

346819

P.-36.492

Case 65.269

346819

**Memoria descriptiva**



para solicitar      PATENTE DE INVENCION      por 20 años

a nombre de      AMERICAN ANILINE PRODUCTS, INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en      P.O. Box 3063, Paterson, Nueva Jersey,  
Estados Unidos de América

por:      "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO BROMAMINICO"  
(Clase Internacional C07c C09b)

30.10.67

- 1 -



Esta invención se refiere a la preparación de ácido 1-amino-4-bromo-antraquinon-2-sulfónico, conocido comunmente como ácido bromamínico, un intermediario valioso en la fabricación de colorantes de la serie alfa-amino  
5 antraquinona.

El ácido bromamínico ordinariamente se fabrica haciendo reaccionar 1-aminoantraquinona con por lo menos una cantidad estequiométrica de ácido clorosulfónico en presencia de un solvente orgánico inerte. El ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico resultante se suspende en agua y se  
10 trata directamente con bromo para formar ácido bromamínico. Se han encontrado una cantidad de problemas en la reacción de bromación que ha hecho difícil obtener rendimientos comercialmente atractivos de ácido bromamínico. Debe  
15 tenerse cuidado para evitar las condiciones de reacción que causen la desulfonación, y la bromación debe llevarse a cabo de manera que se evite la dibromación del ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico.

Durante muchos años, se creyó que el éxito de la  
20 bromación dependía del tamaño de partícula del ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico. Para alcanzar el tamaño de partícula apropiado, el intermediario ácido sulfónico se trata con sal, añadiendo una solución salina acuosa concentrada, y después que se completa la operación de salado, la  
25 mezcla se agita durante un período grande para mejorar una suspensión para la bromación óptima. El procedimiento de salado se mejora en grado limitado empleando un procedimiento de salado inverso para preparar la suspensión. Aún cuando este método mejorado se use, los rendimientos de  
30 ácido bromamínico son de sólo 85% y el compuesto dibromado



indeseable se forma en una cantidad de alrededor de 4%.

Se ha descubierto un método nuevo que elimina sustancialmente, en forma sorprendente, la formación del compuesto dibromado y proporciona rendimientos de ácido bromamínico mayores de 90%, con base en la 1-aminoantraquinona pura.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo método para fabricar ácido bromamínico de excelente pureza en rendimientos mayores que los obtenibles hasta ahora.

De conformidad con la invención, se hace reaccionar 1-aminoantraquinona con, por lo menos, una cantidad estequiométrica de ácido clorosulfónico en presencia de un solvente orgánico inerte. El ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico resultante se convierte a su sal de metal alcalino mediante reacción con una sal de metal alcalino básico, tal como carbonato de sodio o hidróxido de sodio. La bromación se lleva a cabo en presencia de por lo menos una cantidad estequiométrica, con base en la cantidad de bromuro de hidrógeno formado durante la bromación, de un agente ligador de ácido, que cuando se añade en la cantidad apropiada, proporciona una mezcla de reacción de pH sustancialmente neutro. El ácido bromamínico, en la forma de su sal de metal alcalino, se recupera de la mezcla de reacción en rendimientos que exceden del 90% del teórico, con base en la 1-aminoantraquinona pura.

La sulfonación de 1-aminoantraquinona se lleva a cabo generalmente de acuerdo con las enseñanzas de la patente de los Estados Unidos de América 2.135.346. La 1-aminoantraquinona se suspende en un solvente orgánico inerte



adecuado, de elevado punto de ebullición, y se añade lentamente ácido clorosulfónico bajo agitación. La reacción se completa generalmente durante un período de 6 a 15 horas.

5 Puede usarse cualquier solvente orgánico interte de elevado punto de ebullición para la reacción, aunque se prefiere seleccionar uno que hierva entre 110 y 175°C. Los solventes adecuados incluyen solventes aromáticos tales como monoclorobenceno, tolueno, xileno, orto-dicloro-  
10 benceno, etilbenceno y los solventes alifáticos clorados de elevado punto de ebullició, tales como tetracloroetano.

A temperaturas por debajo de 110°C, la reacción es tardada y a temperaturas por encima sustancialmente de 175°C, hay posibilidad de efecto adverso sobre el producto.  
15 Las temperaturas preferidas son las que varían entre 125 y 160°C. Es importante desde el punto de vista del rendimiento, del intermediario ácido 1-amino-antraquinon-2-sulfónico, conducir la reacción a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, lo que, por supuesto, depende  
20 de la elección del solvente. Al reflujo, el HCl formado durante la reacción se elimina fácilmente, lo que ayuda a llevar la reacción hasta completarse, y evita la presencia de exceso de ácido libre en la mezola de reacción.

Debe usarse por lo menos una cantidad estequiometríca, y de preferencia un ligero exceso de ácido clorosulfónico para garantizar la sulfonación completa. Después que se completa la sulfonación, se deje enfriar la mezcla de reacción. La masa de sulfonación se diluye entonces con una solución con una cantidad sustancial de agua fría, convenientemente una cantidad aproximadamente igual a la can-  
30



tividad de solvente presente.

Una sal de metal alcalino básica, v. gr., carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, se añade a la mezcla de reacción para neutralizar cualquier exceso de ácido clorosulfónico y para formar la sal de metal alcalino del ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico. Debe tenerse el debido cuidado durante la etapa de neutralización, de evitar añadir base en exceso, puesto que la bromación en un medio alcalino dará por resultado la formación de cantidades sustanciales de ácido 1-amino-4-hidroxiantraquinon-2-sulfónico, en lugar del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico deseado. El pH de la mezcla, en este punto, no debe exceder de 8 y de preferencia debe estar en la escala de 6,5 a 7,5.

Después de la neutralización del ácido clorosulfónico en exceso y la formación de la sal de metal alcalino del ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico, se añade un agente ligador de ácido a la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para neutralizar el HBr formado durante la bromación subsecuente. El agente ligador de ácido debe ser uno que, cuando se añade en la cantidad apropiada, proporciona una mezcla de reacción de pH sustancialmente neutra, puesto que, como se anotó antes, es inconveniente bromar en un medio alcalino. Los agentes ligadores de ácido particularmente útiles son los bicarbonatos de metal alcalino, v.gr., bicarbonato de sodio y bicarbonato de potasio, los acetatos de metal alcalino, v.gr., acetato de sodio y acetato de potasio, y los bisulfitos de metal alcalino, v.gr., bisulfito de sodio y bisulfito de potasio.

La bromación se conduce de una manera convencio-



nal, enfriando la mezcla de reacción a una temperatura de 5 - 10°C, e introduciendo bromo bajo la superficie de la mezcla, durante un período de 2 a 5 horas. Después que se completa la adición de bromo, la masa se deja reaccionar 5 durante unas cuantas horas, y se calienta a la temperatura ambiente.

Se añade carbonato de sodio u otra base adecuada para eliminar cualquier ácido libre, y la mezcla se destila con vapor para separar el solvente orgánico. La masa 10 residual se filtra, y se lava la torta con una cantidad apropiada de agua caliente. La torta es primariamente 1-amino-2-bromoantraquinona, que es de pureza suficiente para usarse directamente como intermediario colorante.

El filtrado se clarifica, se lava y se enfría 15 a la temperatura ambiente, después de lo cual, el producto, la sal de metal alcalino del ácido bromoamínico, precipita. El producto se lava con agua helada y se seca de la manera convencional. Es de pureza excelente y se obtiene en rendimientos que promedian 90 -95%, con base en la 20 1-aminoantraquinona pura.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos:

#### Ejemplo 1

A un matraz de 3 litros, de cuatro cuellos, pro- 25 visto con un condensador de reflujo, agitador, termómetro y embudo de goteo, se cargan 960 g. de monoclórobenceno y 96 g de 1-aminoantraquinona. Se calienta la mezcla a 130°C para eliminar el agua residual. Después se enfría



a 30°C y durante un período de  $\frac{1}{2}$  hora se añaden 60 g de ácido clorosulfónico a gotas; después de la adición del ácido clorosulfónico, se calienta la mezcla al reflujo (134-136°) durante un período de 2 horas. Después de poner a reflujo la mezcla durante 12 horas, se deja enfriar a 30°C.

A la masa de sulfonación se añaden 1000 ml de agua helada. Después de agitar durante  $\frac{1}{2}$  hora, se añaden 37 g de carbonato de sodio para neutralizar el ácido clorosulfónico en exceso y para formar la sal de sodio de ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico. La mezcla se deja agitar durante  $\frac{1}{2}$  hora y se añaden 36 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla resultante se enfría a 5°C, mediante dispositivos externos y a 5-10°C, se introducen 70 g de bromo debajo de la superficie de la mezcla durante un período de tres horas. Después de agitar durante tres horas adicionales, se deja calentar la masa durante la noche hasta la temperatura ambiente. Se añaden 33,5 g de carbonato de sodio para neutralizar cualquier ácido presente, y se transfiere la masa a un matraz de destilación con vapor, en donde se elimina el monoclorobenceno. La masa residual se filtra a 95°C y la torta así obtenida se lava con tres porciones de 100 ml de agua hirviente. Se seca la torta para dar 10,5 g de 1-aminobromoantraquinona (contenido de bromo 24,5%) fácilmente comprobable como de pureza suficiente que podría usarse directamente como intermediario químico.

Al filtrado obtenido después de la etapa de bromación, se añaden 10 g de carbón activado y la mezcla se calienta a 90°C. Se añaden 10 g de un auxiliar filtrante y la masa se calienta a 98°C. Las impurezas, junto con el



carbón y el auxiliar filtrante se filtran y se lavan con tres porciones de 100 ml de agua hirviente. El filtrado se deja agitar y se enfría durante la noche. Se filtra después a 23°C y la torta así obtenida se lava con cuatro porciones de 50 ml de agua helada y a continuación se secan a 80°C. Se obtienen así 150,5 g de la sal de sodio del ácido bromamínico (contenido de bromo 18,4%) que representan un rendimiento de alrededor de 93,5% con base en la 1-aminoantraquinona pura.

10

#### Ejemplo II

Mediante el procedimiento anterior, con sustitución de bicarbonato de sodio por el acetato de sodio usado en el Ejemplo 1, se obtienen rendimientos correspondientemente elevados de ácido bromamínico sustancialmente puro.

15

#### Ejemplo III

Mediante el procedimiento del Ejemplo 1, con sustitución del acetato de sodio usado en el Ejemplo 1 por bisulfito de sodio, se obtienen rendimientos correspondientemente elevados de ácido bromamínico sustancialmente puro.

20

#### Ejemplo IV

Se repite sustancialmente el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que la cantidad de ácido clorosulfónico añadido se reduce a 52,5 g, para evitar la presencia de cualquier exceso sustancial de ácido en la mezcla de reacción. Se conduce la sulfonación a una tempera-



tura de 120-125°C y, subsecuentemente a la sulfonación, se omite la etapa de neutralizar el ácido libre y convertir el ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico a su sal de sodio. Se añade acetato de sodio como agente ligador de 5 ácido y se conduce la bromación como se describió en el Ejemplo 1. Al completarse la bromación, se requieren 60 g de carbonato de sodio para neutralizar el ácido libre. Se obtienen así 118,5 g de la sal de sodio de ácido bromamínico (contenido de bromo, 18,4%) y 41 g de 1-aminobromo-10 antraquinona (contenido de bromo, 25,6%).

Se ve así que aunque el agente ligador de ácido elimina sustancialmente la formación de antraquinona dibromada, el rendimiento del ácido bromamínico se reduce notablemente si la bromación no se conduce en un medio de reacción 15 ción sustancialmente neutro. La neutralización, seguida por conversión del ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico a su sal de metal alcalino, proporciona un medio de reacción con un pH que varía entre alrededor de 6,5 y 7,5, eliminando así el peligro de la desulfonación, que puede ocurrir 20 fácilmente a un pH ácido. Se toma cuidado de evitar la adición de base en exceso durante la etapa de neutralización, lo que proporcionaría un medio de bromación que tuviera un pH mayor de 8, lo que a su vez daría por resultado la formación indeseable de cantidades notables de ácido 1-amino-25 no-4-hidroxiantraquinon-2-sulfónico, como subproducto.

346819



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método para la producción de ácido bromamínico en el cual se hace reaccionar 1-aminoantraquinona con por lo menos una cantidad estequiométrica de ácido clorosulfónico en presencia de un solvente orgánico inerte, y el ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico se trata con bromo en presencia de agua para formar ácido bromamínico, caracterizado porque comprende añadir, después de la etapa de sulfonación, pero antes de la bromación, una sal básica de metal alcalino en una cantidad suficiente para neutralizar cualquier ácido en exceso para formar la sal de metal alcalino del ácido 1-amino-antraquinon-2-sulfónico, mientras se mantiene un pH sustancialmente neutro y a continuación, añadir por lo menos una cantidad estequiométrica, con base en la cantidad de HBr formado durante la bromación, de un agente ligador de ácido que, cuando se añade en la cantidad apropiada, proporciona una mezcla de reacción de pH sustancialmente neutro.

2.- Método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el agente ligador de ácido se selecciona del grupo que consiste de bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino y bisulfitos de metal alcalino.

346819



3.- Método de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque el agente ligador de ácido es acetato de sodio.

4.- Método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado adicionalmente porque la masa de sulfonación se neutraliza y el ácido 1-aminoantraquinon-2-sulfónico se convierte a su sal de sodio mediante la adición de carbonato de sodio.

5.- Método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el pH de la mezcla de bromación varía entre 6,5 y 7,5.

6.- Un método para la producción de ácido bromamínico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, NOV. 1967

P.A.

Alfredo de Ezaburo

346819

31.10.67  
JJV