

Case 6073



AM 8/22

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO 4,4'-DIAMINO-1,1'-DIANTRAQUINONIL-3,3'-DISULFONICO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que se llega al 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonileno si se calienta un ácido 1-amino-4-halogenantraquinon-2-sulfónico en medio ácido acuoso con cobre metálico o con compuestos de cobre que actúen

5. disociando halógeno (véase la patente alemana 1 205 215, caso 4530). Este procedimiento proporciona por cierto excelentes rendimientos de diaminoantraquinonileno, pero tiene la desventaja de que por cada gramo/mol de ácido 1-amino-halogenantraquinon-2-sulfónico se necesita a

10. lo menos 1 gramos/átomo de cobre. Estas cantidades re-



lativamente grandes de cobre repercuten desfavorablemente como es natural, en el coste de fabricación del producto final.

Ahora se ha descubierto un procedimiento

5. para preparar 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonileno que consiste en calentar un ácido 1-amino-4-halogenantraquinon-2-sulfónico en medio acuoso con agentes de reducción y en presencia de cantidades catalíticas de cobre o de compuestos de cobre.

10. En calidad de ácido 1-amino-4-halogenantraquinon-2-sulfónico se emplean, por ejemplo:

el ácido 1-amino-4-cloroantraquinon-2-sulfónico,  
el ácido 1-amino-4-bromo-6- o -7-cloroantraquinon-2-sulfónico,

15. el ácido 1-amino-4-bromo-6,7-dicloroantraquinon-2-sulfónico,  
el ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2,6-disulfónico,  
el ácido 1-amino-4-bromo-5-nitroantraquinon-2-sulfónico

20. y en particular

el ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico.

Por cantidades catalíticas de cobre o de compuestos de cobre se entienden cantidades esencialmente menores que las estequiométricas, por ejemplo 1 a 25 gramos/átomo por 100 gramos/mol de ácido 1-amino-4-halo-

- 25.



genantraquinon-2-sulfónico. Las cantidades mayores de catalizador no aportan ninguna ventaja.

En concepto de catalizadores pueden introducirse tanto el cobre metálico en forma de polvo como compuestos de cobre I o de cobre II. A título de compuestos de cobre apropiados cabe señalar:

5. el óxido de cobre I,  
el óxido de cobre II,  
el cloruro y respectivamente el bromuro de cobre I y de cobre II,
10. el sulfato, el nitrato y el acetato de cobre II y las sales complejas de cobre-potasio-tartrato sódico.

- En calidad de agentes de reducción cabe señalar, por ejemplo, los orgánicos, como:

15. la pirocatequina,  
la hidroquinona,  
la toluquinona,  
el pirogalol,
20. la floroglucina,  
el ácido gálico,  
el ácido 1,4-naftohidroquinon-2-sulfónico,  
la p-hidroxifenilglicina y  
la fenidona;
25. o los inorgánicos como:



la hidracina,  
el borohidruro sódico,  
el sulfato de hierro II o  
el sulfoxilato de formaldehído.



5. El agente de reducción, para mayor ventaja, no se añade a la mezcla reaccional de una sola vez, sino en porciones, a tenor de la conversión realizada. La reacción se efectúa por calentamiento en medio acuoso a temperaturas entre 50 y 100°. El pH se ajusta durante la reacción a un índice óptimo situado entre 3 y 9, por adición de materias de acción básica. El índice óptimo depende de la naturaleza del catalizador elegido; por ejemplo, si se emplea polvo de cobre, se halla entre 5 y 7,5.
- 10.

En ciertas circunstancias se recomienda efectuar la reacción bajo gas inerte.

15.

El ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico, que se origina con muy buen rendimiento, se hace precipitar convenientemente de la solución reaccional por adición de una sal alcalina, como por ejemplo el cloruro sódico o el sulfato sódico. Si es preciso, el producto de la reacción puede purificarse todavía mediante nueva disolución en agua caliente, empleo de los agentes usuales de ayuda a la filtración, como carbón activo y Kieselgur, y nueva precipitación con sales alcalinas.

20.

25.

Los ácidos 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-



-3,3'-disulfónicos obtenibles según este procedimiento, pueden desulfonarse por métodos conocidos, para convertirlos en los correspondientes 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilenos.

5. EJEMPLO 1

Se calientan a 75° C, con agitación, 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromo-antraquinon-2-sulfónico, 1 parte de cobre en polvo y 500 partes de agua. Se ajusta por adición de ácido sulfúrico un pH de 3,2, se prosigue la agitación de la suspensión a 75°C durante 10 minutos más y al mismo tiempo se expulsa por medio de nitrógeno el aire que se halla en el matraz. Manteniendo igual la temperatura, se efectúa luego una primera adición de 0,5 partes de hidroquinona. Se lleva después el pH a 7 por adición de solución 2-n de hidróxido sódico y durante toda la reacción se le mantiene entre 6,5 y 7 mediante otras adiciones de hidróxido sódico. A intervalos de 15 minutos, se añaden 0,5 partes cada vez de hidroquinona. Después de añadir en total 6 partes de hidroquinona, se agita la mezcla durante 15 minutos más y se precipita el producto resultante por adición de 3 % de sulfato sódico anhidro, respecto al peso de la solución. Se filtra a 30° y se lava con solución de sulfato sódico al 2%. Se purifica el producto por disolución



en agua a 90°, tratamiento con carbón activo y nueva precipitación por salificación con 2 % de sulfato sódico anhidro, respecto al peso de la solución, de la solución filtrada en caliente. Después de filtrar la suspensión enfriada hasta 25°, lavarla con solución al 2 % de sulfato sódico y secarla a 120°, se obtienen 26,7 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico, lo que corresponde a un rendimiento del 82,5 % de la teoría.

10. EJEMPLO 2

Se calientan a 75°, con agitación, 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico, 2 partes de nitrato de cobre cristalizado y 500 partes de agua. Se ajusta un pH de 7,5 a 8 por adición de solución 2-n de hidróxido sódico y se expulsa por medio de nitrógeno al aire que se halla en el matraz. A intervalos de 15 minutos se añaden cada vez 0,5 partes de hidroquinona y, mediante la adición continuada de más solución de hidróxido sódico, se mantiene el pH de 7,5 a 8. Después de añadir en total 5,5 partes de hidroquinona, se agita durante 30 minutos todavía y se procede a la elaboración final de la mezcla de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se obtienen 25 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico,



lo que corresponde a un rendimiento del 76 % de la teoría.

### EJEMPLO 3

Se suspende con agitación 1 parte de bromuro de cobre I en 50 partes de agua a 70° y, por adición de solución de hidróxido sódico, se precipita el óxido de cobre I. Al cabo de 5 minutos, se deja sedimentar el precipitado y, después de la decantación, se le lava por dos veces con agua. Se agitan el óxido de cobre I obtenido, 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico y 500 partes de agua, bajo atmósfera de nitrógeno y a 75°, y después de añadir 0,5 partes de hidroquinona se ajusta, por adición de solución 2-n de hidróxido sódico, un pH situado entre 5 y 5,5, que se mantiene durante toda la reacción. A intervalos de 10 minutos se van añadiendo 0,5 partes cada vez de hidroquinona. Después de añadir en total 7,5 partes de hidroquinona, se prosigue la agitación a 75° durante una hora todavía.

Con la elaboración final según el Ejemplo 1 se obtienen 25,3 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico, lo que corresponde a un rendimiento del 78 % de la teoría.



EJEMPLO 4

- Se agitan a 75°, bajo atmósfera de nitrógeno, 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico, 0,7 partes de bromuro de cobre I y 500 partes de agua. Después de ajustar un pH de 9 por medio de solución 2-n de hidróxido sódico, se añaden 0,5 partes de hidroquinona. A intervalos de 10 minutos se van añadiendo cada vez otras 0,5 partes de hidroquinona y se mantiene el pH entre 7,5 y 8 añadiendo solución 2-n de hidróxido sódico. Después de añadir en total 8,5 partes de hidroquinona, se prosigue la agitación a 75° durante una hora todavía. La elaboración final según el Ejemplo 1 da 21,4 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico, lo que corresponde a un rendimiento del 66% de la teoría.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 5

- Se agitan a 75°, bajo atmósfera de nitrógeno, 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico, 0,7 partes de bromuro de cobre I y 500 partes de agua. Añadiendo solución 2-n de hidróxido sódico, se ajusta un pH de 8,5 a 9 y, después de una primera adición de 1 parte de pirocatequina, se mantiene el pH durante toda la reacción entre 7,5 y 8,2 por medio
- 20.



- de la adición de 2-n de hidróxido sódico. A intervalos de 10 minutos se añade 1 parte cada vez de pirocatequina. Después de la quinta y la octava adiciones de pirocatequina, se añaden otras 0,15 partes cada vez de bromuro de cobre I.
5. En total se añaden 10 partes de pirocatequina. A continuación se agita la mezcla a 75° durante una hora todavía. y por último se la elabora conforme al Ejemplo 1. Se obtienen así 20,6 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico, lo que corresponde a un rendimiento del 63 % de la teoría.
- 10.

#### EJEMPLO 6

- Se agitan a 75°, bajo atmósfera de nitrógeno, 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico, 0,2 partes de bromuro de cobre I y 500 partes de agua. Se ajusta el pH a 7,5-8 por adición de solución 2-n de hidróxido sódico y se mantiene este pH durante toda la reacción. Después de añadir una primera porción de 0,8 partes de pirogalol, se agregan a intervalos de una hora otras 0,8 partes de pirogalol. Simultáneamente con las adiciones tercera y cuarta de pirogalol se añaden 0,2 partes cada vez de bromuro de cobre I.
- 15.
- 20.

Después de agregar en total 4,8 partes de pirogalol, se agita la mezcla a 75° durante 2 horas to-



davía, y por último se separa y purifica de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 el ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico originado.

EJEMPLO 7

5. Se agitan a 75°, bajo atmósfera de nitrógeno, 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico, 1 parte de cobre en polvo y 500 partes de agua. Se ajusta un pH de 3,0 por adición de ácido sulfúrico y al cabo de 20 minutos se efectúa una primera adición de 0,5 partes de hidroquinona. Añadiendo Amberlite IR-45, que es una resina cambiadora de iones de acción débilmente básica, se lleva el pH en la primera media hora a 3,1 y luego a 3,6-4,0.

15. Después de la primera adición de hidroquinona se añaden a intervalos de 10 minutos otras 0,5 partes cada vez de hidroquinona. Cuando se han añadido en total 6,5 partes de hidroquinona, se prosigue la agitación de la mezcla a 75° durante 2 horas, se separa por filtración la resina cambiadora de iones y se aparta y purifica conforme al Ejemplo 1 la sal disódica, contenida en el filtrado, del ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico. Se obtienen 19 partes de producto, lo que corresponde a un rendimiento del 58 % de la teoría.



EJEMPLO 8

Se disuelven con agitación a 80° en 500 partes de agua 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico. Se añaden a la solución 2 partes de sulfato de cobre y 1 parte de hidroquinona. Mediante instilación de trietilamina, se ajusta el pH de la mezcla reaccional a un índice entre 5,5 y 6.

A intervalos de 10 minutos, se añaden

10. 9 porciones de 0,5 partes de hidroquinona cada una. Durante este tiempo la temperatura es de 80° y por medio de la adición de trietilamina se mantiene el pH entre 5,5 y 6. Con este pH, se prosigue la agitación a 80° durante una hora y luego se añaden a la mezcla reaccional 20 partes de
15. sulfato sódico y 30 partes de ácido sulfúrico al 10 %. Se filtra en frío y se lava el residuo con solución al 2 % de sulfato sódico. A 85°, se disuelve en 500 partes de agua el ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico bruto y se clarifica por filtración. Se trata la
20. solución con 12 partes de sulfato sódico y se la filtra por succión en frío. Luego se aclara el producto lavándolo con solución al 2 % de sulfato sódico y se le seca. El rendimiento es del 70 % de la teoría.



EJEMPLO 9

- En una solución de 40,4 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico en 500 partes de agua, se introduce a 80° 1 parte de polvo de cobre. Se ajusta un pH de 3 por adición de ácido sulfúrico al 10 % y se deja en agitación a 80° durante 10 minutos. Luego se trata la mezcla reaccional con piridina y se ajusta un pH de 5. En el curso de 90 minutos, se añaden en porciones 5,5 partes de hidroquinona y, después de la última adición de hidroquinona, se deja proseguir la agitación a 80° por 60 minutos. Durante toda la reacción, se mantiene constante el pH de 5 por instilación de piridina. Una vez añadidas 12 partes de sulfato sódico y 30 partes de ácido sulfúrico al 10 %, se deja enfriar, se filtra por succión y se lava el residuo con solución al 2 % de sulfato sódico hasta que las lavazas salen de color rojo claro. Se disuelve el producto bruto en 500 partes de agua caliente y se filtra. Luego se trata el filtrado con 15 partes del sulfato sódico, se deja enfriar, se separa por succión el ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico y se le seca.



## REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 17709/66 del 12 de Diciembre de 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación de ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico, caracterizado por calentarse un ácido 1-amino-4-halogenantraquinon-2-sulfónico en medio acuoso con un agente de reducción y en presencia de cantidades catalíticas de cobre o de compuestos de cobre.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse como catalizador polvo de cobre.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse como catalizador un compuesto de cobre,

= 14 =



5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado por emplearse por 1 gramo/mol de ácido 1-amino-4-halogenantraquinon-2-sulfónico a lo menos 0,01 gramo/átomo de cobre o una cantidad equivalente de compuestos de cobre.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse como agente de reducción polihidroxibenceno.

10. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse como agente de reducción la hidroquinona.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por calentarse a temperatura entre 50 y 100°:

15. 9. Procedimiento para la preparación de ácido 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonil-3,3'-disulfónico.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de Diciembre de 1967.  
p.a.

**JAIME ISERS**

Firmado: JOSE RODRIGUEZ