

PATENTE DE INVENCION

325152

I.C.I. Case No. MD. 18238.

325152



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la separación de una sal
de 4:4'-bipiridilio de una mezcla o solución
que la contenga"

=.=.=.=.=

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

=.=.=.=.=

Este invento se refiere a un procedimiento
de separación útil en la producción de materiales
herbicidas.

En nuestra solicitud Británica Nº 36729/
5. 64 se describe un procedimiento para la producción



- de sales bis-cuaternarias de 4:4'-bipiridilo, que son materiales herbicidas de utilidad, partiendo de un N: N'-dialquil-tetrahydro-4:4'-bipiridilo, una quinona y un ácido. Este procedimiento produce pequeñas proporciones de una sal de N-alkuil piridinio como subproducto.
5. Otros compuestos oxidantes pueden usarse en lugar de la quinona pero normalmente la reacción predominante es que se forme sal de N-metil-piridinio con relativamente poca sal bis-cuaternaria. En dichos procedimientos es deseable disponer no solamente de un procedimiento para recuperar la sal bis-cuaternaria (que es un material valioso desde el punto de vista comercial), sino también de un procedimiento que permita la recuperación de la sal de N-alkuil piridinio. También es muy deseable el poder recuperar la valiosa sal de bipiridilio de otras mezclas o de otras soluciones diluidas que la contengan.
10. 15.

Actualmente hemos descubierto que las sales de 4:4'-bipiridilio forman un derivado insoluble con ácido amónico, que se puede usar con fines de separación o recuperación.

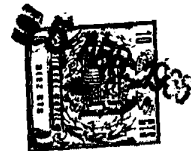
20.

Así, según el invento, proporcionamos un procedimiento para la separación de sal de 4:4'-bipiridilio de las mezclas o soluciones que la contengan tratando una solución que contiene la sal con ácido amónico, por lo que la sal de 4:4'-bipiridilio se precipita como un derivado insoluble.

25.

Este procedimiento es especialmente aplicable a las sales biscuaternarias de 4:4'-bipiridilio y particularmente a las sales de N: N'-dialquil-4:4'-bipiridilio.

30.



dilio. El procedimiento es útil en especial para separar dichas sales de la mezcla con sal de N-alquil piridinio.

5. El ácido amsónico es un nombre comunmente empleado para el ácido 4-4'-diamino-estilbenzeno-2:2'-didulfónico. Como el ácido en sí es solamente soluble en agua, se emplea convenientemente para los fines de nuestro invento en forma de una solución acuosa de una de sus sales solubles en agua, particularmente una sal de metal alcalino o una sal de amonio.
- 10.

15. El procedimiento se lleva a cabo, convenientemente, a un pH entre 7 y 12. A un pH más elevado existe la tendencia a descomponerse la sal de biperidilio y a un pH inferior existe la tendencia de que se precipite al ácido amsónico. El procedimiento se realiza convenientemente a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C.

20. El procedimiento de nuestro invento puede convenientemente llevarse a cabo tomando una solución acuosa de sales mezcladas que contengan sal de 4:4'-biperidilio, por ejemplo una solución como la que se produce en la reacción descrita en nuestra memoria N° 36729/64, y añadiendo a la misma una solución
25. acuosa de ácido amsónico, por ejemplo en la forma de su sal de disodio, en suficiente cantidad para proporcionar un ligero exceso sobre el calculado como equivalente de la sal de 4:4'-biperidilio presente. Con este fin la cantidad necesaria se calcula fácilmente
30. partiendo de un análisis de la solución o ma-



terial empleados como material de partida. Si es un inconveniente analizar la solución o calcular la cantidad de sal de 4-4'-bipiridilio presente, la solución que contiene el ácido amsónico puede añadirse hasta que no haya más precipitación. Esta mezcla da por resultado la precipitación de la sal del ácido amsónico del catión de bipiridilio, que entonces puede recogerse por filtración, centrifugación, o cualquier otro medio apropiado, y puede librarse de la solución adherida lavándolo con agua. La sal de N-metil piridinio, o cualquier otro material presente, puede recuperarse de los filtrados, si así se desea, por ejemplo, mediante evaporación.

La sal así obtenida puede convertirse en una sal soluble de 4:4'-bipiridilio por tratamiento con una solución acuosa de un ácido, particularmente un ácido mineral como puede ser el clorhídrico o el sulfúrico, por lo que se precipita el ácido amsónico libre y el catión de 4:4'-bipiridilio entra en fase acuosa. No es absolutamente necesario pesar el ácido para esta etapa, puesto que el derivado de ácido amsónico es de un color azul verdoso oscuro y se puede continuar añadiendo ácido hasta el punto en que desaparezca este color indicando así la terminación de la reacción. Por separación de las fases sólida y líquida la sal de 4:4'-bipiridilio puede recuperarse entonces como solución acuosa y el ácido amsónico como un sólido que puede disolverse en álcali acuosa diluido y volverse a emplear para la recuperación de cantidades adicionales de sal de 4:4'-bipiridilio. El ácido amsónico puede recuperarse también por extracción con un disolvente en el que sea soluble.



El procedimiento de nuestro invento tiene la ventaja de que proporciona una técnica muy fácil de recuperación de la sal de 4:4'-bipiridilio de soluciones diluidas y mezclada con una gran variedad de otras sales (en particular las sales de piridinio íntimamente relacionadas con ella y las sales de 2:2'-bipiridilio). También tiene la ventaja de que la sal de 4:4'-bipiridilio se precipita en una forma que es muy fácil de convertir de nuevo a una sal soluble o a una solución concentrada (en cuya forma se expende normalmente en el mercado) y en la que el compuesto de precipitación se recupera también con facilidad para poderse volver a usar.

Nuestro procedimiento es especialmente aplicable a la conversión de una sal de 4:4'-bipiridilio en otra que tenga un anión diferente, por ejemplo a la conversión del cloruro en el sulfato. Con este fin, la solución de cloruro de bipiridilio se trata con una sal de ácido amónico soluble y se recoge el derivado de amonato de bipiridilio precipitado, se lava y se trata con el ácido deseado. Esto puede servir para convertir una sal corrosiva en otra menos corrosiva.

El invento se ilustra mediante los ejemplos siguientes, que no suponen una limitación a su alcance, en los que las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

25. EJEMPLO 1

Se mezcló una solución de 125,5 partes de dicloruro de N:N'-dimetil-4:4-bipiridilio y 28,8 partes de cloruro de N-metil piridinio en 500 partes de agua, con una solución de 194 partes de la sal de disodio de ácido 4:4'-diamino-estilbeno-2:2'-disulfónico en 1360 partes de agua.

325 152



5. El sólido precipitado formado de esta forma se recuperó por filtración y se lavó con 1800 partes de agua a aproximadamente 18°C. Se averiguó mediante análisis que el filtrado y los lavados contenían 27 partes de cloruro de piridinio metílico y menos de 5 partes de sal de biperidilio.

10. El sólido recogido se trató entonces por lavado con 1800 partes de ácido clorhídrico 1M seguido de 1600 partes de agua. Este procedimiento produjo un residuo sólido de ácido amónico insoluble que, después de secado, pesaba 181 partes; esto representa una recuperación casi cuantitativa de la cantidad usada. La solución acuosa contenía cloruro de N:N'-dimetil-4:4'-biperidilio, que se puede recuperar por evaporación hasta el punto de aridez.

15.

EJEMPLO 2

20. Se disolvió ácido amónico en una solución de amoníaco acuoso al 10% calentando la solución a 50°C y eliminando por ebullición el exceso de amoníaco. Se mezcló una solución de cloruro de N:N'-dimetil-4:4'-biperidilio con una proporción equimolar de una solución de amoníaco preparado según se ha descrito, y se recogió el precipitado verde azulado así formado hasta que los lavados se hallaron libres de ión de cloruro. El sólido húmedo se suspendió en agua a 50°C y se trató con la cantidad calculada del ácido elegido. Entonces se enfrió la mezcla, se recuperó el ácido amónico precipitado, por filtración, y se lavó completamente con agua y se concentraron el filtrado y lavados combinados bajo presión reducida. Esta concentración se puede llevar a cabo para
25.
30. obtener una solución de cualquier grado de concentración.



La recuperación de la sal de biperidilio y del ácido amónico fué prácticamente cuantitativa.

5. Este procedimiento se realizó empleando ácido sulfúrico, ácido metil-sulfúrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido fosfórico, para formar las sales correspondientes de N:N'-dimetil-4:4'-biperidilio.

La tabla siguiente resume los resultados obtenidos.

10.	Acido	% de recuperación del ión de biperidilio	% de recuperación del ácido amónico
	Sulfúrico	99.6	98.5
	Fosfórico	97.4	97.6
	Fórmico	98.1	99.1
	Oxálico	97.1	96.8
15.	Cítrico	96.5	98.2
	Tartárico	98.2	97.4
	Metilsulfúrico	98.5	96.9

20. Se desecó una muestra del ácido amónico precipitado y después se trató con ácido sulfúrico; así, 5 gms dieron 1,64 gms del ión de biperidilio (determinado polarográficamente) y 3,30 gms de ácido amónico.

Hallado: Ión de biperidilio 32,8%, ácido amónico 66,0%
 Exigido por la fórmula $C_{12}H_{14}N_2 \cdot C_{14}H_{14}NO_2S$: -
 Ión de biperidilio 33,4%, ácido amónico 66,6%.

25. EJEMPLO 3

Se prepararon soluciones acuosas de cada una de las siguientes sales de biperidilio y se mezclaron una solución acuosa de la sal amónica de ácido amónico, como en el Ejemplo 1:-

30. a) La sal bis-cuaternaria formada a partir de clo



racetamida de 4:4'-bipiridil y N:N'-dimetil.

b) La sal bis-cuaternaria formada a partir de clora cetamida de 4:4'-bipiridil y N:N'-dietil.

5. c) La sal bis-cuaternaria formada a partir de morfina de 4:4'-bipiridil y N-cloroacetil-3:5-dimetil.

d) di-ioduro de N:N'-dietil-4:4'-bipiridilio

Los precipitados insolubles de las sales de ácido amónico de los cationes de bipiridilio se formaron de una manera similar a la del procedimiento descrito en el Ejemplo

10. l.

N O T A

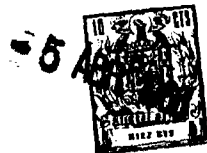
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 14577/65 de 6 de Abril de 1965, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE UNA SAL DE 4:4'-BIPIRIDILIO DE UNA MEZCLA O SOLUCION QUE LA CONTENGA", caracterizandose por lo siguiente:

25.

1.- Procedimiento para la separación de una sal de 4:4'-bipiridilio de una mezcla o solución que la contenga, caracterizado porque se tratan las soluciones que contiene dicha sal con ácido ansónico precipitandose la sal de 4:4'-bipiridilio como un derivado insoluble.

30.

325 152



- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de 4:4'-bipiridilio es una sal bis-cuaternaria de 4:4'-bipiridilio.
5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la sal de 4:4'-bipiridilio es una sal de N:N'-dialquil-4:4'-bipiridilio.
10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido amónico se usa en forma de una solución acuosa de una sal soluble en agua.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido amónico se usa en forma de su sal amónica o alcalina.
15. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo a un pH del orden de 7 a 12.
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura del orden de 0°C a 100°C.
20. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el derivado precipitado insoluble se recupera y se trata con una solución acuosa de un ácido, por lo que se obtiene una solución acuosa de una sal de 4:4'-bipiridilio del citado ácido junto con ácido sólido amónico.
25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el ácido usado es un ácido mineral.
30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el ácido usado es ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico.

5 ABR 1966

325 152

11.- "Procedimiento para la separación de una sal de 4:4'-bipiridilio de una mezcla o solución que la contenga", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

- 5 ABR. 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Avda. Euzkadi, 5. 48013 Leizor (Bizkaia)