

285386



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No G.15933

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de separación de 4:4' bipi-  
ridilo, de una mezcla que lo con-  
tenga".

==.==.==.==.==.

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-  
dres, Inglaterra.

==.==.==.==.==.

Este invento se refiere a un procedimiento  
para separar 4:4'-bipiridilo de mezclas que lo contengan y, especialmente, de mezclas de bases formadas en procedimientos de preparación de bipiridilos partiendo de piridina.

5.

285386

23 FEB 1960



- 2 -

- El 4:4'-bipiridilo es un intermediario útil para la fabricación de materiales herbicidas, pero los productos correspondientes derivados de los distintos bipiridilos isómeros, pueden diferir considerablemente en su actividad herbicida. La mayor parte de los métodos en la actualidad disponibles para obtener bipiridilos, dan origen a mezclas de isómeros, a menudo mezclados con polipiridilos más elevados, bases orgánicas polímeras y breas. En especial, el 4:4'-bipiridilo obtenido por oxidación de un producto de interacción sodio-piridina, contiene una proporción apreciable de 2:4'-bipiridilo. Por ser comercialmente conveniente obtener productos herbicidas de tipo tal que tengan una concentración elevada de agente activo y una actividad normalizada, se precisa algún método económico para purificar el 4:4'-bipiridilo. La separación del 4:4'-bipiridilo de las mezclas citadas, por medios convencionales, no es de ningún modo fácil, especialmente cuando el procedimiento se realiza en gran escala, a causa de las propiedades físicas similares de los isómeros. Los puntos de ebullición bipiridilos 2:4' y 4:4' son ambos próximos a 300°C, por ejemplo, y los intentos de separar estos cuerpos por destilación fraccionada, se obstaculizan por la tendencia de destilar los isómeros juntos.
- Se ha descubierto que el 4:4'-bipiridilo puede separarse muy fácil y sencillamente de las mezclas que lo contengan, y especialmente de la mezcla con sus isómeros y otras bases, en forma de su hidrato. Este hidrato de 4:4'-bipiridilo, es prácticamente un dihidrato, y es relativamente insoluble en agua.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

285386

23 FEB 1953



- 3 -

5. Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento perfeccionado para separar 4:4'-bipiridilo de una mezcla que lo contenga, que consiste en tratar ésta con agua en condiciones que den lugar a la formación de hidrato de 4:4'-bipiridilo, y en separar éste a continuación.

10. El procedimiento de este invento es especialmente aplicable a la separación del 4:4'-bipiridilo de los 2:4'-bipiridilo y 2:2'-bipiridilo asociados y puede utilizarse para separar el 4:4'-bipiridilo en estado prácticamente puro. Las mezclas que contienen 4:4'-bipiridilo, especialmente adecuadas para el tratamiento por el procedimiento de este invento, comprenden las mezclas de bases, predominantemente bipiridilos, obtenidas de productos de interacción metal-piridina, por ejemplo por oxidación. Las mezclas de bases obtenidas de los productos de interacción de sodio-piridina, en especial, tienden a contener gran parte del isómero 2:2' además del isómero 4:4', y se tratan con ventajas especiales mediante el procedimiento de este invento.

15. Los productos brutos o mezclas de bases obtenidos de los productos de la interacción de magnesio-piridina y de aluminio-piridina, tienden a contener una proporción mucho más elevada de isómero 4:4', pero, aún así,

20. el procedimiento de este invento ofrece un método muy sencillo y rápido para aislar y purificar el producto.

25. La mezcla que contiene 4:4'-bipiridilo, puede tratarse directamente con agua a una temperatura inferior a la de descomposición del hidrato (o sea, por debajo de 60°C aproximadamente). Para reducir al mí-

30.

285386

23 FEB



- 4 -

mo la inclusión de impurezas en el hidrato sólido, sin embargo, se prefiere que la mezcla que contiene 4:4'-bipiridilo, se trata con agua a una temperatura superior a la de descomposición del hidrato (o sea, por encima de 60°C aproximadamente) y, con preferencia, superior a unos 80°C, y que la mezcla tratada se lleve a una temperatura inferior a la que se forma el hidrato y se separa de la mezcla citada.

5.

Con preferencia, la mezcla que contiene 4:4'-

10.

bipiridilo, se disuelve en agua a una temperatura superior a 60°C, y con preferencia superior a 80°C, y la solución resultante se enfría luego a una temperatura inferior a 60°C para hacer que el hidrato se separe por cristalización. Si queda algún material sin disolver después de haberse disuelto los bipiridilos a la temperatura más elevada, puede retirarse antes de enfriar la solución.

15.

La conversión del 4:4'-bipiridilo en su hidrato,

20.

puede realizarse muy convenientemente utilizando vapor, por ejemplo haciendo pasar éste a través de una solución o suspensión acuosa de la mezcla de bipiridilos. Esta se disuelve en agua a temperaturas superiores a unos 80°C, y la disolución puede realizarse convenientemente haciendo pasar vapor a través de una pasta acuosa de la mezcla de bipiridilos, hasta que estos se disuelvan.

25.

La proporción de agua a utilizar en el tratamiento es con preferencia suficiente para proporcionar

30.

una composición razonablemente flúida sin introducir tanta agua que dificulte la precipitación del hidrato de 4:4'-bipiridilo, por hallarse presente en una con-

225386

23 FEB



centración demasiado diluida, o que la filtración del líquido acuoso resultante se haga indebidamente pesada a causa del volumen de líquido a manejar. Así, con preferencia, la cantidad de agua usada es de entre 1 y 10 veces el peso de la mezcla de biperidilos. Cuando se emplea vapor como origen de calor, debe tenerse en cuenta el agua introducida en la mezcla por condensación de aquél.

10. Dado que el hidrato de 4:4'-biperidilo es menos soluble en agua fría que agua caliente, es aconsejable dejar que la mezcla acuosa caliente se enfríe lo bastante para que el hidrato cristalice y se separe de la mezcla. Además, dado que el isómero 2:4'- es más soluble en agua fría que en agua caliente, el enfriamiento de la mezcla tratada implica un pequeño riesgo de separación del isómero 2:4'. La temperatura exacta a que la mezcla tratada se enfría, no parece ser muy tentativa, pero, preferiblemente, es inferior a 30°C. En la práctica se ha comprobado la gran conveniencia de enfriar la mezcla tratada, a la temperatura ambiente o por debajo de ella, antes de separar el hidrato de 4:4'-biperidilo. La formación del hidrato es corrientemente rápida, pero generalmente conviene dejar que la mezcla repose hasta que la cristalización es completa.
25. Como variante, la mezcla de bases puede disolverse en un disolvente orgánico y puede añadirse agua suficiente para precipitar el 4:4'-biperidilo al estado de hidrato. Se prefiere un disolvente en el que el hidrato sea poco soluble apenas soluble, y especialmente un disolvente orgánico que sea prácticamente in-
- 30.

285386



- 6 -

- miscible con el agua, por ejemplo, un hidrocarburo halogenado, tal como tricloroetileno, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, o un hidrocarburo disolvente, tal como tolueno, benceno o una fracción de petróleo, Si se desea, pueden usarse mezclas de disolventes. El tratamiento con agua, se aplica con preferencia a una temperatura próxima a 30°C. Cualesquiera materiales en el disolvente orgánico pueden retirarse, por filtración, antes del tratamiento con agua.
- 5.
10. El hidrato puede separarse de las fases líquidas, en cualquiera de los procedimientos antes descritos, por técnicas convencionales, por ejemplo, por filtración, centrifugación, decantación, o combinaciones de esas técnicas. El hidrato sólido puede lavarse a continuación, especialmente con agua fría, para separar el líquido adherido y cualesquiera impurezas del mismo.
- 15.
20. El hidrato de 4:4'-bipiridilo, puede utilizarse o conservarse como tal, o puede convertirse en el 4:4'-bipiridilo anhidro, de modo conocido, por ejemplo calentándolo por encima de 60°C para eliminar el agua de hidratación. Si el hidrato se calienta a presión reducida, el secado puede realizarse a temperatura inferior. El material anhidro puede destilarse o recristalizarse, si se desea.
25. El 4:4'-bipiridilo, puede utilizarse para la preparación de productos herbicidas por ejemplo por cuaternización con sulfato de metilo, cloruro de metilo u otros agentes cuaternizadores.
30. Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcen

285386

- 7 -



tajes son ponderales.

EJEMPLO 1 - Se hizo borbotear vapor, a la presión atmosférica, en el interior de una lechada de 200 partes de mezcla bruta de biperidilo en 200 partes de agua fría, hasta la disolución completa de toda la mezcla, y después, durante 10 minutos más. Luego se interrumpió el paso de vapor, y la solución resultante se enfrió a una temperatura de 5° a 10°C. El precipitado de hidrato sólido de 4:4'-biperidilo, que se separó de la solución enfriada, se recogió por filtración y se secó al aire. El rendimiento de producto fueron 150 partes, que correspondió a una recuperación de 95% (calculada en forma de dihidrato).

La mezcla bruta de biperidilo usada en el procedimiento de este Ejemplo, se preparó por oxidación de un producto de interacción sodio-piridina y contenía 64,7% de 4:4'-biperidilo, 31,6% de 2:4'-biperidilo y 3,7% de impurezas secundarias (especialmente piridina y polímeros de bases orgánicas obtenidas como impurezas en la preparación de la mezcla bruta de piperidilo partiendo de la piridina).

EJEMPLO 2 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando 2000 partes de agua y 500 partes de una mezcla cruda de biperidilo, que contenía 70,8% de 4:4'-biperidilo, 21,5% de 2:4'-biperidilo y 7,7% de impurezas secundarias (análogas a las presentes en la mezcla de biperidilo del Ejemplo 1).

El rendimiento de hidrato de 4:4'-biperidilo, fué de 454 partes correspondientes a una recuperación prácticamente teórica, calculada al estado de dihidrato.

237  
285386



- 8 -

- EJEMPLO 3 - Se mezclaron a 20°C, con 150 partes de agua, 500 partes de una solución en tricloroetileno, de los biperidilos crudos, mezclados, obtenidos por oxidación de un producto de interacción de magnesio-piridina, y que contenía, aproximadamente, 58,8 partes de 4:4'-biperidilo. El precipitado cristalino formado, se recogió por filtración y su análisis demostró que contenía 47 partes de 4:4'-biperidilo en forma de su hidrato, representando una recuperación del 80%.

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 detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente británica presentada con fecha 27 de febrero de 1.962, nº 7634/62, 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 SEPARACION DE 4:4'-BIPIRIDILO, DE UNA MEZCLA QUE LO CONTENGA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento de separación de 4:4'-biperidilo de una mezcla que lo contenga, caracterizado por comprender el tratar ésta con agua en condiciones que den por resultado la formación de hidrato

285386<sup>2</sup>

3 FEB



- 9 -

de 4:4'-bipiridilo y el separar éste a continuación.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el 4:4'-bipiridilo se separa de bipiridilos isómeros.

5. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la mezcla de que se separa el 4:4'-bipiridilo, es la mezcla de bipiridilos obtenida de un producto de interacción de metal-piridina, por ejemplo por oxidación.

10. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado por usarse una mezcla de bipiridilos derivada de un producto de interacción de sodio-piridina.

5ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque se usa un producto derivado de un producto de interacción de magnesio-piridina o de aluminio-piridina.

6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la mezcla que contiene 4:4'-bipiridilo se trata con agua a una temperatura inferior a 60°C.

20. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la mezcla que contiene 4:4'-bipiridilo se trata con agua a una temperatura superior a 60°C, y con preferencia por encima de 80°C, y la mezcla tratada se enfría a continuación a una temperatura inferior a 60°C, y con preferencia por debajo de 30°C.

25. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque la mezcla que contiene el 4:4'-bipiridilo, se disuelve en agua a la temperatura supe-

30.

285386 23F



- 10 -

rior a 60°C y la solución resultante se enfría a la temperatura inferior a 60°C.

5. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la cantidad de agua usada es entre 1 y 10 veces el peso de la mezcla de bupiridilo.

10. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la mezcla que contiene 4:4'-bupiridilo, se disuelve en un disolvente orgánico y se añade agua suficiente para precipitar el 4:4'-bupiridilo al estado de hidrato.

11ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado porque el disolvente orgánico es un disolvente prácticamente inmiscible con el agua.

15. 12ª.- Procedimiento, según reivindicación 11ª, caracterizado porque el disolvente orgánico es un hidrocarburo o un hidrocarburo clorado.

20. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque el hidrato de 4:4'-bupiridilo se convierte en 4:4'-bupiridilo.

14ª.- "Procedimiento de separación de 4:4'-bupiridilo, de una mezcla que lo contenga"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

25. Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 FEB. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED. -

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY