

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE 07	A-01
CLASE >	N



7 AGO, 1969

=====

PATENTES DE INVENCION

=====

Ref: ICI Case MD.21188 - SPAIN.

Memoria Descriptiva

368994

sobre:

Procedimiento para la producción de sales de
4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituidas.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a la fabri-
cación de sales de bipiridilio y particularmente a
un procedimiento para la fabricación de sales de 4,4'-
bipiridilio 1,1'-disustituidas, que son útiles como
herbicidas.

5.



De acuerdo con el presente invento se provee un procedimiento para la fabricación de una sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituída que comprende reaccionar una sal de 4-cianopiridinio N-sustituída con amoniaco o un hidróxido de metal alcalino y subsiguientemente oxidar el producto de interacción.

La reacción puede ser llevada a cabo por simple mezcla de los reactivos y calentamiento de esta mezcla si se desea, pero es preferible llevar a cabo la reacción, en presencia de un disolvente en el cual ambos reactivos sean solubles. Un disolvente particularmente apropiado es el agua, especialmente dado que el amoniaco o un hidróxido de metal alcalino se emplean bajo la forma de una solución acuosa. No obstante, una amplia variedad de disolventes orgánicos puede ser utilizada si se desea. Ejemplos de disolventes orgánicos apropiados lo constituyen los éteres, por ejemplo tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; cetonas, por ejemplo acetona; bases orgánicas, por ejemplo piridina; amidas, particularmente alquilamidas terciarias, por ejemplo dimetilformamida; sulfóxidos, por ejemplo dimetilsulfóxido; sulfonas por ejemplo sulfolano; nitrilos, por ejemplo acetonitrilo; alcoholes, por ejemplo etanol; compuestos nitro, por ejemplo nitropropano y carbonatos de alquilo y sulfatos, por ejemplo carbonato de propileno y dimetilsulfato. También pueden usarse, si se desea, mezcla de estos disolventes.

La temperatura a la cual la reacción se lleva a cabo no es crítica y, por ejemplo, puede hallarse comprendida entre 0°C hasta 150°C, especialmente entre 10°C y 100°C. De preferencia, la reacción se lleva a cabo entre 10°C y 50°C. El pH aparente de la mezcla de reacción es inicialmente



AGU. 1939

te superior a 7 y, de preferencia, superior a 9. Las sales de biperidilio tienden a ser inestables en presencia de álcali y por consiguiente se prefiere dejar que el pH aparente de la mezcla de reacción se eleve durante ésta a un valor inferior a 9..

5. Puede convertirse cualquier sal de 4-ciano-piridinio N-sustituída a una sal de biperidilio mediante este proceso y sales particularmente apropiadas son aquellas que tienen un sustituyente alquilo o carbamido alquilo en el átomo de nitrógeno del núcleo piridina. Grupos alquilo que contienen hasta 10 átomos de carbono, y especialmente de 1 a 4 átomos de carbono, resultan preferibles. El sustituyente carbamido alquilo tiene la fórmula $-R_1-CO-NR_2R_3$ en la cual R_1 es un radical hidrocarburo (especialmente el radical metileno) y R_2 y R_3 son hidrocarburos o radicales hidrocarburos sustituidos, y en donde R_2 y R_3 pueden, juntamente con el átomo de nitrógeno agregado constituir un anillo heterocíclico. La sal es, convenientemente, un haluro y especialmente una sal de cloruro, aun cuando pueden emplearse otras sales si se desea. El núcleo de piridina puede estar sustituido, por ejemplo por grupos alquilo en la posición 2, 3, 5 ó 6.

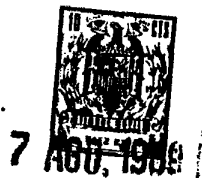
10. La reacción entre la sal de 4-ciano-piridinio y el amoniaco o hidróxido de metal alcalino produce la liberación de iones cianuro en la mezcla de reacción y estos aniones son preferentemente impedidos de reaccionar con el producto de interacción tan pronto como sea posible luego de haberse formado ese producto.

15. La sal de 4,4'-biperidilio 1,1'-disustituída se obtiene del producto de interacción mediante oxidación la cual



- puede ser lograda con aire o diversos agentes oxidantes bajo condiciones ácidas, por ejemplo sulfato cérico en ácido sulfúrico diluido. Como agentes oxidantes apropiados, que pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos, pueden citarse los aceptores de electrones y que tienen un potencial redox en agua más positivo que -0,50 voltios comparados con el electrodo de colomelanos saturado. Como ejemplos de agentes oxidantes apropiados pueden citarse al sulfato cérico (en ácido sulfúrico diluido); sales metálicas, especialmente los haluros; anhídridos oxiácidos-inorgánicos, especialmente anhídrido sulfuroso; cloro, aire, preferentemente en conjunción con agua y/o anhídrido carbónico y/o, un ácido tal como el ácido acético o el ácido sulfúrico; agentes orgánicos oxidantes por ejemplo quinonas, tales como la benzoquinona, cloroanilo y antraquinona. La oxidación puede ventajosamente ser realizada bajo condiciones ácidas, siendo de preferencia el pH aparente de la mezcla de reacción inferior a 7, especialmente entre 4 y 6. El agregado del agente oxidante en un medio ácido es generalmente suficiente para lograr este resultado.

- Comúnmente es necesario aislar la sal de biperidilio final de los iones cianuro libres que se encuentran en la mezcla de reacción, por ejemplo si el producto intermedio de reacción es oxidado sin aislarlo priméramente de la mezcla de reacción intermedia. Se ha encontrado que los cationes de 4,4'-biperidilio 1,1'-disustituidos pueden ser separados de los iones de cianuro que se encuentran en la mezcla de reacción tratando ésta con un ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico, el cual es comúnmente conocido como "ácido amónico". El catión biperidilio es así precipitado de la mezcla



- bajo la forma de su amsonato en tanto que los iones cianuro permanecen en dicha mezcla. El precipitado puede entonces ser separado por filtración, lavado y secado de manera convencional y el ácido amsonico puede ser regenerado y recuperado para volverlo a usar, mediante acidificación de la sal amsonato, preferentemente empleando una solución acuosa de un ácido. El ácido empleado para recuperar al ácido amsonico puede elegirse de manera que provea el anión deseado para la sal de bupiridilio resultante, y puede por ejemplo ser ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido acético.
- 5.
- 10.

El ácido amsonico es sólo levemente soluble en agua y por lo tanto se lo emplea comúnmente en esta invención bajo la forma de una solución acuosa perteneciente a una de sus sales solubles en agua, de las cuales, convenientemente, puede ser una sal de metal alcalino o la sal de amonio. El tratamiento de la mezcla de reacción con ácido amsonico puede realizarse convenientemente a un pH comprendido entre 7 y 12, y a una temperatura de entre 0°C a 100°C.

15.

20. El catión de 4,4'-bupiridilio 1,1'-disustituido puede también separarse de los iones cianuro en la mezcla de reacción por contacto de esta mezcla con una resina de intercambio catiónico adecuada. De esta manera los iones cianuro pasan la resina y permanecen en la mezcla de manera tal que se encuentran separados del catión bupiridilio. Este catión puede subsiguientemente ser liberado desde la resina de intercambio iónico por tratamiento de la misma con un ácido. De esta manera se obtiene una sal de bupiridilio en la cual el anión es aquel provisto por el ácido. Como ejemplo de los aniones que pueden ser introducidos de esta manera en
- 25.
- 30.



la mezcla pueden citarse los iones cloro, sulfato y acetato.

Alternativamente, los iones cianuro pueden ser eliminados de los cationes bupiridilio empleando una resina de intercambio aniónico.

5.

La temperatura a la cual la mezcla se pone en contacto con la resina de intercambio iónico no es crítica pero puede convenientemente hallarse entre 0°C y 100°C. Como ejemplos de resina de intercambio catiónico pueden citarse las resinas Zeocarb, por ejemplo Zeocarb 225 (SRC-8), las resinas de intercambio catiónico Amberlite, por ejemplo resina Amberlite C6-120, y las resinas Deacidite. Como ejemplo de resina de intercambio aniónico que puede ser empleada cabe mencionar la Amberlite IRA 400.

10.

15.

Otra método para eliminar los iones cianuro de la mezcla de reacción conteniendo la sal de 4,4'-bupiridilio 1,1'-disustituido es acidificar y luego desgasificar la mezcla de reacción. De esta manera los iones cianuro se eliminan de la mezcla bajo la forma de cianuro de hidrógeno y el procedimiento resulta particularmente conveniente dado

20.

que el cianuro de hidrógeno así liberado puede ser reaccionado directamente con una base, por ejemplo hidróxido de sodio, para formar un cianuro que puede ser empleado para preparar una cantidad ulterior del catión bupiridilio. Puede utilizarse cualquier ácido mineral u orgánico que resulte

25.

en la formación de cianuro de hidrógeno, pudiéndose citar como ejemplos de ácidos apropiados al clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y acético. Alternativamente la solución puede ser acidificada mediante anhídrido sulfuroso. El ácido empleado puede elegirse de manera de proveer la especie anió-

30.



nica requerida en la sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituida.

5. La acidificación de la mezcla de reacción puede realizarse a cualquier temperatura a la cual el catión bipiridilio sea estable entre 0°C y 100°C. La mezcla puede ser desgasificada de la manera convencional, por ejemplo mediante burbujeo de aire o un gas inerte a través de ella bajo vacío o por ebullición. Puede apreciarse que esta técnica de acidificación seguida por desgasificación de la mezcla es simple de realizar y puede emplearse para eliminar desde dicha mezcla cualquier anión que forma con un protón un producto volátil que puede ser eliminado de la mezcla mediante desgasificación. Además de los iones cianuro, pueden eliminarse por medio de esta técnica también los iones haluro, especialmente los iones fluoruro y cloruro.
- 10.
- 15.

20. Los iones cianuro pueden también efectivamente ser eliminados desde mezcla conteniendo cationes de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido mediante la adición de las mezclas y a una temperatura comprendida entre 0°C a 100°C, de un reactivo que forme una sal compleja con los iones cianuro. Por ejemplo la adición de iones férricos o ferrosos bajo la forma de una sal tal como un sulfato o un haluro resulta en la formación de un ferrocianuro. En este caso los iones cianuro no se eliminan en realidad de la mezcla de reacción pero se impide efectivamente que reaccionen con la sal de bipiridilio debido a que se forman sales complejas con los cationes agregados.
- 25.

30. La sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituida puede también ser recuperada desde la mezcla de reacción mediante procesos de separación convencional, por ejemplo por extrac



ción de la mezcla con agua o una solución acuosa diluida de un ácido, tal como el sulfúrico, clorhídrico, fosfórico o acético. La fase acuosa puede entonces ser separada y la sal puede recuperarse de esta fase acuosa mediante evaporación del agua y cristalización de la sal.

5.

El invento queda ilustrado, pero de ninguna manera limitado, por los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Una solución de hidróxido de potasio en metanol fue agregada a una solución acuosa de ioduro de N-metil-4-cianopiridinio a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. La solución resultante tenía una coloración azul, y el color cambió gradualmente pasando por rojo hasta marrón. La resonancia de giro electrónico (RGE) de la mezcla marrón indicaba la presencia de radical catiónico de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio.

10.

15.

La mezcla fue entonces tratada con un exceso de sulfato cérico en ácido sulfúrico diluido como agente oxidante para dar 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, cuya presencia quedó indicada por análisis colorimétrico.

20.

Ejemplo 2

Una mezcla conteniendo cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, iones de metil piridinio e iones cianuro y otras impurezas, fue neutralizada (pH 7) por agregado de ácido sulfúrico diluido.

25.

Una solución acuosa neutra de la sal disódica del ácido amsonico se agregó a la mencionada mezcla neutralizada, con agitación. La mezcla resultante se convirtió en un color oscuro y se formó un precipitado negro de amsonato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio. Este precipitado se filtró

30.



7 ABB, 1969

y lavó con agua y luego fue secado en aire. El análisis indicó que el sólido negro así obtenido tenía una pureza superior al 98 % y que no podía detectarse en él la presencia de iones cianuro.

5. El sólido negro fué entonces tratado con una solución acuosa diluida de ácido sulfúrico, dando un sólido amarillo y una solución clara. El sólido, identificado como ácido amsólico, se filtró y la solución remanente fue analizada. Esta solución contenía cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio en una cantidad que representaba una recuperación casi cuantitativa de este catión a partir de la mezcla inicial. La solución estaba libre de iones cianuro e iones metil piridinio.

Ejemplo 3

15. Una mezcla conteniendo cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio e iones cianuro fue neutralizada agregando una solución de ácido clorhídrico diluida. Se hizo burbujear una corriente uniforme de gas nitrógeno a través de la mezcla, la cual se calentó hasta aproximadamente 100°C durante 30 minutos en cuyo tiempo se detectó cianuro de hidrógeno en la corriente de nitrógeno que salía del recipiente de reacción. Se dejó entonces enfriar la mezcla y el análisis de esta mezcla fría indicó que la cantidad de catión 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio era la misma que en la mezcla original impura. Los iones cianuro no pudieron ser detectados en la mezcla final.

Ejemplo 4

30. Una mezcla conteniendo cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio e iones cianuro fue neutralizada agregando una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico. La mezcla fué

7 AGO. 1965



5. entonces agregada a una solución acuosa de hipoclorito de sodio a un pH inferior a 9. El análisis de la mezcla resultante no detectó la presencia de iones cianuro y mostró que la cantidad de cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio era la misma que la mezcla original.

Ejemplo 5

10. Una mezcla conteniendo cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio e iones cianuro se neutralizó agregando una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico. La mezcla fue entonces mezclada con una solución acuosa de sulfato ferroso heptahidratado conteniendo un ligero exceso molar del heptahidrato respecto a los iones cianuro en la mezcla a ser tratada. No fue posible detectar iones cianuro en la mezcla de la cual una pequeña cantidad de ferrocianuro fue eliminada por filtración.
- 15.

Ejemplo 6

20. Una mezcla conteniendo cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio e iones cianuro fue pasada a través de una columna de intercambio aniónico que comprendía resinas de Deacidite FF. La solución recuperada en la base de la columna no contenía cantidades detectables de iones cianuro. La cantidad de cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio en la mezcla permaneció la misma.

Ejemplo 7

25. Una mezcla conteniendo cationes de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio y cianuro fue pasada a través de una columna intercambiadora iónica que comprendía resina Zeocarb 225 (SRC-8). La solución recuperada en la base de la columna contenía iones cianuro pero se encontraba libre de cationes 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio.
- 30.



7 AGO. 1969

5. Luego de separar la solución conteniendo iones cianuro, se pasó ácido clorhídrico acuoso N/10 a través de la columna y la solución recuperada en la base de ésta se encontró por análisis que contenía cationes 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio en una cantidad que representaba una recuperación cuantitativa de estos iones desde la mezcla inicial.

- 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 1 de julio de 1968, bajo
15. el número 31366/68, acogiéndose 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 PRODUCCION DE SALES
20. DE 4,4'-BIPIRIDILIO 1,1'-DISUSTITUIDAS, caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la producción de sales de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituidas, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una sal de 4-ciano-piridinio N-sustituida con un compuesto elegido entre amoniaco y un hidróxido de metal alcalino, y subsiguientemente oxidar el producto de interacción resultante.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en la presencia de un solvente para la sal de piridinio.



7 AGO 1969

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el solvente es un medio acuoso.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el solvente es agua.
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplea un solvente orgánico.
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y 150°C.
10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura se encuentra comprendida entre 10°C y 100°C.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura es de hasta 50°C.
15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la base es hidróxido de potasio.
- 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la base es hidróxido de amonio.
20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH inicial de la mezcla de reacción es superior a 9.
25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se permite elevar el pH de la reacción hasta un nivel inferior a 9.
30. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la oxidación del producto de interacción se lleva a cabo bajo condiciones áci



das.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo a un pH comprendido entre 4 y 6.

5. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de interacción se oxida por medio de aire.

10. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el producto de interacción se oxida mediante un agente oxidante que es un aceptor de electrones y que tiene un potencial redox en agua más positivo que -0,50 voltios comparado con el electrodo de calomel saturado.

15. 17.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se emplea aire juntamente con agua.

18.- Procedimiento según las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque se emplea aire juntamente con un ácido.

20. 19.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se emplea un agente oxidante inorgánico.

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el agente oxidante es una sal metálica.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el agente oxidante es sulfato cérico.

25. 22.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el agente oxidante es un anhídrido oxiácido inorgánico.

30. 23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el anhídrido oxiácido inorgánico es anhídrido sulfuroso.



- 24.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el agente oxidante es cloro.
- 25.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se emplea un agente oxidante orgánico.
5. 26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque se emplea una quinona.
- 27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de interacción es oxidado sin ser, priméramente, aislado de la mezcla de reacción.
10. 28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque luego de la oxidación del producto de interacción a la sal de biperidilio, la mezcla de reacción contiene iones cianuro libres y se separa el catión biperidilio de estos iones cianuro libres.
15. 29.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque la mezcla de reacción se trata con ácido amónico para precipitar el catión biperidilio bajo la forma de la sal de biperidilio del ácido amónico.
20. 30.- Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque el ácido amónico se emplea bajo la forma de una solución acuosa de alguna de sus sales solubles en agua.
25. 31.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque la sal soluble en agua es una sal de metal alcalino.
- 32.- Procedimiento según las reivindicaciones 29, 30 y 31, caracterizado porque el tratamiento con ácido amónico se lleva a cabo a un pH comprendido entre 7 y 12.
30. 33.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado



terizado porque el catión biperidilio es separado de los iones cianuro libres en la mezcla de reacción por medio de una resina de intercambio iónico.

5. 34.- Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado porque se emplea una resina de intercambio catiónico.

10. 35.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque se eliminan los iones cianuro libres de la mezcla de reacción acidificando esta mezcla y calentando la mezcla acidificada para eliminar el gas de cianuro de hidrógeno.

36.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque se emplea un ácido mineral para acidificar la mezcla de reacción.

15. 37.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque se emplea un ácido orgánico para acidificar la mezcla de reacción.

38.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado porque se emplea ácido acético.

20. 39.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque se emplea anhídrido sulfuroso para acidificar la mezcla de reacción.

25. 40.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque se agrega un reactivo a la mezcla de reacción, el cual forma una sal compleja con los iones cianuro libres.

41.- Procedimiento según la reivindicación 40, caracterizado porque el reactivo comprende tanto iones férricos cuanto iones ferrosos.

30. 42.- Procedimiento según la reivindicación 41, caracterizado

7 AGO. 1952



terizado porque el reactivo es una sal tanto iónica cuanto ferrosa.

5. 43.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 42, caracterizado porque la separación del catión bipyridilio de los iones cianuro libres se llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y 100°C .

10. 44.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de 4-ciano-piridinio N-sustituida es una sal de N-alquilo-4-ciano-piridinio.

45.- Procedimiento según la reivindicación 44, caracterizado porque el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15. 46.- Procedimiento según la reivindicación 45, caracterizado porque la sal de 4-ciano-piridinio N-sustituida es una sal de N-metil-4-ciano-piridinio.

20. 47.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 43, caracterizado porque la sal de 4-ciano-piridinio N-sustituida es una sal de N-carbamido-alquilo-4-ciano-piridinio.

48.- Procedimiento según la reivindicación 47, caracterizado porque la sal de 4-ciano-piridinio N-sustituida es una sal de N-carbamido-metil-4-ciano-piridinio.

25. 49.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 44 a 48, caracterizado porque el núcleo piridina de la sal 4-ciano-piridinio N-sustituida tiene por lo menos un sustituyente en la posición 2-, 3-, 5- y 6-.

30. 50.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 44 a 49, caracterizado porque la sal de 4-ciano-piridinio N-sustituida es un cloruro de 4-ciano-piridinio N-susti-



tuido.

51.- Procedimiento para la producción de sales de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituidas, tal y como queda sustanciálmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

7 AGO. 1969 !

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ AC. BO Y PRODA
p. Firmador A. GARCIA BRAVO