das Rohprodukt wurde auf einer Kieselgelsäule mittels Chloroform + 3% Methanol chromatographiert. Die ersten Fraktionen gaben 8,7% der unhydrierten Verbindung, dann erhielt man 55% 1-Cyclohexylmethyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzotriazol (10) und zum Schluss 34,4% 1. 10 schmolz nach Umkrystallisieren aus Benzol/Benzin bei 92—93 °C.

Hydrierung von 1-(4-Acetamino-benzyl)-benzotriazol. — Die Hydrierung (siehe Tab. V) wurde nach 3 Stdn. (H₂-Aufnahme ca. 2,5 Moläquiv.) abgebrochen und das erhaltene Rohprodukt chromatographiert. Man eluierte mit Chloroform + 5% Methanol 0,32 g 4-Acetaminotoluol, 1,67 g (62%) 1-(4-Acetamino-benzyl)-4,5,6,7-tetrahydro-benzotriazol (11) und zum Schluss 0,37 g 1. Nach Umkrystallisieren aus Methanol/Äther schmolz 11 bei 193—195 °C.

Wird weiterhydriert, wird sogar bei Normaldruck die 4-Acetamino-phenyl-Gruppe vollkommen hydrogenolytisch und man isoliert nur 4-Acetamino-toluol und 1.

LITERATUR

1. K. Adler und W. Stein, *Ann. Chem.* **501** (1933) 47
2. G. Wittig und W. Krebs, *Chem. Ber.* **94** (1961) 3274
3. R. Fusco, G. Bianchetti und D. Pocar, *Gazz. Chim. Ital.* **91** (1961) 849 und 993
4. N. G. Gaylard, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 285
5. Masao Wakae, Kenzo Konishi, Minoru Furukawa und Eisuke Hamada, *Osaka Turitsu Kogyo Shoreikan Hokoku* **27** (1962) 46; *C. A.* **61** (1964) 3096 b
6. H. Stetter, *Chem. Ber.* **86** (1953) 69
7. D. E. Burton, A. J. Lambie, D. W. L. Lane, G. T. Newbold und A. Percwal, *J. Chem. Soc. (London) Sect. C* **1968** 1268
8. N. O. Cappel und W. C. Fernelius, *J. Org. Chem.* **5** (1940) 40
9. K. Fries, H. Güterbock und H. Kühn, *Ann. Chem.* **511** (1934) 213
10. I. Butula (für Rhein-Chemie Rheinau), *Deutsche Offen.* 1 948 794 mit *Union-spriorität vom* 26. 9. 1969; *cf. C. A.* **75** (1971) P 36052 f
11. A. Oelschläger und U. Bremer, *Arch. Pharm.* **304** (1971) 717
12. Geigy J. R., *A.-G., Fr.* 1577 580; *C. A.* **72** (1970) P 111480 n
13. I. Butula, *Croat. Chem. Acta* **45** (1973) 297.
14. I. Butula, *Croat. Chem. Acta* **45** (1973) 313.

15. R. Kuhn und I. Butula, *Ann. Chem.* **718** (1968) 50
16. A. Ladenburg, *Ber.* **9** (1876) 220
17. F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg und C. Mühlhausen, *Ann. Chem.* **515** (1935) 113
18. Shionagi Drug Manuf. Co., *Jap. pat.* 158,894; cf. *C. A.* **43** (1949) P 7971
19. R. H. Wiley, N. R. Smith, D. M. Johnson und J. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4933
20. M. Schöppf, *Ber.* **23** (1890) 1843
21. F. Krollpfeiffer, H. Pölz und A. Rosenberg, *Ber.* **71** (1938) 596
22. Th. Zincke, *Ann. Chem.* **291** (1896) 336
23. T. G. Heafield und L. Hunter, *J. Chem. Soc. (London)* **1942**, 422
24. F. R. Benson, L. W. Hartzler und W. L. Savell, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4917

IZVOD

Katalitičko hidriranje dušikovih heterocikla. III. Hidriranje benzotriazola

I. Butula

Benzotriazoli opće formule IIa i IIb dadu se katalitičkim hidriranjem na katalizatorima paladija, rodija i platine, pod uvjetima za hidriranje benzimidazola i indazola, prevesti u 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazole Ia i Ib. *N*-supstituirani benzotriazoli mogu se hidrirati i u neutralnim otapalima. Međutim, u kiseloj sredini brzina hidriranja povećava se za nekoliko puta.

ISTRAŽIVAČKI LABORATORIJ
TVORNICA RHEIN-CHEMIE RHEINAU
MANNHEIM, SR NJEMAČKA

Primljeno 23. listopada 1972.