



ESPAÑA

475,546

10	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	<b>475546</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			30 NOV. 1978	FEB. 1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
30273 A/77	1.12.1977	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DE ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO"		
71 SOLICITANTE (ES)		
LUIGI STOPPANI, S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia), Corso Magenta, 85		
72 INVENTOR (ES)		
GIOVANNI GHELLI, ENRICO BRUSCHI, GINO AGNESE		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. MANUEL DE ARPE GARCIA, Agente Oficial de P.I.		

FATENTE DE INVENCION

por 20 años por

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DE ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", a favor de la firma de nacionalidad italiana LUIGI STOPPANI, S.p.A., domiciliada en MILAN, (Italia), Corso Magenta, 85.

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A  
= = = = =

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar en dos etapas ácido 2,6-piridin-dicarboxílico o ácido dipicolínico a partir de la 2,6-dimetilpiridina, por oxidación de esta última en un medio

- 5.- ácido con sales de cromo hexavalente; con la formación en la primera etapa de un compuesto de adición entre ácido dicarboxílico y anhídrido crómico, el primero obtenido por oxidación, a continuación en la segunda etapa de dicho procedimiento, se efectua la hidrólisis a temperatura elevada del producto de adición anteriormente obtenido, aislando de esta forma el ácido 2,6-piridin-dicarboxílico.
- 10.-

La invención entraña además la obtención del compuesto de adición complejo intermedio precitado.

- 15.- Asimismo la invención se refiere también a la obtención del ácido 2,6-piridin-dicarboxílico según la segunda etapa del procedimiento de la presente invención.

- 20.- Para la preparación del ácido 2,6-piridin-dicarboxílico, denominado abreviadamente como ácido dipicolínico, son ya conocidos varios procedimientos que pueden resumirse en los siguientes:

- (a) Procedimientos en los que se efectua la oxidación de la 2,6-dimetil-piridina con permanganato só dico (como casos particulares de este procedimiento se citan los descritos en la siguiente bibliografia)
- 25.- (1)-W.EPTEIN; Liebig's Ann. d. Chem.; 231,24 (1885)
- (2)-LADENBURG Liebig's Ann, d. Chem.; 247,32 (1888)
- 30.- (3)-G. BLACK E. DEPP. B.B. CORSON Journ. Org. Chem.; 14,14 (1949)
- (4)-T.O. SOINE, M.R. BUCHDAHL; Journ. Ann. Pharm. Ass.; 39,421 (1950)
- (5)-Patente USA 2.578.672; 18 Dic. (1951)
- 35.- (b) Procedimientos en los que la 2,6-dimetil-piridina, es oxidada con dióxido de selenio, en particular descritos en la siguiente bibliografia:
- (6) M. HENZE; Ber.; 67,B,750 (1934)
- (7) Patente Alemana 1.620.174 27 de Abril 1972
- 40.- (c) Procedimientos basados en la biosíntesis, por medio de cultivo de bacterias, que se encuentran particularmente descritos en la siguiente bibliografia:
- (8) P.H. HODSON, J.W. FOSTER; J. Bacteriol.; 91 (2) 562 (1966)
- 45.- (9) Patente Japonesa 14.393(63); 21 Septiembre (1961)
- (10) Patente USA 3.334.021; 1 de Agosto (1967).
- (11) Patente Alemana 2.300.056 4 de Julio (1974).
- (a) Los procedimientos del primer grupo proporcionan un rendimiento global comprendido entre el 45 y el 50%; requiriendo una serie de operaciones de purifi-
- 50.-

55.- cación, que conducen en todos los casos a la obtención de un ácido dipicolínico, que puede estar aún contaminado de sal monopotásica y clorato potásico, además debido al largo tiempo de duración (17-24 horas) y por las propias características del procedimiento, se alcanza un valor máximo de 2 (expresado en  $\text{kg/m}^3 \cdot \text{h}$ ) de la proporción:

$$\frac{\text{Cantidad del producto}}{\text{Unidad de volumen} \times \text{Unidad de tiempo}}$$

60.- proporción que representa el potencial o capacidad específica de producción, significativa en el proyecto de una instalación de producción industrial.

65.- (b) Los procedimientos del segundo grupo proporcionan un rendimiento global máximo del 57%, requiriendo una serie de operaciones de purificación muy complejas, utilizando un medio oxidante ( $\text{SeO}_2$ ) muy costoso. De los datos disponibles no es posible obtener valores sobre la producción específica.

70.- (c) En el tercer caso se trata de procedimientos muy delicados, caracterizados por la necesidad de mantener las condiciones operativas tales como el pH, temperatura, concentración salina, que deben ser estrictamente controladas, teniendo un valor de producción específica muy bajo (se cita como ejemplo, una cantidad de 5-6 kg., por metro cúbico de cultivo al día). No es posible obtener datos del rendimiento que sean homogéneos con aquellos de los procedimientos químicos de oxidación de la 2,6-dimetil-piridina, particularmente debido a la diversidad de los materiales de partida.

80.- Se puede observar que los procedimientos hasta ahora empleados, implican varios inconvenientes, en parti

cular:

- 85.- -Bajo rendimiento, que alcanza un máximo del 50%, en el procedimiento del permanganato y un 57% en aquel que es usado  $\text{SeO}_2$ .
- Instalaciones complicadas.
- Presencia de impurezas en el producto, que además no son eliminadas mediante una simple operación de recristalización en agua.
- 90.- -Pérdida de los reactivos (que no pueden ser reprocesados o reciclados).
- Por el contrario el procedimiento de la presente invención en su segunda etapa, presenta numerosas ventajas, que se pueden resumir en las siguientes:
- 95.- -Elevado valor de selectividad y conversión completa de la materia prima y con esto un rendimiento total superior al 80%, que puede llegar al 85 e incluso hasta el 90%, cuando se realiza el proceso continuo.
- 100.- -Elevado valor de producción específica, al menos 5 veces superior en comparación con los procedimientos conocidos; ello implica una reducción de las dimensiones de instalación a igualdad de producción.
- Pureza particularmente elevada del ácido dipicolínico obtenido que mediante una simple recristalización en agua, alcanza el 99%.
- 105.- -Simplicidad del esquema de procedimiento, tanto en relación al número de operaciones requeridas, como por el tipo de dichas operaciones a realizar.
- 110.- -Posibilidad de recuperación del cromo, que viene a encontrarse en estado trivalente y en una forma que puede ser destinado a su uso en la industria de curtido-

ria de pieles.

115.- El producto (ácido dipicolínico) que se obtiene, es en si mismo de gran interes comercial, particularmente debido a su alta pureza, como asimismo por sus propiedades o cualidad de ácido orgánico dicarboxílico y heterocíclico, capaz de formar esterres, amidas y otros varios compuestos derivados, por lo que el mismo ofrece una buena perspectiva de empleo como material de partida para la síntesis orgánica de naturaleza diversa, aún muy especializado.

Entre varios usos particularmente interesantes de este producto, pueden citarse los siguientes:

125.- -Monómero para la síntesis de copolímeros del tipo de los poliésteres o poliamidas; agente estabilizador para peróxidos y perácidos, por ejemplo, para el peróxido t-butílico, el peróxido dimetil-ciclohexanona, el ácido peróxi-acético y el ácido peroximonosulfúrico; ingrediente de soluciones para el pulido de superficies metálicas; agente estabilizador para substancias orgánicas sometidas al deterioramiento por la presencia de trazas o vestigios de iones metálicos (efecto secuestrante); agente estabilizador para resinas epoxy; agente estabiliizador para soluciones o emulsiones fotograficas (impide la precipitación de las sales de calcio).

135.- Primeramente pasaremos a describir detalladamen te el procedimiento para la fabricación del ácido dipicolínico, se estima oportuno adelantar seguidamente algu nas consideraciones teóricas, relativas a las reacciones de oxidación y adición, y de hidrólisis ocurridas en la primera y segunda etapa respectivamente.

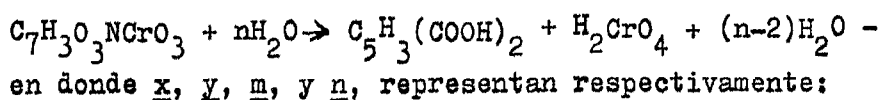
140.-

- 145.- A tal fin será considerado un ejemplo específico, en el cual el oxidante de cromo hexavalente es el bicromato sódico; el agente acidificante es el ácido sulfúrico y el compuesto a oxidar es la 2,6-dimetil-piridina; con tales reactivos se tiene la ventaja de obtener una solución de sulfato de cromo y sodio como líquido de filtración en la primera etapa y con la posibilidad de recuperar fácilmente en la segunda etapa, un ácido piridin-2,6-dicarboxílico de elevada pureza; recuperándose al mismo tiempo en el filtrado, el cromo trivalente (como sal compleja), en una forma o estado que puede ser destinada a su empleo en la industria de curtiduría de pieles, y por ello es un valioso subproducto, que reporta una economía en el proceso total.
- 150.-
- 155.-

Las reacciones del procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden ser resumidas en los siguientes esquemas molares:

- 160.- 1ª ETAPA, de oxidación y formación del compuesto de adición
- $$(2,5 + x)\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (8,5 + x + y)\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 + m\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (2,5 + x)\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2x\text{H}_2\text{CrO}_4 + y\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{NCrO}_3 + (11,5 + m - x)\text{H}_2\text{O} -$$

- 165.- 2ª ETAPA, de hidrólisis del compuesto de adición formado en la primera etapa:



- 170.- -  $\underline{x}$  las mol. de bicromato, en exceso, respecto del valor estequiométrico equivalente (2,5 mol.) requeridos por una mol., de lutidina o 2,6-dimetil-piridina para la oxidación y adición (mol./mol.), que conduce a la for

175.- mación del compuesto de adición entre el ácido dipicolínico y el anhídrido crómico con eliminación de una molécula de agua; el índice  $\underline{x}$  varia de 0,25 a 2,50, valores que representan respectivamente un exceso del 10 y del 100%; el margen de variación preferido es el comprendido entre 0,5 y 1,0, correspondientes a un exceso del 20 y del 50%, respectivamente.

180.- -  $\underline{y}$  las mol. de ácido libre por mol., de ácido dipicolínico formando complejo con el  $\text{CrO}_3$ ;  $\underline{y}$  varia entre 3 y 20, preferentemente entre 6 y 10.

185.- -  $\underline{m}$  representa las mol., de agua presentes al principio de la reacción; como vendrá a explicarse mejor seguidamente, este índice varia, en función de los intervalos de concentración elegidos para los reactivos, entre 30 y 250, y preferentemente entre 40 y 150.

190.- -  $\underline{n}$  representa las mol., de agua presentes en la reacción de hidrólisis (de la segunda etapa) por una mol., del compuesto de adición de ácido picolínico  $\text{CrO}_3$ ; el cual varia, como vendrá a explicarse mejor seguidamente, en función de la proporción ponderal seleccionada entre la sal compleja y el agua, entre 75 y 225, preferentemente entre 135 y 165.

195.- Como ya se ha significado, la oxidación del grupo metilo de la 2,6-dimetil-piridina se realiza en un ambiente ácido, en condiciones particulares, anteriormente especificadas, con la sal de cromo hexavalente, soluble en agua, tal como bicromatos alcalinos (de sodio, potasio, litio, preferentemente de sodio) o también con anhídrido crómico, usando como acidificante el ácido sulfúrico.

200.-

En la practica, se opera con una proporción en exceso del oxidante en solución, respecto del valor estequiométrico requerido por la lutidina, ya que tales condiciones son las óptimas para la formación y aislamiento del compuesto de adición entre el ácido dipicolínico y el  $\text{CrO}_3$ , formación que es indispensable y caracterizante para el aislamiento del ácido dipicolínico. Este producto de adición es un producto nuevo cuyo procedimiento de obtención se reivindica en la presente invención.

Este compuesto de adición, intermedio separado sucesivamente por filtración, se presenta como un sólido cristalino y en la segunda etapa del procedimiento es sometido a hidrólisis con agua. Obteniéndose de tal modo el ácido 2,6-piridin-dicarboxílico, el cual es aislado por filtración, lavado y recristalizado en agua, gracias a lo cual puede obtenerse en un extremado grado de pureza, propiedad que le confiere un particular valor e interes para el uso a que pueda ser destinado.

El procedimiento que puede llevarse a cabo de forma discontinua, semicontinua y aun continua, permite rendimientos totales, calculados sobre el teorico obtenible en base a la 2,6-dimetil-piridina empleada, superiores al 80%, que puede llegar hasta el 90%, en el caso del procedimiento continuo.

A continuación se describirá el procedimiento, sobre base discontinua, con arreglo a la presente invención en los detalles de ejecución práctica, ilustrando la descripción mediante un esquema de las operaciones.

230.- PRIMERA ETAPA DE REACCION-ADICION (A)

La reacción que se desarrolla en fase homogénea,

235.- se lleva a cabo entre una solución de 2,6-dimetil-piridina en ácido sulfúrico, con una concentración del 50-80%, en peso, (preferentemente entre el 60 y 70%) y una solución de bicromato sódico con una concentración (expresada como  $\text{CrO}_3$ ) del 40-65% en peso (preferentemente el 45-50%).

Como ya se ha mencionado, el bicromato está presente en un exceso respecto a la cantidad estequiométrica requerida por la lutidina para la formación del compuesto de adición mol/mol., de ácido dipicolínico con anhídrido crómico. Tal exceso está comprendido entre el 10 y el 100% (preferentemente entre el 20 y el 50%).

240.-

En el caso de un procedimiento discontinuo, como el que aquí se describe, se opera introduciendo gradualmente los dos reactivos, orgánico (de solución sulfúrica de lutidina) e inorgánico (solución de bicromato) en un recipiente, mantenido en agitación, de material anticorrosivo (preferentemente esmaltado) y conteniendo ya el llamado "pie inicial de reacción", que está constituido

245.-

por el 20-50% (preferentemente el 35-45%) del ácido sulfúrico de la concentración total prevista y por el 10-40% (preferiblemente el 15-25%) del filtrado total (reciclado) de la filtración de la masa total de la reacción final de una operación precedente.

250.-

255.-

Tal modo de operación se ha demostrado necesaria, en la práctica, en el caso del procedimiento discontinuo y semicontinuo, para evitar una reacción demasiado violenta en el momento de introducir los dos reactivos.

260.-

La función "moderadora" del "pie de reacción" no es necesaria en un procedimiento de tipo continuo, porque el desarrollo de la masa presente en el reactor

es la misma durante toda la fase de introducción de los reactivos.

265.- La reacción en A es llevada hasta una temperatura de 70-115° C (preferentemente de 80-110° C) y requiere un tiempo total de 2-3 horas (periodo inicial) para la introducción de los reactivos más 3-0,5 horas (preferiblemente 2-1 horas) para la reacción real (el tiempo es variable en función de la temperatura). Obteniéndose así una conversión completa de la lutidina.

270.- Despues, la masa obtenida es enfriada hasta una temperatura ambiente y filtrada, obteniendo así la separación de un líquido, constituido por una solución acuosa de sulfato de cromo y sodio, en el que está presente también el exceso (respecto al valor estequiométrico) del ácido sulfúrico y bicromato introducidos, y un sólido cristalino rojo anaranjado que una vez lavado y desecado presenta la siguiente composición analítica porcentual

	<u>Hallado</u>	<u>Teórico</u>
280.-	Cr = 20.66%	Cr = 20.88%
	N = 5.56%	N = 5.62%
	C = 33.72%	C = 33.73%
	H = 1.19%	H = 1.20%
	O = 38.87%	O = 38.57%

285.- y, despues que de 100 partes en peso, se aislan por hidrólisis cuantitativamente 67,1 partes, en peso, de ácido dipicolínico y 40,2 partes, en peso de CrO<sub>3</sub> se deduce que el compuesto de adición se corresponde con la siguiente formula general:



Este compuesto de adición no se encuentra des-

crito en la literatura técnica. Por consiguiente, como ya se ha dicho, su procedimiento de obtención será objeto de reivindicación en la presente invención.

295.-

SEGUNDA ETAPA DE HIDROLISIS (B)

El compuesto de adición tal como es descargado de la centrifugadora, se provee a la segunda etapa, donde es tratado con agua en una proporción entre agua y sólido (considerado seco), comprendida entre 5 y 15 (preferentemente entre 9 y 11) se calienta hasta una temperatura de 100-50° C (preferiblemente de 100-80° C), durante 0,5-4 horas (preferentemente entre 1-2 horas). Por enfriamiento hasta la temperatura ambiente (preferentemente entre 0 y 15°) se obtiene el ácido dipicolínico cristalizado sin agua de cristalización, el cual es filtrado, lavado y secado.

305.-

El producto así obtenido tiene una valoración de 99,5%  $\pm$  0,2, un punto de fusión de 253  $\pm$  1° C, y que presenta los siguientes datos analíticos:

310.-

	<u>Hallado</u>	<u>Teórico</u>
N	8.38%	8.38%
C	50.30%	50.37%
H	2.99%	3.04%
O	38.33%	38.21%

315.-

Rendimiento total del procedimiento calculado en base a la 2,6-dimetil-piridina: Entre el 80 y el 90%.

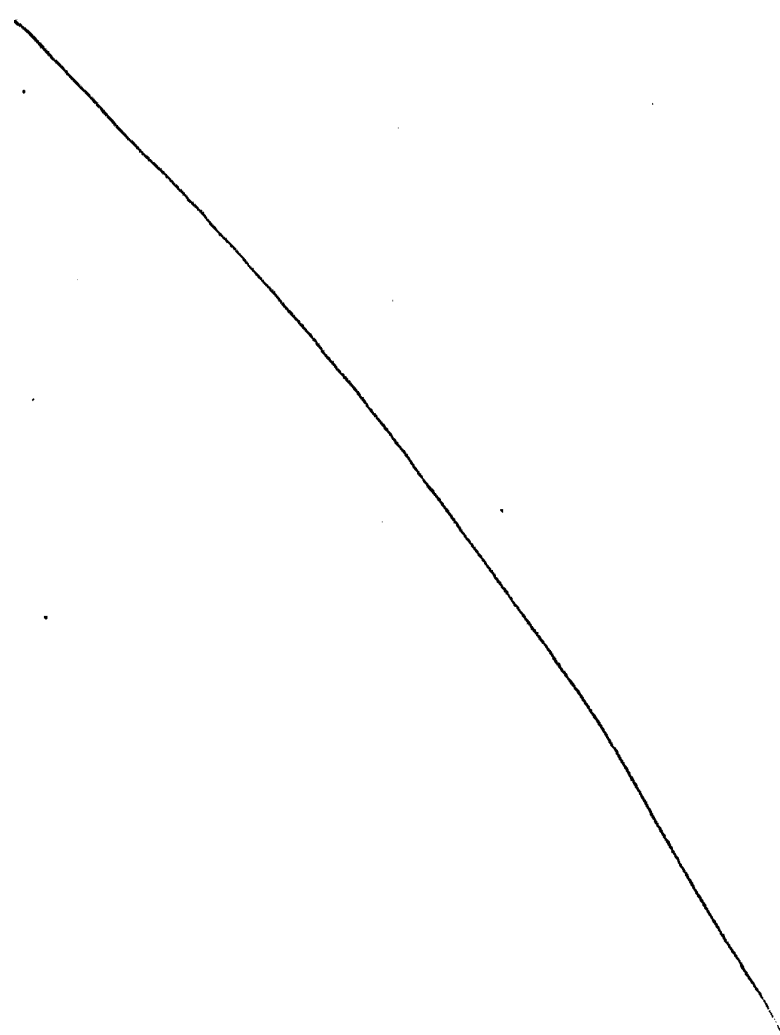
320.-

El filtrado del ácido dipicolínico es parcialmente reciclado a la reacción de hidrólisis, en parte destinado a la preparación del ácido sulfúrico diluido que sirve para la reacción de la primera etapa y en parte es aportado al líquido fluente para la recuperación de las

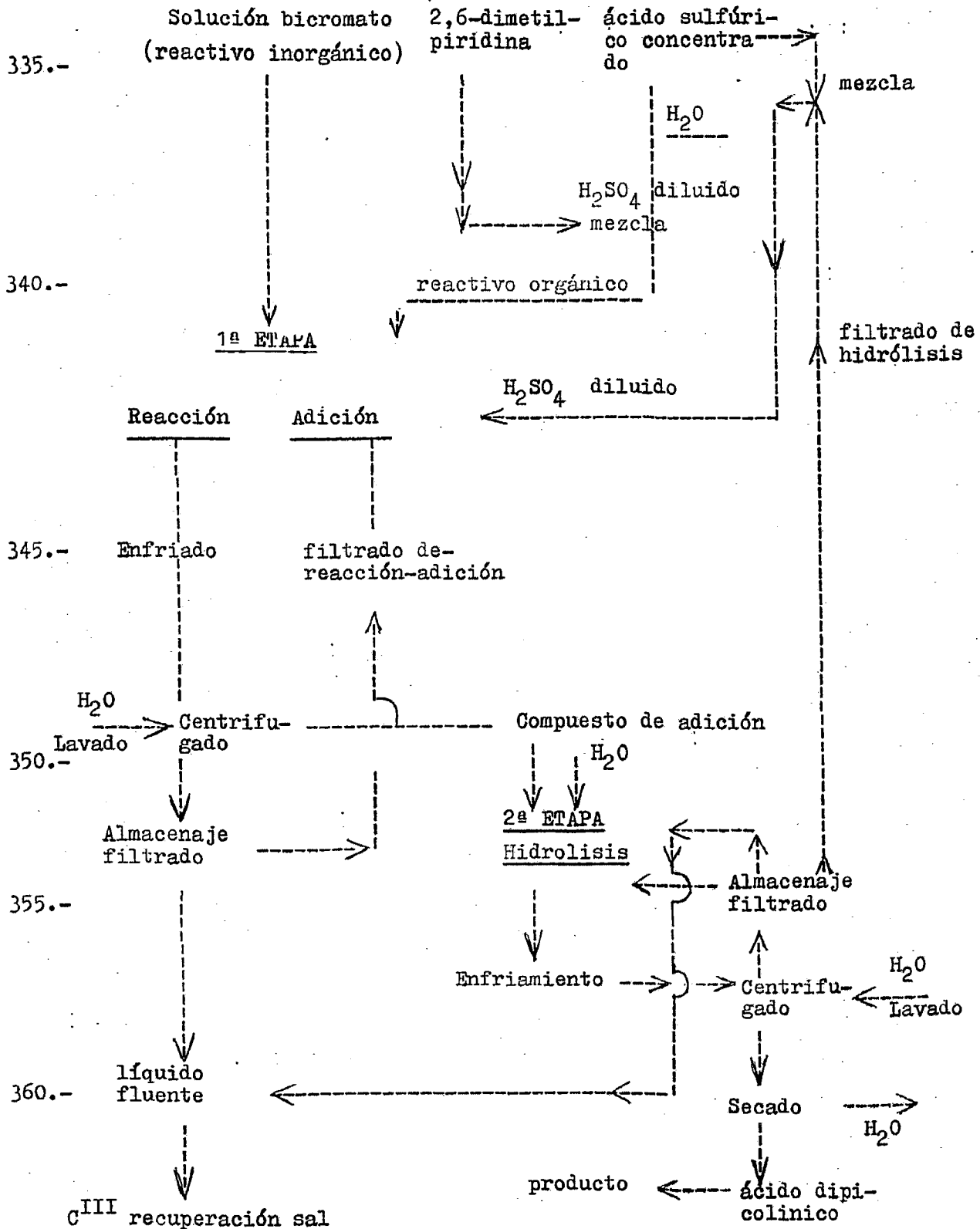
sales de cromo.

325.- En la etapa de hidrólisis es importante mantener la concentración del  $\text{CrO}_3$  en los líquidos de hidrólisis por debajo del 6-7% (preferiblemente del 4%), en peso, regulando convenientemente la cantidad de filtrado proveniente de la centrifugadora y por consiguiente la cantidad de agua introducida en la reacción de hidrólisis y lavado, con el fin de evitar obtener un producto

330.- contaminado con cromo.



ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO



365.- Seguidamente se exponen algunos ejemplos ilustrativos de la presente invención, ejemplos que en ningún caso han de considerarse como limitativos de la misma.

Ejemplo 1

370.- Un reactor de laboratorio de tipo universal, provisto de agitador, fué cargado con 400 g., de ácido sulfúrico al 65%, en peso, con 370 g., de una solución acuosa constituida por 80 g., de sulfato de cromo, 40 g., de sulfato de sódio, 130 g., de ácido sulfúrico al 65%, en peso, 20 g., de anhídrido crómico y 100 g., de agua.

375.- La mezcla fué calentada hasta 90° C, y se introdujeron en ella en el mismo periodo de 2,5 horas, respectivamente:

380.- -650 g., de una solución acuosa de bicromato de sodio, teniendo una concentración en anhídrido crómico del 46,5%, en peso, (450 g., de bicromato sódico cristalizado con dos moléculas de agua, disueltas en 200 g., de agua).

-525 g., de ácido sulfúrico al 65%, en peso, conteniendo disueltos 53,5 g., de 2,6-dimetil-piridina.

385.- La temperatura fué estabilizada en torno a 100° C, y despues se introdujeron los reactivos, la reacción fué prolongada durante una hora a la misma temperatura.

390.- Transcurridas las 3,5 horas indicadas, la mezcla se enfrió, agitando, hasta cerca de 25° C y se filtró, obteniendo, después de lavada con agua, un sólido cristalino de color rojo anaranjado (peso seco 96 g.) que fué dispersado en 1.200 g., de agua y calentado a 100° C, durante una hora.

Se enfrió hasta cerca de 20° C; fué filtrado,

395.- lavado y secado, obteniendo 65 g., de un producto blanco cristalino, que resultó ser del análisis un ácido 2,6-piridin-dicarboxílico con una valoración del 99,7%.

#### Ejemplo 2

400.- En el reactor descrito en el ejemplo 1, se cargaron 420 g., de líquido filtrado de la masa de reacción del ejemplo 1 y 560 g., de ácido sulfúrico al 65%. Sucesivamente durante un periodo de 3 horas manteniendo la temperatura a 105° C, se introdujeron respectivamente:

405.- -777 g., de solución acuosa de bicromato sódico con una concentración en anhídrido crómico del 45,0% en peso.

-990 g., de ácido sulfúrico al 67,2%, en peso, conteniendo disueltos 37,5 g., de 2,6-dimetil-piridina.

410.- Se prolongó la reacción durante 1 hora a la misma temperatura, enfriando después, se filtró y lavó, aislandose un sólido cristalino de color rojo anaranjado (peso seco 80 g.).

415.- Este sólido fué dispersado en 800 g., de agua calentado durante 1 hora a una temperatura de 90° C y, después enfriado, filtrado y lavado, con lo que se obtuvieron 48 g., de ácido 2,6-piridin-dicarboxílico (valoración 99,8%).

#### Ejemplo 3

420.- En el reactor descrito en los ejemplos precedentes, se cargaron 370 g., de líquido filtrado de la masa de reacción de los ejemplos precedentes y 400 g., de ácido sulfúrico al 65% en peso.

Se introdujeron sucesivamente en la masa, calentada a una temperatura de 100° C, y en un periodo de

- 425.- 2 horas, respectivamente:
- 650 g., de solución acuosa de anhídrido crómico al 50%, en peso, (325 g., de anhídrido crómico sólido, disueltos en 325 g., de agua).
  - 775 g., de ácido sulfúrico al 61,2%, en peso,
- 430.- conteniendo disueltos 53,5 g., de 2,6-dimetil-piridina.
- Se prolongó la reacción por una hora a una temperatura de 100° C, se filtró y, después de un lavado con agua, se obtuvo un sólido cristalino rojo anaranjado (peso seco 116 g.).
- 435.- Este sólido fue dispersado en agua (1.200 g.); se calentó durante una hora a 100° C; se enfrió, filtró, y lavó, aislando un sólido cristalino blanco, que después de secado pesaba 72 g., y que resultó estar constituido de ácido 2,6-piridin-dicarboxílico (valoración 99,7%).
- 440.- Ejemplo 4
- Un reactor piloto de tipo universal fue cargado con 10,0 kg., de ácido sulfúrico al 65%, en peso, y con 9,3 kg., de una mezcla de filtrado procedente de una reacción del mismo tipo, realizada anteriormente, a escala de laboratorio.
- 445.- La masa resultante fue calentada, bajo agitación, hasta una temperatura de 95° C, siendo introducidos en el reactor simultáneamente, en un periodo de 2,5 horas, los dos reactivos (orgánico e inorgánico), respectivamente constituidos por:
- 450.-
- reactivo orgánico: 1,34 kg., de 2,6-dimetil-piridina, de 98% de valoración, disueltos en 18,25 kg., de ácido sulfúrico al 65% en peso.
  - reactivo inorgánico: 17,38 kg., de solución

455.- acuosa de bicromato de sodio, preparado de modo que contiene 8,17 kg., de anhídrido crómico.

Al final de la introducción de los reactivos, realizada a una temperatura mantenida entre 100 y 115° C, se prolonga la reacción, siempre bajo agitación, por otra hora, a cerca de 115° C. Al final de la reacción resultaron evaporarse 2,5 litros de agua. El producto fué enfriado, bajo agitación, hasta la temperatura ambiente, la masa reactiva fué filtrada, el sólido fué lavado con 2 litros de agua, obteniéndose un producto de color rojo anaranjado que pesa 2,96 kg., (correspondientes a 2,82 kg., en seco), y 33,5 litros de filtrado (peso 52,81 kg.).

465.- El sólido rojo anaranjado fué dispersado en 27 litros de agua en ebullición manteniéndose durante una hora a una temperatura de 100° C. La solución resultante fué enfriada hasta la temperatura ambiente; cristalizando de esta forma el ácido 2,6-piridin-dicarboxílico, que fué lavado y secado. Despues del secado se obtuvieron 1,72 kg., de producto de valoración 99,1%, valoración que por re-cristalización en agua alcanzó el 99,8%.

470.- Rendimiento total calculado sobre la 2,6-dimetil-piridina empleada: 83%.

475.- Suficientemente que ha sido descrito el procedimiento de la patente que nos ocupa y sus correspondientes ejemplos, hemos de señalar que todo ello se ha hecho a título de ejemplo, tratándose de varias de las posibles realizaciones a que en la práctica puede llegarse, sin que sus modificaciones operativas, temperaturas empleadas, materias primas, y sus proporciones etc., desvirtuen la esencialidad de su objeto.

480.-

N O T A  
= = = =

485.- La patente de invención descrita recaerá pues, sobre las siguientes reivindicaciones:

- 1ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", basado en la oxidación en ambiente ácido de la 2,6-dimetil-piridina, caracterizado por cuanto el mismo se desarrolla en dos etapas. En la primera etapa (de oxidación adición), se hacen reaccionar en fase homogénea, a una temperatura de 70-115º C, una solución de 2,6-dimetil-piridina en ácido sulfúrico, de concentración del 50-80%, en peso en cantidad tal que, después de la reacción de oxidación de la 2,6-dimetil-piridina, las mol., de ácido libre sean de 3 a 20 por mol., de ácido dipicolínico formado con una solución de una sal soluble de cromo hexavalente, con una concentración (expresada como CrO<sub>3</sub>), del 40-55%, en peso, en exceso respecto del equivalente estequiométrico, del 10-100%, introduciendo los dos reactivos (orgánico e inorgánico) en un "pie" inicial de reacción y realizando la introducción de los dos reactivos gradualmente durante un periodo de introducción inicial de dos-tres horas, prolongando la reacción durante un tiempo de 0,5-3 horas, variable en función de la temperatura, obteniendo así un compuesto intermedio de adición molar, con eliminación de una molécula de agua, entre el ácido 2,6-piridin-dicarboxílico y el anhídrido crómico; la masa de reacción es enfriada, centrifugada y el sólido separado es lavado.
- 490.-
- 495.-
- 500.-
- 505.-
- 510.-
- En la segunda etapa, el compuesto intermedio así obtenido es hidrolizado a una temperatura de 100-50º C, con

- 515.- agua en una cantidad de 5-15 veces el peso del sólido (considerado seco) y en presencia de una concentración de  $\text{CrO}_3$  en el líquido de hidrólisis no superior al 6-7%, en peso, durante un periodo de 0,5-4 horas, la masa se enfria, haciendo así precipitar el ácido 2,6-piridin-dicarboxílico y sucesivamente se somete este último a centrifugación, secado y recristalización en agua.
- 520.- 2ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según la primera reivindicación caracterizado por cuanto, el denominado "pie" de reacción presenta la siguiente composición: el 20-50% del ácido sulfúrico total a introducir en la concentración prevista y el 10-40% del filtrado total, procedente del reciclado de la filtración de la masa de reacción final de una operación precedente.
- 525.- 3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según la primera reivindicación caracterizado por cuanto, en la primera etapa la temperatura estará comprendida entre 80 y 110° C; la concentración del ácido sulfúrico entre el 60 y el 70%; las mol, de ácido libre presentes después de la oxidación entre 6 y 10 por mol., de ácido dipicolínico que se forme; la concentración de la sal soluble de cromo hexavalente (expresada en  $\text{CrO}_3$ ) entre el 45 y el 50%; el exceso estequiométrico de sal de cromo oxidante entre el 20 y el 50% respecto del valor estequiométrico; el tiempo de reacción inicial en la primera etapa entre 2 y 3 horas y el tiempo de reacción variable entre 2 y 1 horas; en la segunda etapa la cantidad de agua total usada en la hidrólisis estará comprendida entre 9 y
- 530.-
- 535.-
- 540.-

- 11 veces el peso del compuesto de adición, realizándose la hidrólisis a una temperatura entre 100 y 80° C, durante un tiempo de 1 a 2 horas.
- 545.- 4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por cuanto, en él el denominado "pie" de reacción tiene la siguiente composición: el 35-45% del ácido sulfúrico total y el 15-25% del filtrado total.
- 550.- 5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según la primera reivindicación caracterizado por cuanto, la cantidad total de agua presente en la primera etapa estará comprendida entre 30 y 250 mol., por mol., de 2,6-dimetilpiridina.
- 555.- 6ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según las reivindicaciones precedentes caracterizado por cuanto, la cantidad total de agua presente en la primera etapa, estará comprendida entre 40 y 150 mol., por mol., de 2,6-dimetilpiridina.
- 560.- 7ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizado por cuanto, el mismo puede desarrollarse en un proceso semicontinuo.
- 565.- 8ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizado por cuanto, el mismo puede ser desarrollado en un proceso

continuo.

575.- 9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO"; según las precedentes reivindicaciones, caracterizado por cuanto, en la primera etapa se produce la reacción entre los dos reactivos sin "pie" inicial de reacción alguno.

580.- 10ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por cuanto, todos los líquidos fluentes son destinados a la recuperación de la sal de cromo empleada.

585.- 11ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según todas las reivindicaciones precedentes caracterizado por cuanto, la valoración del ácido 2,6-piridin-dicarboxílico alcanza un valor del  $99,5\% \pm 0,2$ .

590.- 12ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO", según cualquiera de las reivindicaciones de 1ª a 10ª, caracterizado por cuanto, el compuesto de adición mol./mol., entre el ácido 2,6-piridin-dicarboxílico y anhídrido crómico, con eliminación de una molécula de agua es un sólido cristalino de color rojo anaranjado que tiene por fórmula general  $C_7H_3O_3N.CrO_3$ , con la siguiente composición elemental:

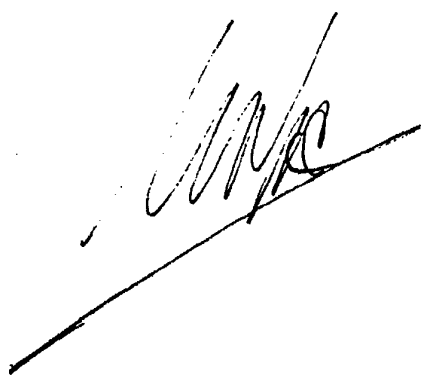
	<u>Hallado</u>	<u>Teórico</u>	
595.-	Cr	20.66%	20.88%
600.-	N	5.56%	5.62%
	C	33.72%	33.73%
	H	1.19%	1.20%
	O	38.87%	38.57%

13<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN DOS  
605.- ETAPAS DEL ACIDO 2,6-PIRIDIN-DICARBOXILICO".

Todo ello tal y conforme queda descrito, repre-  
sentado y reivindicado.

Esta memoria consta de ventidos hojas mecano-  
610.- grafiadas y foliadas por una sola de sus caras, contenien-  
do un total de seiscientas diez líneas.

MADRID A 30 NOV. 1978

A handwritten signature in dark ink, consisting of several stylized, overlapping loops and lines, positioned above a single horizontal line that extends to the right.