



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. MD. 18399

327223

327223

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de una sal de 4:4'-  
bipiridilio N:N'-disustituída".

- - - - -

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

- - - - -

Este invento se refiere a la obtención de sales de bipiridilio N:N'-disustituídas y, especialmente, a la obtención de sales bicuaternarias - de 4:4'-dibipiridilo.

5. Es conocido el hacer reaccionar en



- tre sí el sodio y la piridina, a la temperatura ambiente o superior, y el hacer reaccionar luego el producto de interacción resultante, sodio-piridina, con un haluro alquílico, pero, anteriormente, esta reacción solo ha producido un jarabe que presentaba algunas de las propiedades de un tetrahidrobipiridilo pero del que era imposible separar N:N'-dialquil tetrahidrobipiridilos. Es también conocido, por la Memoria de la Solicitud de Patente Británica nº 42.616/62, pendiente de resolución, de los mismos Solicitantes, el preparar un producto de adición metal-piridina por ejemplo por la acción de una solución de un metal en un medio anhidro que contenga amonio, sobre una piridina.
5. solo ha producido un jarabe que presentaba algunas de las propiedades de un tetrahidrobipiridilo pero del que era imposible separar N:N'-dialquil tetrahidrobipiridilos. Es también conocido, por la Memoria de la Solicitud de Patente Británica nº 42.616/62, pendiente de resolución, de los mismos Solicitantes, el preparar un producto de adición metal-piridina por ejemplo por la acción de una solución de un metal en un medio anhidro que contenga amonio, sobre una piridina.
10. pendiente de resolución, de los mismos Solicitantes, el preparar un producto de adición metal-piridina por ejemplo por la acción de una solución de un metal en un medio anhidro que contenga amonio, sobre una piridina.
15. Se ha encontrado un procedimiento conveniente para la producción de sales de biperidilio partiendo de piridinas utilizando un producto de interacción metal-piridina obtenido por el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente antes citada.
20. tada.
- Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la obtención de una sal de biperidilio N:N'-disustituída, que comprende de la interacción de una piridina con una solución de un metal alcalino o alcalino-térreo, en un medio prácticamente anhidro, que contenga amoniaco, para obtener un producto de interacción metal-piridina, el hacer reaccionar este producto de interacción con un compuesto orgánico que contenga solamente un átomo de halógeno reactivo por molécula, para formar un
25. un metal alcalino o alcalino-térreo, en un medio prácticamente anhidro, que contenga amoniaco, para obtener un producto de interacción metal-piridina, el hacer reaccionar este producto de interacción con un compuesto orgánico que contenga solamente un átomo de halógeno reactivo por molécula, para formar un
30. de halógeno reactivo por molécula, para formar un



327223

1:1':4:4'-tetrahidro-4:4'-bipiridilo N:N'-disustituído y el convertir a continuación este último cuerpo en una sal de bipiridilio.

5. La solución metálica puede prepararse y hacerse actuar con la piridina, del modo descrito en la Solicitud al principio mencionada. En especial, se prefiere emplear una solución de un metal alcalino, por ejemplo sodio o potasio en un disolvente prácticamente anhidro que contenga amoniaco líquido y, opcionalmente, un diluyente orgánico tal como un éter. Los éteres adecuados para este objeto, incluyen, en especial, poliéteres en los que dos átomos de oxígeno están separados por una cadena de 2 átomos de carbono. Se prefiere que el éter contenga, en su estructura, por lo menos un grupo metoxi terminal. Así pueden usarse, por ejemplo, éteres de alcohol tetrahidrofurfurílico (por ejemplo el éter metílico) y di-éteres de glicol etilénico, y especialmente 1:2-dimetoxietano, bis-(2-metoxietil)éter y 1:2-bis-(2-metoxietil) éter, muy adecuado. Como variante, puede usarse una solución de litio o calcio en un disolvente análogo al descrito anteriormente para el sodio y el potasio. El producto de interacción metal-piridina obtenido por el empleo sodio de este procedimiento, se cree que es un N:N'-disodio 1:1':4:4'-tetrahidro-4:4'-bipiridilo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. La piridina usada en la obtención de un producto de interacción metal-piridina, puede ser la verdadera piridina o una piridina que lleve substituyentes que no se opongan a la reacción, por

327223



ejemplo piridinas que contengan substituyentes alquí-  
licos en las posiciones 2, 3, 5 ó 6.

5. El compuesto el orgánico halógeno, ha de contener solamente un átomo de halógeno por no lécula siendo con preferencia el átomo de halógeno, de cloro, bromo o iodo. El empleo de compuestos que contengan más de un átomo de halógeno, tiende a dar lugar a la producción de materiales polímeros de eie vado peso molecular, que no son utilizables en este
10. invento. El compuesto halógeno orgánico puede ser - un compuesto o aromático y, en especial, puede ser - un compuesto alquílico o aralquílico. Se prefiere - utilizar haluros alifáticos, y especialmente, alquí-  
licos.
15. El producto de interacción metal-  
piridina, se obtiene como suspensión o lechada, y su aislamiento de la suspensión o lechada, puede ser di fícil y peligrosa por su naturaleza explosiva en con tacto con el aire. Así pues, se prefiere emplear el
20. producto de interacción metal-piridina, como la sus-  
pensión o lechada, sin aislamiento intermedio. La -  
proporción de disolvente en la suspensión o lechada,  
ha de ser, por lo menos, suficiente para mojar el pro ducto de interacción metal-piridina, y las técnicas
25. normales para la preparación del producto de interac-  
ción metal-piridina, dan origen corrientemente a una  
composición que contiene más de la proporción mínima  
de disolvente. El compuesto halógeno orgánico, pue-  
de utilizarse como solución en un disolvente análogo
30. o idéntico al que está disuelto el producto de inte-

327223



- racción metal-piridina, o puede usarse sin disolver, en el estado gaseoso o líquido. La forma más adecuada para usar el compuesto halógeno orgánico, variará con el compuesto especial que se utilice, y puede -
5. descubrirse por sencillos experimentos. El compuesto halógeno orgánico, con preferencia, se añade a la suspensión o lechada de producto de interacción metal-piridina, o como variante, el producto interacción metal-piridina puede añadirse al compuesto halógeno orgánico. La reacción del compuesto halógeno -
10. orgánico y el producto de interacción metal-piridina, es enérgicamente exotérmica y por tanto, conviene proporcionar algún método para eliminar calor de la mezcla de reacción. Un método conveniente para controlar la temperatura de la reacción, cuando se utilizan
15. una solución o lechada del producto de interacción metal-piridina que contenga amoníaco líquido, es dejar que se evapore algo de amoníaco líquido. Se prefiere que el compuesto halógeno orgánico y el producto de interacción metal-piridina actúen entre sí a una
20. temperatura comprendida entre  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $0^{\circ}\text{C}$ .

Se prefiere emplear dos moles o algo más del compuesto halógeno orgánico, para cada mol de producto de interacción metal-piridina; menos de

25. dos moles del compuesto halógeno orgánico, dejarían sin reaccionar algo del producto de interacción metal-piridina y podrían llevar a la producción de productos indeseados en las últimas etapas del procedimiento.

30. El periodo de reacción para que -



ésta se complete, variará con los reactivos, con su concentración y con la temperatura, pero se ha comprobado que en general son adecuados los periodos comprendidos entre 15 minutos y 24 horas.

51. Cuando la reacción del producto de interacción metal-piridina y el compuesto halógeno orgánico es completa, el tetrahidro-4:4'-bipiridilo N:N'-disustituído puede recuperarse de la mezcla de reacción, por métodos convencionales, por ejemplo el exceso de disolvente puede recuperarse por evaporación, y el tetrahidrobipiridilo puede extraerse del residuo por un disolvente orgánico tal como el éter. Como variante, la mezcla bruta de reacción, que contiene el tetrahidro-4:4'-bipiridilo N:N'-disustituído, o la mezcla bruta de reacción de la que se ha retirado la parte más volátil del disolvente por evaporación, puede utilizarse directamente en la conversión del tetrahidro-4:4'-bipiridilo, N:N'-disustituído, en sales de bipiridilio.
10. Los tetrahidro-4:4'-bipiridilos N:N'-disustituídos pueden convertirse en sales de bipiridilio N:N'-disustituídas, que son útiles como herbicidas, por procedimientos tales como los descritos en las Solicitudes de Patente Británica nº 14.720/64, 36.729/64 y 22.773/65, por ejemplo tratando el tetrahidro-4:4'-bipiridilo N:N'-disustituído, con un agente oxidante que es un aceptor de hidrógeno y tiene un potencial redox más positivo que -1,48 voltios. Los agentes oxidantes adecuados para usarse en este procedimiento, son quinonas tales como la benzoquinona,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

327223



y ácidos carboxílicos insaturados, reducidos, y sus derivados, por ejemplo ácido maleico y anhídrido maleico.

5. Este invento se aclara, sin limitarse, haciendo referencia al Ejemplo siguiente:

EJEMPLO

10. Se disolvieron 5 g de sodio en 300 cc de amoniaco líquido y se agitó, a  $-35^{\circ}\text{C}$  y durante 1 hora, en una atmósfera de argón. Se añadieron a la mezcla 17 cc de piridina, hasta desaparecer el color azul. Luego se hizo pasar al interior de la mezcla agitada una corriente lenta de cloruro de metilo gaseoso, durante unos 30 minutos, hasta que la mezcla se transformó en incolora. Para asegurar la reacción completa, se añadieron otros 10 g de cloruro de metilo líquido, y luego 300 cc de éter dietílico. La mezcla de reacción se trasladó a un frasco lleno de argón, y el amoniaco y el exceso de cloruro de metilo se separó en una corriente de argón. La solución restante, se secó con 55 g de sulfato magnésico anhidro, se filtró y el éter se retiró por evaporación, para obtener 15,5 g de N:N'dimetil tetrahidro-4:4'-bipiridilo, que luego se disolvió en 150 cc de éter bis-(2-metoxietílico) y se añadió a gotas, con agitación rápida, una solución de 18,4 g de 1:4'-benzoquinona en 250 cc de éter bis-(2-metoxietílico). La adición se realizó a  $0^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de 50 minutos, cuidando de excluir la humedad y el aire. En cuanto se añadió la quinona se separó inmediatamente un sólido azul-violeta brillante. Al terminar la adición, se
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

327223



agregó gradualmente una solución acuosa de ácido clorhídrico (25 g de ácido diluido a 35% en 200 cc de agua). La solución resultante se analizó polarográficamente y colorimétricamente para el ión N:N'-dimetil-4:N'-dimetil-4:4'-bipiridilio, el rendimiento de cloruro de N:N'-dimetil-4:4'-bipiridilio, era del 65% aproximadamente del teórico, sobre la base del N:N'-dimetil tetrahidro-4:4'-bipiridilo.

N O T A

10. 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 fecha 28 de Mayo de 1.965, bajo el número 22774/65, acogiéndose por 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 OBTENCION DE UNA SAL DE 4:4'-BIPIRIDILIO N:N'-DISUSTITUIDA"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de una sal de 4:4'-bipiridilio N:N'-disustituida, caracterizado por comprender la interacción de una piridina tal como piridina con una solución de un metal alcalino ó alcalino térreo tal como sodio ó potasio en un medio líquido prácticamente anhidro que con
- 30.

327223<sup>9</sup> -



- tenga amoniaco y opcionalmente un diluyente orgánico inerte, tal como el éter bis-(2-metoxi-etílico) para formar un producto de interacción metal-piridina, la interacción del producto resultante metal-piridina de
5. interacción, con un compuesto orgánico que contenga solamente un átomo de halógeno reactivo por molécula, para formar 1:1': 4:4'-tetrahidro-4:4'-bipiridilo N:N'-disustituído y la conversión posterior de este cuerpo en una sal de biperidilio.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto halógeno orgánico contiene solamente un átomo halógeno - por molécula.
15. 3ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto halógeno orgánico es un compuesto alifático.
20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto halógeno orgánico es un haluro alquílico.
- 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto halógeno orgánico es un cloruro, bromuro o ioduro.
25. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto halógeno orgánico es el cloruro de metilo.
30. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracteri



zado porque el producto de interacción metal-piridina, en forma de suspensión se somete a interacción con el haluro orgánico.

5. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el haluro orgánico se añade al producto de interacción metal-piridina.

10. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción entre el producto de interacción metal-piridina y el haluro orgánico, se enfría.

15. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse dos moles del compuesto halógeno orgánico por mol de producto de interacción metal-piridina.

20. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tetrahidro-4:4'-bipiridilo N:N'-disustituído no se aísla antes de convertirse en sal de bipiridilio.

25. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tetrahidro-4:4'-bipiridilo N:N'-disustituído se convierte en la sal de bipiridilio correspondiente, por un agente orgánico de oxidación que es un aceptor de hidrógeno y tiene un potencial redox más positivo que -1,48 voltios.

30. 13ª.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente oxi-

327223



dante es una quinona.

- 14ª.- Procedimiento para la obtención de una sal de 4:4'-bipiridilio N:N'-disustituída; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

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

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES  
LIMITED,

27 MAY. 1966

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

Firmado: F. Hernández Ruiz