

280703

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case No. G. 15614.
=====



Memoria Descriptiva 11 SEP. 1902

sobre:

" Procedimiento de obtención de biperidilos "

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en:

Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de bases orgánicas y, más especialmente, para la fabricación de biperidilos.

5. El biperidilo-4:4' es un intermediario valioso para los materiales herbicidas, pero los métodos

280703



5. hasta ahora disponibles para su fabricación, tenían el inconveniente de producir mezclas de bupiridilos isómeros, de los cuales había que separar el isómero 4:4' deseado. El método de preparación de este material por la acción del sodio con la piridina, y luego la oxidación del producto de interacción, sodio-piridina en especial, tiene también el inconveniente de que el sodio metálico es extremadamente reactivo, y es preciso un control muy cuidadoso de la reacción.
10. Se ha comprobado que los bupiridilos pueden obtenerse por la interacción del aluminio y una piridina, y oxidando el producto de interacción aluminio-piridina, así obtenido. Este procedimiento tiene la ventaja de obtenerse bupiridilo-4:4' con solo muy pequeñas proporciones de los bupiridilos isómeros no deseados.
15. Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la fabricación de bupiridilos, que comprende la interacción de aluminio y una piridina y la oxidación del producto de interacción aluminio-piridina así obtenido.
20. El aluminio puede usarse en cualquier forma conveniente, y con preferencia en condiciones tales que tenga una gran extensión superficial, por ejemplo, virutas, pan o polvo. Puede usarse aluminio puro o una aleación de este metal que contenga pequeñas proporciones de otros elementos. Las aleaciones de aluminio con otros metales reactivos con la piridina (por ejemplo, magnesio o sodio) pueden utilizarse con ventajas económicas, ya que en tal caso, el metal de aleación puede
- 25.
- 30.

11 SEP. 19



280703

tomar parte en la interacción, aún cuando esté presente en proporciones elevadas. La superficie del metal ha de estar lo más limpia posible, para facilitar la interacción.

5. La interacción del aluminio y la piridina es corrientemente lenta al principio, al parecer, debido en parte, a la película de óxido inerte que comúnmente se halla presente en la superficie del aluminio, y con preferencia se inicia por una pequeña proporción
10. de un iniciador en la mezcla piridina-aluminio. Los iniciadores adecuados comprenden materiales que ayudan a romper esta película superficial de óxido, y materiales que pueden favorecer la formación de radicales libres en la mezcla aluminio-piridina. El mercurio y
15. sus compuestos, especialmente el cloruro mercúrico, son ejemplos especialmente adecuados, de compuestos susceptibles de desintegrar la película superficial de óxido.

Como ejemplos de materiales susceptibles de

20. inducir la formación de radicales libres en la mezcla aluminio-piridina, pueden citarse, en especial, los metales alcalinos (por ejemplo litio, sodio y potasio), los metales alcalino-térreos más activos (calcio, estroncio y bario) y los halógenos (especialmente bromo
25. y yodo). Cuando el iniciador es un metal, se utiliza más convenientemente, en forma finamente molida o dispersado, con preferencia en algún diluyente inerte que impide la oxidación de la superficie metálica y la conserva en estado activo. Cuando el iniciador es un haló-
30. geno, puede añadirse como tal, o en solución, por ejem-



280703

- plo en un diluyente inerte o en la piridina. Se prefiere emplear una dispersión de sodio o potasio como iniciador, dado que estos materiales son especialmente eficientes y fácilmente disponibles.
5. Estas dispersiones, pueden prepararse fácilmente por métodos conocidos, por ejemplo por agitación mecánica o ultrasónica del metal fundido, en un diluyente inerte. El diluyente inerte puede escogerse de tal modo que tenga un punto de ebullición conveniente en la
10. preparación de la dispersión, o en las operaciones posteriores. Constituyen diluyentes líquidos apropiados, los hidrocarburos líquidos (o fácilmente fundidos) por ejemplo fracciones de petróleo y benceno alquilados.
15. Dado que el mercurio y sus compuestos no dan lugar en general a una interacción energética, se prefiere especialmente utilizar una combinación de iniciadores de los dos tipos antes descritos (o sea desintegrador de la película de óxido, y un formador de radicales libres).
20. Cuando se usan los dos tipos de iniciador, sin embargo, se prefiere añadir el desintegrador de la película de óxido en primer lugar, de tal modo que pueda funcionar en cierto grado, antes de añadir el formador de radicales libres.
25. La proporción de iniciador a emplear, puede variar considerablemente. En general las proporciones adecuadas son, como mínimo el 2 % y, con preferencia el 5 % por lo menos, en peso del aluminio presente en la mezcla a someter a la interacción. Pueden
30. ser necesarias proporciones superiores, en algunos ca-



280703

5. sos, por ejemplo cuando el metal no está limpio, o cuando la mezcla piridina-metal no se halla seca, y en circunstancias extremas, pueden ser necesarias proporciones del 20 % o más del aluminio presente. El límite superior depende en gran parte de consideraciones económicas y de la velocidad de la interacción necesaria. Las proporciones menores pueden bastar en algunos casos, por ejemplo cuando los reactivos se hallan muy puros. Un producto de interacción de metal-piridina resulta también eficaz como iniciador, de tal modo que, una vez empezada la interacción, pueden realizarse nuevas adiciones de metal y/o de piridina, sin precisar necesariamente más iniciador. Así, la reacción puede iniciarse por la presencia de una pequeña proporción de una aleación de aluminio-magnesio que reaccione con piridina. La reacción de la aleación de magnesio, puede iniciarse por la presencia de una pequeña proporción de magnesio y un radical libre que forme iniciador, tal como sodio, potasio, bromo o iodo.
- 10.
- 15.
- 20.

25. La interacción entre el aluminio y la piridina, puede llevarse a cabo convenientemente a temperaturas de hasta la de reflujo (o sea el punto de ebullición de la mezcla de interacción, corrientemente alrededor de 120° C, a la presión atmosférica normal) aunque la interacción tiende a ser inconvenientemente lenta por debajo de 60° C. Pueden utilizarse, si se desea, por tanto, temperaturas más elevadas o inferiores de interacción. Corrientemente es más conveniente realizar la interacción a la presión atmosférica, pero si se
- 30.



280703

desea, pueden emplearse presiones superiores o inferiores.

5. El tiempo preciso para la interacción, varía con los materiales especiales y con las condiciones de interacción empleadas, y es mayor cuando se utilizan temperaturas de interacción inferiores. La interacción pueden completarse en 30 minutos, o prolongarse hasta 10 o 12 horas.

10. La interacción puede realizarse en presencia de un diluyente, que con preferencia es un disolvente para los biperidilos y para el producto de interacción aluminio-piridina. Puede usarse un exceso de piridina como este diluyente disolvente. Esto evita cualquier revestimiento posible del aluminio con cualquiera de los productos de reacción, que impediría la reacción posterior.

15. El curso de las reacciones que se desarrollan durante el proceso de este invento, no está claro. Parece que, por lo menos, se precisan tres proporciones moleculares de piridina para cada proporción atómica de aluminio consumida en la interacción, aunque un exceso de la piridina se utiliza con preferencia, por ejemplo, como diluyente. Consiguientemente, la proporción de la piridina empleada puede ser de hasta 15 y, con preferencia entre 5 y 15, proporciones molares para cada proporción atómica de aluminio. Si se desea, pueden usarse proporciones superiores, pero esto es menos económico a causa de la elevada proporción de piridina sin reaccionar, que ha de recuperarse. La interacción puede interrumpirse, si se desea, antes de

20.

25.

30.

280703



haberse consumido todo el aluminio presente. No es necesariamente preciso separar todo el aluminio o la piridina sin reaccionar que estén presentes, antes de realizarse la oxidación del producto de reacción.

5. El mecanismo de la oxidación del producto de interacción aluminio-piridina, es especialmente oscuro, por lo tanto se utiliza el término "oxidación" en el sentido de abarcar todo procedimiento que lleve a cabo la eliminación de hidrógeno o electrones del producto de interacción aluminio-piridina. La oxidación puede llevarse a cabo por medio de oxígeno o mezclas del mismo, con un diluyente inerte gaseoso, por ejemplo nitrógeno. Esto puede llevarse a cabo haciendo borbotar oxígeno, por ejemplo en forma de aire u otra mezcla cualquiera de oxígeno y nitrógeno, a través del producto de interacción, mientras se agita vigorosamente por medio de un agitador mecánico para fomentar el contacto íntimo gas-líquido. Se ha comprobado que la oxidación puede realizarse también utilizando cloro, solo o mezclado con un gas diluyente inerte. La oxidación puede realizarse también añadiendo hipocloritos, ácido nítrico (en forma de ácido libre o neutralizado con una base orgánica tal como una piridina), o un compuesto inorgánico peroxidado, soluble en agua (especialmente peróxido de hidrógeno), convenientemente en forma de soluciones acuosas.

La oxidación puede llevarse a cabo a cualquier temperatura deseada. La temperatura óptima en cualquier caso particular, y el tiempo preciso para la oxidación total, dependerá, por ejemplo, de las condiciones de



286703

oxidación empleadas, y puede determinarse por sencillo ensayo. Las condiciones de oxidación no deben hacerse tan taxativas que se pierdan biripirilos por oxidación excesiva. La terminación de la oxidación, se indica

5. convenientemente en muchos casos, por el consumo de una cantidad calculada de un agente de oxidación, por la cesación de la reacción ulterior, o por un cambio en el color de la mezcla de reacción (comunmente de azul oscuro a marrón).
10. Se ha observado que es preferible reducir la viscosidad de la mezcla de reacción durante la fase de oxidación, por adición de un diluyente líquido, comunmente antes de empezar la oxidación. Si esto no se hace, generalmente se forma una mezcla gelatinosa durante la oxidación, que puede impedir la realización ulterior de la misma. El diluyente citado puede ser el agua, por ejemplo en la proporción de dos partes de agua por cada parte de aluminio usada; otros diluyentes adecuados, comprenden los alcoholes, por ejemplo metanol, y los hidrocarburos, por ejemplo fracciones de petróleo y bencenos, alquilados. Puede ser ventajoso elegir el diluyente de tal modo que se evite el desperdicio o la formación de sub-productos indeseables, por ejemplo por reacción con cualquier agente oxidante, tal como el cloro.
- 15.
- 20.
- 25.

Comunmente, por el procedimiento, de esta invento, se produce una mezcla de bipiridilos isómeros, siendo los componentes principales los isómeros 2:2', 2:4', y 4:4' o los que de ellos permita la estructura de la piridina utilizada como material de partida. Ge-

- 30.

11 SEP.



- 9 -

280703

neralmente predomina el isómero 4:4'. La piridina misma, proporciona un producto que es, principalmente, biperidilo-4:4' con solo 2 a 10 % de biperidilo-2:4' y en el que el biperidilo 2:2' raras veces se encuentra.

- 5.
- La piridina para usarse en el procedimiento de este invento, ha de estar lo más libre posible de cualquier sustituyente o impureza (por ejemplo piperidina) que pueda intervenir en reacciones secundarias indeseables con el metal o el iniciador. El procedimiento resulta especialmente aplicable a la verdadera piridina. Las piridinas que contengan radicales hidrocarburos (especialmente radicales alquilo tales como metilo y/o etilo) pueden usarse también, por ejemplo las picolinas y las lutidinas, aunque no son ni con
- 10.
- 15.
- mucho tan reactivas como la piridina misma.

- Los biperidilos pueden aislarse del producto resultante de la etapa de oxidación, por métodos conocidos, por ejemplo, la destilación fraccionada a
- 20.
- presión reducida, la extracción con disolventes orgánicos, o las combinaciones de estas técnicas. El método a emplear, puede variar de acuerdo con que el producto deseado sea la mezcla de todos los biperidilos producidos en la reacción, o los isómeros determinados.
- 25.
- En general, los biperidilos pueden separarse primero de la mayor parte del exceso de piridina y de cualquier diluyente volátil empleado, por medio de una destilación preliminar a la presión atmosférica, y luego de los terpiridilos y otros materiales, por destilación
- 30.
- fraccionada a presión reducida. Si se desea, la mezcla



286703

- de reacción puede extraerse con un disolvente con objeto de eliminar cualquier hidróxido de aluminio presente, antes o después de cualquier destilación preliminar, y este disolvente, separarse a continuación por destilación. Los disolventes adecuados para este objeto comprenden el cloruro de metileno y el benceno.
- 5.
- El verdadero biperidilo-4:4', puede aislarse en forma prácticamente pura, por medio de su
10. cloruro, de la mezcla de biperidilos obtenida de la piridina. Esto puede realizarse convenientemente disolviendo los biperidilos mezclados, en metanol caliente; tratando esta solución con cloruro de hidrógeno seco; enfriando la solución de tal modo que se separe
15. el cloruro de biperidilo-4:4'; separando este cloruro sólido, por filtración, y convirtiendo el cloruro en biperidilo-4:4' libre, por tratamiento con un álcali, por ejemplo bicarbonato potásico, carbonato sódico, o sosa cáustica. Como variante los biperidilos mezclados
20. pueden convertirse en cloruros, por ejemplo por solución en éter y tratamiento con cloruro de hidrógeno seco, y los cloruros mezclados lavarse luego con etanol o metanol para liberar el dicloruro de biperidilo-4:4' de los isómeros más solubles. Los polipiridilos más
25. elevados, por ejemplo los terpiridilos, no obstaculizan este método de purificación, de tal modo que los polipiridilos mezclados pueden extraerse directamente del producto de oxidación, con un disolvente, por ejemplo, éter, y el cloruro de biperidilo-4:4' aislarse como antes se
30. ha descrito. El biperidilo-2:4' puede extraerse utili-



zando su mayor solubilidad en agua o su mayor volatilidad cuando se destila con disolventes, por ejemplo cloruro de metileno, benceno o piridina.

- El procedimiento de este invento tiene las
5. ventajas de la reacción rápida y de la facilidad de control con rendimientos excelentes de biperidilos, sin necesidad de utilizar un metal alcalino altamente reactivo tal como el sodio, para formar el producto de interacción. Además, la etapa de oxidación, en el procedimiento de este invento puede llevarse a cabo suave y
10. fácilmente sin interferencia alguna debida a la formación de mezcla gelatinosa de reacción. Esto es de importancia especial cuando el procedimiento se aplica en escala comercial.
15. Los biperidilos así obtenidos, son útiles como productos intermedios en las síntesis químicas por ejemplo en la fabricación de productos químicos para agricultura y similares.
- Este invento se aclara, sin limitarse, por
20. los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales.
- EJEMPLO 1.
- Se calentaron sometidos a reflujo 13,5 g. (0,5
25. átomo) de pan de aluminio con 100 g. de piridina y 0,25 g. de cloruro mercuríco, y en cuanto se inició la reacción se añadieron otros 137 g. de piridina para obtener un total de 3 moles de piridina. La mezcla se sometió a reflujo durante 6 horas bajo una corriente de nitrógeno, y luego se agregaron otros 158 g. (2 moles) de
30. piridina y se continuó el reflujo durante otras 4 horas.



286703

- Se añadieron 27 g. de agua para reducir la viscosidad del producto, y se oxidó a 70° C insuflando una corriente de aire a razón de 20 litros/hora durante 5 horas. El producto total pesaba 410 g. y contenía
5. 20,1 g. de bupiridilo-4:4', menos de 0,5 g. de bupiridilo 2:4' y no se encontró el isómero 2:2'.

EJEMPLO 2.

- Se calentaron, sometidos a reflujo 40,5 g. (1,5 átomos) de polvo de aluminio con 300 g. (3,8 moles) de piridina y 1,5 g. de cloruro mercúrico, en un frasco agitado, continuamente purgado con nitrógeno. La mezcla se sometió a reflujo durante 10 horas y se añadieron 1.210 g. (15,3 moles) de piridina, en porciones, como se preciso, durante este período, para mantener el contenido del frasco en estado fluido. El producto se enfrió a continuación y se oxidó a 60° C con 50 l/hora de aire, hasta desaparecer el color negro de la mezcla. El producto pesó 1.494 g. y contenía 100 g. de bupiridilo-4:4', 2,5 g. de bupiridilo-2:4' y no se descubrió isómero-2:2'.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3.

- Se calentaron 5 partes (0,185 átomo) de pan de aluminio con 100 partes (1,27 mol) de piridina, en condiciones de reflujo. Se añadieron 1 parte de dispersión de sodio (33% de sodio metálico en trimetilbenceno), 0,25 parte de raeduras de magnesio y 0,25 parte de una aleación pulverizada que contenía 50 % de magnesio y 50 % de aluminio, y la mezcla se sometió a reflujo durante 90 minutos en una corriente de nitrógeno. A continuación se añadieron 50 partes de piridina y se con-
- 25.
- 30.

11 SEP. 1962



- 13 -

280703

5. continuó el reflujo durante 30 minutos más, y se agregaron otras 50 partes de piridina, continuándose el reflujo hasta un total de 5 horas. A continuación se añadieron 50 partes de piridina, y la mezcla se oxidó a 60° C añadiendo 15,2 partes de una solución acuosa al 15 % de hipoclorito sódico. El producto total, 268 partes, contenía 10,5 partes de biperidilo-4:4', 0,3 parte de biperidilo-2:4' y no se descubrió isómero-2:2'.

EJEMPLO 4.

10. Se calentó una aleación pulverizada que contenía 50 % de aluminio y 50 % de magnesio (13,5 partes) con 100 partes (1,27 moles) de piridina, en condiciones de reflujo. Se añadieron una parte de dispersión de sodio (33 % de sodio metálico en trimetilbenceno) y 0,5 parte de raeduras de magnesio, y la mezcla se sometió a reflujo en una corriente de nitrógeno, durante 5 horas. Se añadieron a continuación otras 50 partes de piridina y se continuó el reflujo durante 3 horas más, y se agregaron otras 50 partes de piridina, y la mezcla total se oxidó a 80° C, añadiendo 54,6 partes de una solución acuosa al 15 % de hipoclorito sódico. El producto total (260 partes) contenía 22,4 partes de biperidilo-4:4', 1,5 partes de biperidilo 2:4' y 1,5 partes de biperidilo-2:2'.

25. EJEMPLO 5.

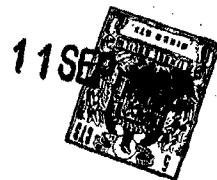
30. Se calentó en condiciones de reflujo una mezcla de 10 g. de cloruro de aluminio y 440 g. de piridina seca, iniciándose la interacción por adición de 2 g. de cloruro mercuríco, seguida, 5 minutos después, por 1 g. de sodio (en forma de dispersión al 33%

11 SEP.



280703

- en trimetilbenceno), y el reflujo se continuó durante 5,5 horas. La mezcla resultante se trató a continuación con 25 g. de una solución acuosa al 15 % de hipoclorito sódico. El producto contenía 18 g. de bipyridilo-4:4' correspondiente a una eficiencia del 21 % con respecto al aluminio usado, y del 23 % en relación con la piridina empleada.
- 5.
- La repetición del procedimiento de este ejemplo utilizando 2 g. de cloruro mercúrico y 2 g. de sodio en forma de una dispersión al 33 % en trimetilbenceno, como iniciadores, proporcionó un producto de reacción que contenía 24,4 g. de bipyridilo-4:4' correspondientes a una eficiencia de 29 % con respecto al aluminio usado y del 31 % en relación con la piridina empleada.
- 10.
- 15.
- La repetición del procedimiento de este ejemplo utilizando como iniciador 4 g. de sodio en forma de una dispersión al 33 % en trimetilbenceno, pero sin cloruro mercúrico, proporcionó un producto de reacción que contenía 6,3 g. de bipyridilo-4:4' correspondientes a una eficiencia de 7 % del aluminio o de la piridina usados.
- 20.
- EJEMPLO 6.
- Se calentó en condiciones de reflujo, una
- 25.
- mezcla de 10 g. de polvo de aluminio y 528 g. de piridina, durante 2,5 horas, después de la iniciación de la interacción mediante 1 g. de cloruro mercúrico y 2 g. de sodio en forma de dispersión al 33 % en trimetilbenceno. Luego se insufló a través de la mezcla de reacción, durante 6 horas, una corriente de mezcla de aire/
- 30.



280703

nitrógeno (1:1). El producto resultante contenía 21,6 g. de biperidilo-4:4' correspondiente a una eficiencia de 25 % con respecto al aluminio usado, o del 26% en relación con la piridina empleada.

5. EJEMPLO 7.

La interacción de una mezcla de 399 g. de piridina y 10 g. de polvo de aluminio, se inició por adición de 3 g. de cloruro mercúrico y se continuó durante 3,75 horas con reflujo. La mezcla se oxidó a continuación insuflando una corriente de mezcla aire-nitrógeno (1:1) a través de aquella, como en el ejemplo 6. El producto resultante pesó aproximadamente 434 g. de estos, 371 g. se mezclaron con 540 g. de agua y se extrajeron en totalidad con 900 cc. de cloroformo.

10. El extracto clorofórmico se destiló fraccionadamente y se obtuvieron 289 g. de piridina y una fracción de 11 g. de biperidilo bruto, de la que se recuperaron 8,6 g. de biperidilo-4:4' por cristalización en éter de petróleo.

15. EJEMPLO 8.

La interacción de una mezcla de 400 partes de piridina y 10 partes de polvo de aluminio, se inició por adición de 1 parte de cloruro mercúrico, seguida por una parte de sodio, y luego la mezcla se sometió a reflujo durante 6 horas y finalmente se oxidó insuflando en ella una corriente de mezcla aire-nitrógeno (1:1) como en el ejemplo 6. El producto resultante se trató con 40 partes de agua, y luego se sometió a destilación fraccionada, primero a la presión atmosférica, para proporcionar 319 partes de piridina, y luego a una pre-

20. 25. 30.



280703

sión de 1 a 2 mm para proporcionar una fracción de 25 partes de biperidilo bruto, de la que se aislaron 16 partes de biperidilo-4:4' puro, por cristalización en éter de petróleo.

5. EJEMPLO 9.

Se sometió a reflujo durante 2,75 horas, una mezcla de 10 partes de polvo de aluminio y 400 partes de piridina, después de haberse iniciado la interacción, por adición de 3 partes de cloruro mercúrico, y la mezcla resultante se oxidó insuflando en ella una corriente de una mezcla aire-nitrógeno (1:1), como en el ejemplo 6. El análisis del producto resultante, por cromatografía gas-líquido, demostró que contenía 17 partes de biperidilo-4:4', correspondientes a una eficiencia del 19 % sobre la base del aluminio usado, o del 22 % con respecto a la piridina empleada.

La repetición del procedimiento de este ejemplo, utilizando como iniciador 1,5 partes de cloruro mercúrico y 1,5 partes de sodio, dió un producto que se comprobó por análisis que contenía 28,4 partes de biperidilo-4:4', correspondientes a una eficiencia de 32 % sobre la base del aluminio usado, o de 34 % con respecto a la piridina empleada.

EJEMPLO 10.

Se calentó a 100° C, durante 2 horas, una mezcla de 10 partes de polvo de aluminio y 444 partes de piridina, después de iniciarse la interacción con 2 partes de cloruro mercúrico y 2 partes de sodio. La mezcla resultante se oxidó a continuación por adición de 140 partes de nitrobenzeno. El producto final así ob-

11 SEP. 

280703

tenido se comprobó que contenía 24 partes de biperidilo-4:4', correspondientes a una eficiencia de 27,4 % sobre la base del aluminio usado, y de 34,3 % con respecto a la piridina consumida.

- 5. La repetición del procedimiento de este Ejemplo, excepto que la interacción del aluminio-piridina se realizó durante 17 horas a 30° C, y que la etapa de oxidación se llevó a cabo por adición de 66 partes de nitrobenceno, proporciono 17,3 partes de biperidilo-4:4' correspondientes a una eficiencia de 20 % del aluminio empleado y del 29 % con respecto a la piridina usada.

EJEMPLO 11.

- 15. La interacción de 10 partes de polvo de aluminio con piridina, sometidas a reflujo, se inició por adición de 2 partes de cloruro mercúrico seguido por 2 partes de sodio. La cantidad de piridina se varió para evitar la viscosidad demasiado elevada en la mezcla, y los periodos de interacción se alteraron como se indica en la tabla siguiente. La mezcla de reacción así formada, se oxidó insuflando a su través una corriente de mezcla aire-nitrógeno (1:1), como en el ejemplo 6.

Periodo de interacción

	<u>1 hora</u>	<u>4,5 horas</u>	<u>24 h.</u>
25. Piridina usada (partes)	352	528	528
Biperidilo-4:4' formado (partes)	8	9,9	12,7
Eficiencia sobre aluminio (%)	9	11	15
Eficiencia sobre piridina (%)	18	12	18

11 SEP.



280703

EJEMPLO 12.

La interacción de 10 partes de polvo de aluminio y 399 partes de piridina, se inició con 3 partes de cloruro mercuríco y se continuó durante 3,75 horas a 116° C. La mezcla de interacción se oxidó a continuación haciendo pasar a su través una corriente de mezcla aire-nitrógeno (1:1) como en el ejemplo 6. El análisis del producto demostró que contenía 14,3 partes de biperidilo-4:4', correspondientes a una eficiencia del 16% con respecto al aluminio o del 17,4 % con respecto a la piridina consumida.

El procedimiento de este ejemplo se repitió, excepto que se utilizaron 150 partes de piridina, se añadieron 150 partes de N:N-dimetilanilina a la mezcla de interacción, después de iniciar ésta. El biperidilo-4:4' formado, contenía 1,7 partes correspondientes al 2% de eficiencia con respecto al aluminio y al 7 % de eficiencia con respecto a la piridina usada.

El procedimiento se repitió de nuevo utilizando una mezcla de 150 partes de piridina y 250 partes de N:N-dimetilanilina en lugar de las 399 partes de piridina. El biperidilo-4:4' así formado, se comprobó que eran 2,9 partes correspondientes a una eficiencia del 3 % sobre el aluminio o del 5 % sobre la piridina usados.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de



280703

- detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento se refiere a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra, número 32711/61 con fecha 12 de septiembre de 1.961,
5. acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: " PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE BIPIRIDILOS ";
10. caracterizándose por lo siguiente.
- 1ª.- Procedimiento de obtención de bipiridilos, caracterizado por comprender la interacción de una piridina y aluminio, y la oxidación del producto de interacción así formado.
15. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la interacción de la piridina y el aluminio se inicia por un material que puede ayudar a desintegrar la película superficial de óxido del aluminio.
20. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado por usarse mercurio o un compuesto de mercurio como iniciador.
- 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado por usarse cloruro mercúrico como iniciador.
25. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la interacción de la piridina y el aluminio se inicia por un material que puede fomentar
30. la formación de radicales libres en la mezcla aluminio-



280703

piridina.

6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado por usarse un metal alcalino como iniciador.

5. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6ª, caracterizado por usarse una dispersión de sodio o potasio, como iniciador.

10. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado por usarse un halógeno como iniciador.

9ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado por usarse bromo o yodo como iniciador.

15. 10ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por usarse como iniciador, primero un material que puede ayudar a desintegrar la película superficial de óxido del aluminio, y luego un material que puede fomentar la formación de radicales libres en la mezcla aluminio-piridina.

20. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 10ª, caracterizado porque la proporción de iniciador, es por lo menos, el 2 % en peso del aluminio presente en la mezcla a someter a la interacción.

25. 12ª.- Procedimiento, según reivindicación 11ª, caracterizado porque la proporción de iniciador, es por lo menos, el 5 % en peso del aluminio presente en la mezcla a someter a la interacción.

30. 13ª.- Procedimiento, según lo especificado

280703

280703

- 21 -

11



280703

en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque la piridina es la verdadera piridina.

5. 14ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque la acción se realiza a una temperatura del orden de 60º C a 120º C.

10. 15ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque la interacción se realiza en presencia de un diluyente que es un disolvente para los bipyridilos y el producto de interacción aluminio-piridina.

16ª.- Procedimiento, según reivindicación 15ª, caracterizado porque el diluyente es un exceso de la piridina.

15. 17ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizado porque la oxidación se realiza mediante oxígeno o una mezcla de oxígeno con un gas diluyente inerte.

20. 18ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, caracterizado porque la oxidación se realiza con cloro.

25. 19ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 18ª, caracterizado porque la oxidación se realiza en presencia de un diluyente líquido que reduce la viscosidad de la mezcla.

20ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 19ª, caracterizado porque el diluyente líquido es el agua.

30. 21ª.- " Procedimiento de obtención de bi-

11 SEP.



280703

piridilos "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 11 SEP. 1962

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER