

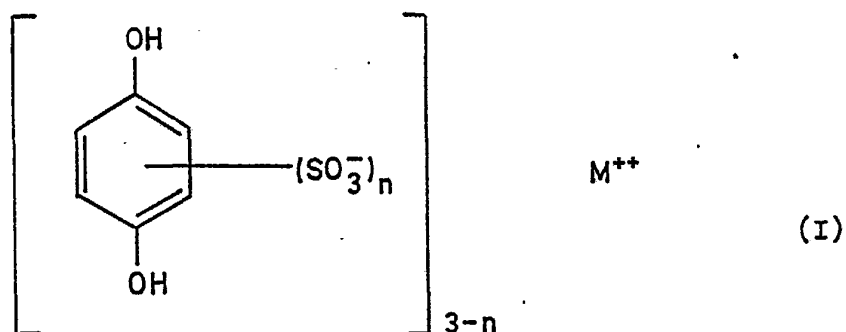


457189 (10) A1  
FECHA DE PRESENTACION  
25 marzo 1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 14113	11 mayo 1976	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F A61K	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ACIDOS 2,5-DIHIIDROXIBENCENOSULFONICOS".		
71 SOLICITANTE (S)		
INVESTIGACION, PROCEDIMIENTOS Y MARCAS, S. A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Barcelona, Avenida Virgen de Montserrat, 217		
72 INVENTOR (ES)		
Don José ESTEVE SOLER		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don Ignacio PONTI GRAU		

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nuevos derivados de ácidos 2,5-dihidroxibencenosulfónicos que responden a la fórmula general:



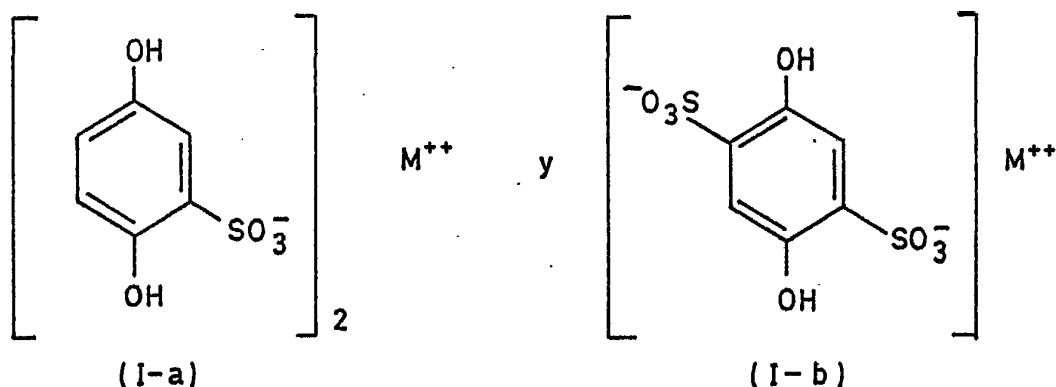
en la que:

- 5  $\text{M}^{++}$  representa el catión bivalente de un metal de transición, n es igual a 1 ó 2, con la condición de que, cuando  $n = 2$ , los dos radicales  $-\text{SO}_3^-$  se sitúan en posición para uno con respecto al otro.

10 Estos nuevos derivados se presentan generalmente en forma de sales hidratadas, particularmente con dos moléculas de agua de cristalización.

Los compuestos preferidos de la invención son los de fórmula general I en la cual el metal de transición M es el hierro, el cobre, el cinc o el cadmio.

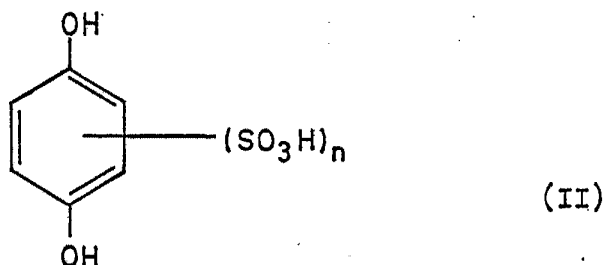
- 15 Estos compuestos citados en la presente invención responden por lo tanto a las fórmulas generales I-a y I-b siguientes:



Las sales de ácidos 2,5-dihidroxibencenosulfónicos según la presente invención están dotadas de excelentes propiedades antioxidantes y se han mostrado muy interesantes en el tratamiento de las afecciones del cuero cabelludo y particularmente en los tratamientos anticasca.

El procedimiento de preparación según la invención se caracteriza porque:

a) Se neutraliza un ácido bencenosulfónico de fórmula general II



en la cual  $n = 1$  ó  $2$ , y, cuando  $n = 2$ , las dos radicales  $-\text{SO}_3\text{H}$  se sitúan en posición para uno con respecto al otro, con una sal o un hidróxido bivalentes de un metal de transición  $M$ , o

b) se efectúa una reacción de doble descomposición entre una primera sal de un metal de transición  $M$  y una segunda sal del ácido bencenosulfónico de fórmula II de

un metal diferente.

La preparación de los compuestos de la invención se ilustra con los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

5 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfonato de cadmio

Se disuelven, en 200 ml de agua destilada, 27 g (0,1 mol) de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfónico recristalizado en etanol. Se añaden 19 g (0,11 mol) de carbonato de cadmio y se agita a temperatura ambiente durante unas 5 horas. Se filtra el ligero exceso de carbonato de cadmio, se evapora a sequedad y se seca durante 8 horas en estufa, a una temperatura de unos 80°C.

Se obtienen así 40,5 g de un producto blanco-gris, soluble en agua, que es el 2,5-dihidroxi-1,4-disulfonato de cadmio, con 2 moléculas de agua de cristalización.

El espectro infrarrojo registrado en pastilla de KBr da unos máximos a las frecuencias siguientes: 3500, 3220, 1620, 1510, 1420, 1195, 1110, 1025, 895, 885, 820 y 650  $\text{cm}^{-1}$ .

20 EJEMPLO 2

2,5-dihidroxibencenosulfonato de cadmio

Se disuelven, en 250 ml de agua destilada, 38,0 g (0,2 mol) de ácido 2,5-dihidroxibencenosulfónico recristalizado en etanol. Se añaden 19 g (0,11 mol) de carbonato de cadmio y se agita a temperatura ambiente durante unas 3 horas. Se filtra el exceso de carbonato de cadmio, se evapora a sequedad y se seca durante 8 horas en la estufa a una temperatura de unos 80°C.

Se obtienen así 51 g de un producto blanco-rosa, soluble en agua, que es el 2,5-dihidroxibencenosulfonato de cadmio con dos moléculas de agua de cristalización.

El espectro infrarrojo registrado en pastilla de KBr da unos máximos a las frecuencias siguientes: 3310, 1630, 1520, 1450, 1380, 1190, 1085, 1025, 940, 865, 825, 790, 760 y 715  $\text{cm}^{-1}$ .

#### EJEMPLO 3

##### 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfonato de cinc

Se disuelven, en 200 ml de agua destilada, 27 g (0,1 mol) de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfónico recristalizado en etanol. Se añade 14 g (0,11 mol) de carbonato de cinc ( $\text{ZnCO}_3$ ) y se agita a temperatura ambiente durante unas 5 horas. Se filtra el exceso de carbonato de cinc, se evapora a sequedad y se seca durante 8 horas en estufa a una temperatura de unos 80°C.

Se obtienen así 35,5 g de un producto blanco, soluble en agua, que es el 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfonato de cinc, con 2 moléculas de agua de cristalización.

El espectro infrarrojo registrado en pastilla de KBr da unos máximos a las frecuencias siguientes: 3470, 3220, 1620, 1510, 1420, 1195, 1110, 1025, 895, 885, 820 y 655  $\text{cm}^{-1}$ .

#### EJEMPLO 4

##### 2,5-dihidroxibencenosulfonato de cinc

Se disuelven, en 250 ml de agua destilada, 38,0 g (0,2 mol) de ácido 2,5-dihidroxibencenosulfónico recristalizado en etanol. Se añaden 14 g (0,11 mol) de carbonato de

cinc ( $\text{ZnCO}_3$ ) y se agita a temperatura ambiente durante unas 4 horas. Se filtra el exceso de carbonato de cinc, se evapora a sequedad y se seca durante 8 horas en la estufa a una temperatura de unos  $85^\circ\text{C}$ .

5                    se obtienen así 44,5 g de un producto amarillento, soluble en agua, que es el 2,5-dihidroxibencenosulfonato de cinc con 2 moléculas de agua de cristalización.

El espectro infrarrojo registrado en pastilla de KBr da unos máximos a las frecuencias siguientes: 3320, 1620,  
10 1520, 1450, 1375, 1190, 1085, 1025, 940, 860, 825, 790, 760 y  $715\text{ cm}^{-1}$ .

#### EJEMPLO 5

#### 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfonato de cobre

se disuelven, en 50 ml de agua destilada, 5,4 g  
15 (0,02 mol) de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfónico recristalizado en etanol. Se añaden 2,43 g (0,011 mol) de carbonato básico de cobre y se agita a temperatura ambiente durante unas 7 horas. Se filtra el ligero exceso de carbonato básico de cobre, se evapora a sequedad y se seca duran-  
20 te 8 horas en estufa a una temperatura de unos  $80^\circ\text{C}$ .

se obtienen 6,9 g de un producto amarronado, soluble en agua, que es el 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfonato de cobre con 2 moléculas de agua de cristalización.

El espectro infrarrojo registrado en pastilla de  
25 KBr da unos máximos a las frecuencias siguientes: 3210, 1430, 1200, 1110, 1025, 890, 875; 820 y  $660\text{ cm}^{-1}$ .

EJEMPLO 62,5-dihidrobencenosulfonato de cobre

Se disuelven, en 60 ml de agua destilada, 7,6 g (0,04 mol) de ácido 2,5-dihidroxibencenosulfónico recristalizado en etanol. Se añaden 2,43 g (0,011 mol) de carbonato básico de cobre y se agita a temperatura ambiente durante unas 7 horas. Se filtra el ligero exceso de carbonato básico de cobre, se evapora a sequedad y se seca durante 8 horas en estufa a una temperatura de unos 80°C.

Se obtienen 9,5 g de un producto amarronado, soluble en agua, que es el 2,5-dihidroxibencenosulfonato de cobre con 2 moléculas de agua de cristalización.

El espectro infrarrojo registrado en pastilla de KBr da unos máximos a las frecuencias siguientes: 3310, 1520, 1450, 1380, 1180, 1085, 1025, 940, 865, 825, 795 y 715  $\text{cm}^{-1}$ .

EJEMPLO 72,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfonato de hierro

Se disuelven, en 30 ml de agua destilada, 3,2 g (0,01 mol) de 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfonato de calcio. Se añaden 3,0 g (0,011 mol) de sulfato ferroso hidratado y se agita a temperatura ambiente durante unas 3 horas. Se filtra el sulfato cálcico formado, se evapora a sequedad y se seca durante 8 horas en estufa a una temperatura de unos 80°C.

Se obtienen 3,4 g de un producto gris-azul, soluble en agua, que es el 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfonato de hierro con 2 moléculas de agua de cristalización.

El espectro infrarrojo registrado en pastilla de

KBr da unos máximos a las frecuencias siguientes: 3400, 1625, 1420, 1200, 1110, 1025, 890, 820 y  $655 \text{ cm}^{-1}$ .

EJEMPLO 8

2,5-dihidroxibencenosulfonato de hierro

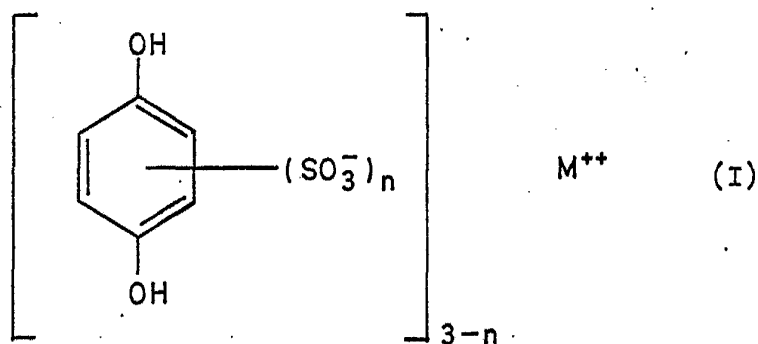
5                    se disuelven, en 70 ml de agua destilada, 8,36 g (0,02 mol) de 2,5-dihidroxibencenosulfonato de calcio. Se añaden 6,1 g (0,022 mol) de sulfato ferroso hidratado y se agita a temperatura ambiente durante unas 4 horas. Se filtra el sulfato de calcio formado, se evapora a sequedad y  
10 se seca durante 8 horas en estufa a una temperatura de unos  $85^{\circ}\text{C}$ .

                  se obtienen 9,1 g de un producto gris, soluble en agua, que es el 2,5-dihidroxibencenosulfonato de hierro con 2 moléculas de agua de cristalización.

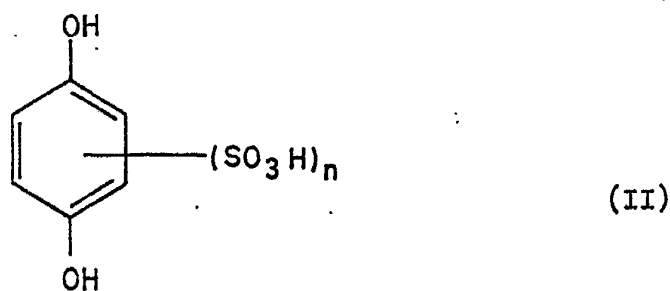
15                    El espectro infrarrojo registrado en pastilla de KBr da unos máximos a las frecuencias siguientes: 3480, 1625, 1510, 1335, 1190, 1085, 1030, 885, 820 y  $790 \text{ cm}^{-1}$ .

## R E I V I N D I C A C I O N E S

1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácidos 2,5-dihidroxibencenosulfónicos de fórmula general I;



en la que  $\text{M}^{++}$  representa el catión bivalente de un metal de  
 5 transición,  $n$  es igual a 1 ó 2 con la condición de que,  
 cuando  $n = 2$ , los dos radicales  $-\text{SO}_3^-$  se sitúan en posición  
 para, uno con respecto al otro; así como las sales hidratadas,  
 particularmente las sales que contienen dos moléculas  
 de agua de cristalización, que se caracteriza por el hecho  
 10 de que se hace reaccionar un ácido bencenosulfónico de  
 fórmula general II:



en la que  $n = 1$  ó  $2$ , y, cuando  $n = 2$ , los dos radicales  $-SO_3H$  se sitúan en posición para uno con respecto al otro, con una sal o un hidróxido bivalentes de un metal de transición M.

5                    2. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácidos 2,5-dihidroxibencenosulfónicos, según la reivindicación anterior, que se caracteriza por el hecho de efectuar una reacción de doble descomposición entre una primera sal de un metal de transición M y una segunda sal  
10 del ácido bencenosulfónico de fórmula II de un metal diferente.

                  3. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácidos 2,5-dihidroxibencenosulfónicos, según las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por el hecho  
15 de que como ácidos de fórmula II se utilizan ventajosamente el ácido 2,5-dihidroxibencenosulfónico o el 2,5-dihidroxibenceno-1,4-disulfónico.

                  4. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácidos 2,5-dihidroxibencenosulfónicos, según  
20 las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por el hecho de que el metal de transición es el hierro, el cobre, el cinc o el cadmio.

                  5. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácidos 2,5-dihidroxibencenosulfónicos.

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva y resumido en las reivindicaciones contenidas al final de la misma, establecidas de acuerdo con el artículo 100 del vigente Estatuto sobre Pro-

piedad Industrial y que comprenden en conjunto once hojas foliadas, escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 25 de marzo de 1977

INVESTIGACIÓN, PROCEDIMIENTOS Y  
MARCAS, S. A.

P.a.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the bottom.