

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 647**

51 Int. Cl.:

**C07C 303/06** (2006.01)

**C07C 309/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2003 E 03019620 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1400507**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácido 3,4-diaminobenceno-sulfónico aislado**

30 Prioridad:

**17.09.2002 DE 10243028**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.03.2013**

73 Titular/es:

**SYMRISE AG (100.0%)  
MUHLENFELDSTRASSE 1  
37603 HOLZMINDEN, DE**

72 Inventor/es:

**RAUCHSCHWALBE, GÜNTER, DR.;  
EMDE, HERBERT, DR. y  
KISSENER, WOLFRAM, DR.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 398 647 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácido 3,4-diaminobenceno-sulfónico aislado

Es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de ácido 3,4-diaminobencenosulfónico mediante sulfonación de 1,2-diaminobenceno con ácido sulfúrico que no contiene  $\text{SO}_3$  o sólo hasta 1,0 mol de  $\text{SO}_3$  por mol.

5 El objetivo del procedimiento según la invención es un sencillo procedimiento para la preparación de ácido 3,4-diaminobenceno-sulfónico (también llamado "ácido ortámico").

10 Este compuesto es un producto intermedio para la preparación de colorantes, productos fitosanitarios, productos farmacéuticos, así como de productos cosméticos, especialmente de absorbentes de UV en agentes fotoprotectores como ácido 2-fenilbencimidazol-monosulfónico. Especialmente para el último fin de uso mencionado se necesita producto especialmente puro ya que los productos finales serán blancos puros.

El ácido 3,4-diaminobencenosulfónico puede obtenerse según hallazgos anteriores mediante reacción de sal de HCl de 1,2-diaminobenceno con un gran exceso (aproximadamente 11 mol/mol) de ácido sulfúrico que contiene  $\text{SO}_3$  (véase J. Post, Liebigs Ann. Chemie 205, (1880), pág. 100).

15 No obstante, el uso de la sal de HCl conduce al desprendimiento de cantidades considerables de gas HCl, que tiene acción corrosiva, requiere el uso de aparatos cerrados de materiales caros e impediría volver a usar el ácido sulfúrico.

Sin embargo, hasta la fecha no se ha logrado conseguir como producto aislado a partir de una sulfonación de 1,2-diaminobenceno libre con ácido sulfúrico en exceso.

20 Según el estado de la técnica, para esto debe precipitarse el exceso completo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con  $\text{BaCl}_2$  y evaporarse las aguas madres restantes. El producto así obtenido cristaliza malamente y debe purificarse de nuevo costosamente.

Para el aislamiento, ácidos sulfónicos aromáticos se convierten frecuentemente en sales de Na que luego son con frecuencia más difícilmente solubles que el ácido sulfónico puro, pero esto no se conoce en el ejemplo del ácido ortámico.

25 Otra ruta posible parra la síntesis de ácido ortámico es la reducción de ácido de 2-nitro-anilin-4-sulfónico o ácido dinitroazobencenosulfónico con estaño/HCl (Zincke y Kuchenbecker, Ann. 330, (1904), pág. 23); pero estos productos de partida no son baratos y deben sintetizarse mediante varias etapas.

30 A este respecto, el ácido ortámico se obtiene como sal de HCl que es "muy descomponible" (Nietzki, Lerch; Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 21, 3220 (1888)). Según la experiencia, el ácido ortámico se obtiene de esta forma en forma coloreada oscura impura, de manera que se necesita una purificación mediante recristalización (en el lugar citado). El HCl es muy corrosivo; por tanto, no se prefiere la manipulación de sales de HCl descomponibles ácidas a escala industrial.

Por el contrario, la síntesis mediante sulfonación de 1,2-diaminobenceno sería ventajosa, ya que el 1,2-diaminobenceno puede obtenerse en cantidades considerables.

35 Según la experiencia se desea aislar productos intermedios que se obtengan en la forma más pura posible y se traten posteriormente.

Además, no siempre es posible tratar posteriormente disoluciones de reacción brutas sin aislamiento intermedio que, como en este caso, todavía pueden contener (aparte de productos de partida y productos secundarios), grandes cantidades de ácido sulfúrico.

40 Esto conduce frecuentemente a la formación de productos contaminados y/o a malos rendimientos en la etapa posterior.

Esto es, por ejemplo, el caso en el ejemplo del documento EP-A 4203072; en este caso, una mezcla de 1,2-diaminobenceno, ácido benzoico y ácido sulfúrico del 96 % se mezcla y se calienta hasta 200 °C. A este respecto se obtiene el producto secundario ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico con un rendimiento del 49 % del teórico.

45 En otra realización se trabaja en ácido sulfúrico del 86 % a 178 °C y el producto se aísla con un rendimiento del 60 %.

50 No se han descrito las etapas de reacción individuales y, por tanto, no están claras. No se ha descrito la formación o incluso el aislamiento de ácido ortámico de esta forma; el procedimiento, que trabaja con ácido sulfúrico acuoso y especialmente alta temperatura, no sugiere por tanto el procedimiento según la invención; el aumento del rendimiento con contenido de agua creciente del ácido sulfúrico en los ejemplos descritos enseña verdaderamente en contra del uso de ácido sulfúrico del 100 % o que contiene  $\text{SO}_3$ .

Esto es igualmente válido para los ejemplos de los documentos EP-A 1167358 y EP-A 1167359 que muestran que en la reacción de ácido benzoico, 1,2-diaminobenceno y ácido sulfúrico en presencia de cantidades considerables de  $\text{SO}_3$  a una temperatura de procedimiento de aproximadamente 120 °C se obtienen cantidades considerables de los ácidos disulfónicos de 2-fenilbencimidazol o incluso exclusivamente.

5 Actualmente también se desea urgentemente por motivos tanto económicos como ecológicos un aislamiento intermedio del ácido ortámico que se obtuvo mediante sulfonación:

Como la sulfonación se realiza en un exceso de ácido sulfúrico (véase J.Post, en el lugar citado), se forma ácido sulfúrico contaminado que se desea volver a usar. Actualmente, el ácido sulfúrico usado es o bien concentrado según el estado de la técnica con oxidación de sustancias contenidas orgánicas o bien se disocia a alta temperatura en  $\text{SO}_2$  para convertirlo de nuevo en ácido sulfúrico listo para ser usado puro. Para esto, el material de valor deseado debe evidentemente eliminarse previamente en gran medida y una contaminación con iones inorgánicos (como en la precipitación de ácido sulfónico como, por ejemplo, sal de Na o K) es inaceptable ya que conduciría a alteraciones en el procesamiento.

Además, se encontró que en la sulfonación de 1,2-diaminobenceno en ácido sulfúrico, que contiene una cantidad de  $\text{SO}_3$  superior a la estequiométrica, ya se forman cantidades considerables de ácido disulfónico.

El documento JP57048961(A) da a conocer un procedimiento para la preparación de ácido 2,4-diaminobenceno-sulfónico mediante sulfonación de meta-diaminobenceno con ácido sulfúrico fumante del 65 % en peso a una temperatura de 120 a 150 °C. Para la conversión del producto de disulfonación formado como producto secundario en el producto deseado, la solución de reacción se diluye después de la reacción con agua hasta que se haya alcanzado una concentración de ácido sulfúrico del 60 al 90 % en peso y a continuación se calienta a 120 a 150 °C.

El documento DE 2 131 367 da a conocer el uso de ácido 3,4-diaminobenceno-sulfónico para la preparación de ácido bencimidazol-5-sulfónico y la preparación de productos en el sector farmacéutico, fitosanitario o de los colorantes.

Por tanto, el objetivo ha consistido en encontrar una ruta para preparar ácido ortámico mediante reacción de 1,2-diaminobenceno con ácido sulfúrico y aislarlo del mismo en la forma más pura posible, con alto rendimiento y libre de cationes inorgánicos de manera que el ácido sulfúrico usado puede volver a usarse y a partir del mismo pueda obtenerse ácido ortámico con alta pureza y rendimiento.

Sorprendentemente ahora es posible encontrar condiciones para sulfonar 1,2-diaminobenceno con ácido sulfúrico anhidro que no contienen  $\text{SO}_3$  o sólo una proporción de  $\text{SO}_3$  aproximadamente molar y procesar la mezcla de sulfonación de forma que el ácido 3,4-diaminobenceno-sulfónico se obtenga con alto rendimiento y alta pureza y que el ácido sulfúrico separado esté libre de cationes inorgánicos que perjudicarían volver a usarlo.

Esto es especialmente sorprendente ya que bajo condiciones por lo demás idénticas no se consigue hacer reaccionar el 1,3-diaminobenceno estructuralmente muy similar en ácido 1,3-diaminobenceno-sulfónico de forma que pudiera aislarse correspondientemente de la mezcla de sulfonación. En este caso, la conversión sólo alcanza aproximadamente el 50 %.

Por tanto, es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de ácido 3,4-diaminobencenosulfónico caracterizado porque

a) se hace reaccionar 1,2-diaminobenceno con ácido sulfúrico anhidro, que dado el caso contiene  $\text{SO}_3$  en cantidad hasta estequiométrica, a una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C con agitación durante una duración de reacción de 1 a 20 horas,

b) a la mezcla de reacción se añade, dado el caso con enfriamiento, agua o hielo hasta una concentración de ácido sulfúrico en el intervalo del 30 al 75 % en peso, referido a la mezcla total,

c) el ácido 3,4-diaminobencenosulfónico precipitado de la mezcla de reacción se separa por filtración, dado el caso se lava con ácido sulfúrico diluido y se procesa.

A diferencia de los hallazgos anteriores de productos de otro origen, el producto que se obtiene según el procedimiento mencionado no se descompone, sino que es estable.

El producto que se obtiene según este procedimiento según la invención es de blanco a gris oscuro, generalmente gris claro. Esto es especialmente sorprendente ya que el 1,2-diaminobenceno es fácilmente oxidable y el ácido sulfúrico actúa de potente oxidante especialmente a elevada temperatura. Por tanto, era más bien de esperar que la sulfonación fuera acompañada paralelamente de la oxidación y formación de cantidades considerables de productos secundarios de coloración oscura, lo que debería haber conducido a un mal rendimiento.

Según el procedimiento según la invención, el 1,2-diaminobenceno se incorpora en un exceso de ácido sulfúrico del

100 % o un exceso de ácido sulfúrico que contiene  $\text{SO}_3$  (pero en una cantidad de  $\text{SO}_3$  que se encuentra por debajo de 1 mol por mol de fenilendiamina), se calienta algunas horas, dado el caso se diluye con más ácido sulfúrico y luego se diluye con una cantidad de agua tal que se forme un ácido sulfúrico de concentración determinada; a este respecto precipita ácido ortámico en forma cristalina con alto rendimiento y puede separarse mediante medidas adecuadas como filtración o centrifugación.

Es posible un lavado con ácido sulfúrico de determinada dilución, generalmente pero no necesariamente, ya que el producto ya se forma con alta pureza (isoméricamente puro según espectros de RMN  $^1\text{H}$ ). Esto es todavía más sorprendente si se tiene en cuenta que en el núcleo aromático rico en electrones del 1,2-diaminobenceno están disponibles 2 posiciones de reactividad muy similares y, por tanto, debía contarse con la formación de cantidades comparables de ácido 3,4-, así como 2,3-diaminobenceno-sulfónico. No obstante, el rendimiento de producto aislado asciende a hasta el 92-94 % del teórico de ácido ortámico, referido al 1,2-diaminobenceno usado (determinación mediante HPLC o valoración con nitrito), que se obtiene isoméricamente libre según espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

Dependiendo de las condiciones de reacción, como producto secundario (en una cantidad de un % pequeño) puede obtenerse ácido 1,2-diaminobenceno-disulfónico; éste se separa en el procesamiento y prácticamente no está contenido en el producto (contenido <1,0 %).

Dependiendo de las condiciones de reacción, producto de partida todavía puede permanecer sin reaccionar en pequeña cantidad; éste se separa en el procesamiento y ya no está contenido en el producto.

Si en el uso de cantidad aproximadamente estequiométrica de  $\text{SO}_3$  se forma ácido disulfónico en alto grado, entonces su proporción puede reducirse fuertemente mediante la adición de agua después de la sulfonación (pero antes del procesamiento).

La sulfonación se realiza en un intervalo de temperatura de 90 a 160 °C.

En una forma de realización preferida, el 1,2-diaminobenceno se disuelve en 3-5 veces la cantidad en peso de ácido sulfúrico del 100 % (la cantidad exacta se fija de forma que la mezcla todavía pueda agitarse o transportarse bien en el procesamiento)

La solución se calienta a una temperatura de 100 °C a 160 °C; en una forma de realización especialmente preferida se calienta a una temperatura de 120-150 °C y se agita 1 a 20 horas, especialmente 4-15 horas, preferiblemente 6-10 horas.

En una forma de realización especial, después de la realización de la reacción de sulfonación antes de la dilución con mucha agua, se añade inicialmente poca agua y la mezcla se agita otras 1-3 horas a la temperatura de procedimiento, pudiendo reducirse más el ya muy bajo contenido de ácido disulfónico.

Luego, dado el caso después del enfriamiento a 100 °C, se descarga sobre agua o hielo de manera que la concentración del ácido sulfúrico después de la dilución ascienda al 30 al 75 %, se prefiere una concentración del 40 al 70 %, se prefiere muy especialmente una concentración del 50 al 65 %, ya que el producto luego presenta propiedades especialmente buenas de filtración y es especialmente poco soluble.

Si al diluirse el ácido sulfúrico no se enfría el recipiente, entonces el producto permanece inicialmente en disolución, ya que el recipiente se calienta mediante el calor de disolución. Entonces, el producto se separa por cristalización al agitar en frío.

En una forma de realización especial se dispone ácido sulfúrico de dilución deseada y a la temperatura deseada se dosifican simultáneamente tanto agua como también la mezcla de sulfonación de forma que la concentración del ácido sulfúrico (calculada a partir de ácido sulfúrico y agua) permanezca constante en el recipiente.

Se desea que la temperatura en el recipiente se mantenga lo suficientemente baja para que el producto ya se separe por cristalización durante la dosificación.

El producto precipitado se separa luego por filtración. También se obtiene en forma suficientemente pura sin lavar, pero todavía puede purificarse aún más mediante lavado con ácido sulfúrico diluido. Entonces, el producto todavía contiene poco ácido sulfúrico adherente, pero que generalmente no debe eliminarse a continuación para el tratamiento posterior.

El contenido de producto deseado puede determinarse de manera sencilla, por ejemplo, por HPLC o diazotización. Generalmente asciende al 30-50 %, por lo general al 45-50 %, dependiendo de las condiciones de procesamiento.

El ácido diluido que se descarga sólo contiene poco material orgánico (< aproximadamente el 1 % en peso de ácido ortámico, así como pequeñas cantidades de ácido disulfónico), de manera que puede usarse de nuevo dado el caso después de un procesamiento.

El producto aislado está, según espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz), libre de isómeros:

**(DMSO-d6)  $\delta$  = 6,92 (d, J = 8,3 Hz), 7,24 (d/d, J = 1,92 / 8,3 Hz), 7,43 (d, J = 1,91 Hz), 8,1 s(ancho)**

5 Por tanto, el producto bruto así obtenido ya es apto para muchos fines, por ejemplo, para la preparación de productos de química farmacéutica o de agroquímica, para colorantes o productos cosméticos. El ácido 3,4-diaminobenzenosulfónico preparado puede usarse para la preparación de productos en el sector farmacéutico, fitosanitario, cosmético o de los colorantes.

Opcionalmente, el producto también puede recristalizarse en, por ejemplo, tres a cinco veces la cantidad en peso de agua para obtener producto especialmente puro, por ejemplo, libre de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El producto así recristalizado da análisis elementales correctos:

C calc.:	38,3 %	C hall.:	38,0 %
H calc.:	4,3 %	H hall.:	4,1 %
N calc.:	14,88 %	N hall.:	14,8 %
S calc.:	17,03 %	S hall.:	17,4 %

Contenido de diazotización: 99,6 %

10 Espectro de infrarrojos:

$\nu$  = 3454(d), 3364(d), 2873(f,a), 2638(f), 1639(f), 1556(m), 1502(f), 1316(d) 1230(f), 1207(f), 1168(m), 1145(f), 1106(f), 1021(f), 819(d). (f: fuerte, m: medio, d: débil),

El ácido 3,4-diaminobenzenosulfónico puede procesarse mediante disolución en agua caliente y tratamiento con carbón activo.

### 15 **Ejemplo 1**

Se disponen 600 ml (1110 g) de ácido sulfúrico del 100 %, en él se disuelven 216 g (2,0 moles) de 1,2-diaminobenceno y se calienta 2-3 horas a 100 °C.

Luego se añaden gota a gota 275 g de ácido sulfúrico que contiene el 65 % de SO<sub>3</sub> (2,23 moles de SO<sub>3</sub>) y se agita otras 2 horas a 140 °C.

20 Se enfría a 125 °C y se añaden gota a gota 70 ml de agua. Se agita otras 2 horas a 135-140 °C, se enfría a 100 °C y se descarga con agitación sobre 1300 ml de agua en el transcurso de 15 minutos.

Se agita en el transcurso de 6 horas con enfriamiento hasta 25 °C y se filtra sobre un filtro resistente a ácidos.

Se obtienen 724 g de ácido ortámico del 47,6 % (91,5 % del teórico) y 2060 g (1,6 l) de ácido diluido libre de sales que todavía contiene el 0,25 % de diaminobenceno, así como el 0,6 % de ácido ortámico.

25 El producto gris puede usarse sin más purificación.

### **Ejemplo 2**

Se disponen 368 g (3,76 moles) de ácido sulfúrico del 100 %, en él se disuelven 48,5 g (0,257 moles) de 1,2-diaminobenceno y se calienta a 135 °C, posteriormente a 138 °C:

La reacción se sigue por HPLC (datos en % en moles rel.)

Condiciones de reacción	Producto de partida	Producto (ácido monosulfónico)	Producto secundario (ácido disulfónico)
6 h/135 °C	7,2	90,95	1,9
9 h/135 °C	6,1	92,05	1,8
+3 h/138 °C	5,7	92,37	1,9
+3 h/138 °C	3,6	94,50	1,95

30

Se descarga sobre 200 g de agua y se aísla ácido ortámico que se obtiene en forma cristalina (evaluación bajo

microscopio con aumento de 10 veces; rendimiento 96 % del teórico).

### **Ejemplo 3**

Se procede como en el Ejemplo 1, pero se calienta 8 h a 138 °C.

Se obtienen ácido ortámico con un rendimiento del 93,8 % del teórico.

Condiciones de reacción	Producto de partida	Producto	Producto secundario
8 h/138 °C	2,8	95,4	1,7
Producto aislado	0,6	98,8	0,6

5

### **Ejemplo 4**

Se disponen 313 g (3,19 moles) de ácido sulfúrico, en él se disuelven 48,5 g (0,257 moles) de 1,2-diaminobenceno y se calienta a 138 °C.

Posteriormente se añaden otros 10 g de ácido sulfúrico que contiene el 65 % de SO<sub>3</sub> (0,08 moles).

10 La reacción se sigue por HPLC (datos en % en moles rel.).

Se descarga sobre 200 ml de agua, se enfría a 40 °C y el producto precipitado se aísla mediante filtración. Se obtiene ácido ortámico con un rendimiento del 98,1 % del teórico

Condiciones de reacción	Producto de partida	Producto (ácido ortámico)	Producto secundario (ácido disulfónico)
6 h / 138 °C	4,1	91,2	2,1
Adición de ácido sulfúrico fumante y 3 h/138 °C	3,1	91,9	4,0
Producto aislado	0,4	98,0	1,6

### **Ejemplo 5**

15 Se disponen 313 g de ácido sulfúrico, en él se disuelven 48,5 g de 1,2-diaminobenceno y se calienta 8 h a 145 °C.

Los resultados se siguen por HPLC.

Se descarga sobre 220 ml de agua, se enfría y se aísla mediante filtración.

Se aísla ácido ortámico con un rendimiento del 93,8 % del teórico.

Condiciones de reacción	Producto de partida	Producto (ácido ortámico)	Producto secundario (ácido disulfónico)
8 h/145 °C	1,9	94,3	3,8
Producto aislado	1,1	98,3	0,6

### **Ejemplo 6**

20 Se disuelven 970 g de 1,2-diaminobenceno (8,965 moles) en 3786 ml (7000 g / 71,5 moles; 8 mol/mol) de ácido sulfúrico del 100 % ("monohidratado") y se calienta 8 horas a 138 °C.

Se enfría a 100 °C, se diluye con 925 g de ácido sulfúrico y se descarga sobre 5,05 l de agua.

25 Se enfría a 40 °C y se obtiene ácido ortámico con un contenido en promedio de aproximadamente el 50 % (determinado por diazotización y corrección por HPLC) con un rendimiento de aproximadamente el 94 % del teórico.

**Ejemplo 7**

600 g de ácido ortámico bruto humedecido con ácido sulfúrico se disuelven en caliente en 1700 ml de agua, se agita 30 minutos a 80 °C con 8 g de carbón activo, se filtra en caliente y se agita en frío.

El producto precipitado se filtra con succión y se seca.

5 Se obtienen 135 g de producto seco que según HPLC presenta un contenido del 98,8 %.

El ácido diluido que se descarga contiene el 0,9 % de ácido ortámico.

**Ejemplo 8**

Se disuelven 48,7 g de 1,2-diaminobenceno en 249 g / 2,53 moles (5,7 mol/mol) de ácido sulfúrico del 100 % y se calienta. Los resultados se siguen por HPLC.

Condiciones de reacción: Temperatura	Producto de partida	Producto (ácido ortámico)
1 h /80 °C *	96,2	2,4
2h180 °C *	96,1	3,3
2 h /90 °C *	88,9	7,1
2 h /100 °C	83,6	12,1
2 h /110 °C	71,6	24,8
2 h /120 °C	51,3	41,7
2 h /130 °C	15,0	84,0
2 h/140 °C	5,5	93,3
* no según la invención; los datos sirven para facilitar el entendimiento de la invención.		

10

**Ejemplo 9**

Se disuelven 49 g de 1,2-diaminobenceno en 276 g (2,82 moles; 6,2 mol/mol) y se calienta a 135 °C.

Los resultados de la reacción se siguen por HPLC.

Condiciones de reacción: Tiempo [h]	Producto de partida	Producto (ácido ortámico)	Producto secundario (ácido disulfónico)
2	27,2	69,2	3,8
4	14,0	81,9	4,2
5	10,5	86,7	2,8
6	8,3	88,8	2,9
8	6,6	90,6	2,8
10	5,3	92,2	2,6
12	6,4	91,1	2,5
14	5,3	92,7	2,3
16	4,9	93,9	2,3

15 **Ejemplo comparativo:**

48,5 g de 1,3-diaminobenceno se disolvieron en 170 ml de ácido sulfúrico del 100 % y se calentaron lentamente. La

## ES 2 398 647 T3

conversión se siguió por HPLC. El grado de conversión sólo alcanzó como máximo el 48 % en moles a 140 °C incluso después de 13 h.

La elevación de la temperatura a 160 °C sólo elevó la conversión al 51 % después de otras 2 horas.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la preparación de ácido 3,4-diaminobenzenosulfónico, caracterizado porque
- 5 a) se hace reaccionar 1,2-diaminobenceno con ácido sulfúrico anhidro, que dado el caso contiene SO<sub>3</sub> en cantidad hasta estequiométrica, a una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C con agitación durante una duración de reacción de 1 a 20 horas,
- b) a la mezcla de reacción se añade, dado el caso con enfriamiento, agua o hielo hasta una concentración de ácido sulfúrico en el intervalo del 30 al 75 % en peso, referido a la mezcla total,
- c) el ácido 3,4-diaminobenzenosulfónico precipitado de la mezcla de reacción se separa por filtración, dado el caso se lava con ácido sulfúrico diluido y se procesa.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido 3,4-diaminobenzenosulfónico se recristaliza a partir de agua.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido 3,4-diaminobenzenosulfónico se procesa mediante disolución en agua caliente y tratamiento con carbón activo.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el ácido sulfúrico o equivalente de ácido sulfúrico se usa en una relación molar de 5 a 15 con respecto a 1 y porque a este respecto el SO<sub>3</sub> se usa en una relación molar de 1,5 a 0 con respecto a 1.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción en la etapa a) se realiza en un intervalo de temperatura de 120 °C a 150 °C.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción en la etapa a) se realiza en un tiempo de reacción de 5 a 15 horas.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la dosificación de la solución de reacción y del agua diluyente en la etapa b) se realiza simultáneamente de forma que la concentración de ácido sulfúrico en el recipiente sólo oscile +/- 5 %.