

374772' 2001



1er CERTIFICADO DE ADICION

SECCION TECNICA	ICI Case MD.21583 - SPAIN.
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE <u>e-07</u> <u>A-01</u>	
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>	

Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 311.666, concedida el 6 de diciembre de 1965, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA SAL 4:4'-BIPYRIDILIO, N:N'-DISUSTITUIDA".

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

Esta invención se relaciona con la producción de sales de bipyridilio y particularmente con un procedimiento de obtención de sales de 4,4'-bipyridilio 1,1'-disustituídas, útiles como herbicidas, mediante oxidación del correspondiente 1,1',4,4'-tetrahidro-4,4'-bipi-

5.



ridilo 1,1'-disustituído. **374772**

- En la memoria de la patente británica número 1.073.081, se ha descrito y reivindicado un procedimiento para la producción de una sal de 4,4'-bipiridilio N,N'- (o 1,1'-)-disustituída por tratamiento de un tetrahidrobipiridilo N,N'- (o 1,1'-)-disustituído con un agente de oxidación, consistente en un compuesto orgánico que es un aceptor de hidrógeno y que tiene un potencial redox en un sistema acuoso más positivo que -1,48 voltios con respecto al electrodo de calomelanos saturado.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora que los agentes de oxidación particularmente adecuados para la formación de la sal de bipiridilio son los compuestos orgánicos que oxidan al tetrahidrobipiridilo y que reaccionan con un ión hidruro $[H^{\ominus}]$ con la formación de un anión estable; tales aniones poseen un potencial redox, en las condiciones de la reacción, más positivo que -0,45 voltios con respecto al electrodo de calomelanos saturado.
- 15.

- Se cree que la oxidación del tetrahidrobipiridilo se verifica por eliminación de un ión hidruro $[H^{\ominus}]$ de aquél para formar un producto de oxidación intermedio, siendo aceptado el ión hidruro por el agente de oxidación para formar un anión. Se cree que el producto de oxidación intermedio reacciona inmediatamente con otra molécula del agente de oxidación con eliminación de un ión hidruro del intermediario y formación de un segundo anión. Por consiguiente, la reacción completa es una oxidación del tetrahidrobipiridilo al correspondiente di-cación 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituído con la formación de dos aniones.
- 20.
- 25.
- 30.



- indicado, el anión formado en la etapa inicial de la oxidación no deberá separar un protón del producto de oxidación intermedio, definiéndose los aniones que tienen esta propiedad, para el fin de la presente invención, como aniones estables; éstos poseen unos potenciales redox más positivos que $-0,45$ voltios. Otra definición del anión estable consiste en un anión que se estabiliza por el di-cati6n 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituído (el producto de oxidación final del tetrahidrobipiridilo) bajo las condiciones de la reacción.

- De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de una sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituída, que comprende tratar el correspondiente 1,1',4,4'-tetrahidro-4,4'-bipiridilo 1,1'-disustituído con un compuesto orgánico que tiene un potencial redox en agua más positivo que $-1,48$ voltios con respecto al electrodo de calomelanos saturado y que reacciona con un i6n hidruro con la formación de un anión que, en las condiciones de reacción, tiene un potencial redox más positivo que $-0,45$ voltios con respecto al electrodo de calomelanos saturado.

- La reacción puede realizarse convenientemente en solución, en general en un disolvente que disuelva el N:N'-tetrahidrobipiridilo disustituído, y preferiblemente también el agente oxidante. Los disolventes adecuados incluyen éteres, por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano, 1:2-dimetoxi etano, éter bis-(2-metoximetílico) y 1:4-dioxano; cetonas, por ejemplo, acetona; nitrocompuestos, por ejemplo, nitroalcanos; nitrilos; hidrocarburos, por ejemplo, benceno y hexano; bases orgánicas, por

374772



- ejemplo piridina; hidrocarburos halogenados, especialmente hidrocarburos clorados, tales como clorobenceno, cloroformo y tricloroetileno; amidas, especialmente alquil amidas terciarias, tal como dimetil-formamida; sulfóxidos, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo; sulfonas, por ejemplo, sulfolano; y carbonato de propileno. Aunque su empleo tiende a proporcionar rendimientos algo inferiores de sales bis-cuaternarias, que los susceptibles de obtenerse con los disolventes anteriores, la reacción
5. puede aplicarse también en otros disolventes, si se desea, por ejemplo, en alcoholes (incluyendo los glicoles) por ejemplo, glicol etilénico, glicol dietilénico, metanol, 2-(2-metoxi etoxi)etanol e isopropanol. Si se desea pueden emplearse mezclas de dichos disolventes.
- 10.
15. El tetrahidro-4:4'-bipiridilo N:N'-disustituído, puede ser en especial un N:N'-dialquil-tetrahidro-4:4'-bipiridilo, en cuyo caso los agentes oxidantes elegidos son especialmente útiles para proporcionar rendimientos que no se obtienen con los demás agentes oxidantes.
20. El N:N'-dialquil-tetrahidrobipiridilo, puede prepararse de modo conocido, por ejemplo, reduciendo una solución acuosa de una sal de N-alkil-piridinio (por ejemplo, ioduro de N-metil-piridinio) con amalgama de sodio o mediante reducción electrolítica. Como variante, puede
25. prepararse por tratamiento del derivado sódico de tetrahidrobipiridilo, con un haluro alquílico. El procedimiento puede aplicarse también a tetrahidro-4:4'-bipiridilos que tengan una serie de otros N-sustituyentes, por ejemplo, grupos bencilo. En el caso de 1,1'-dialquil-tetra-
30. hidrobipiridilos, los grupos alquilo contienen ventajosa



mente de 1 a 6 átomos de carbono.

- Pueden usarse también, en especial, los tetra hidrobipiridilos que tengan como N-sustituyentes un grupo carbamidoalquilo, especialmente un grupo carbamido-metilo N,N-disustituído. Estos compuestos pueden obtenerse por reducción electrolítica de la sal de piridinio N-sustituída correspondiente, como se describe más detalladamente en la Memoria de la Patente Británica número 1.073.082. Las sales de biperidilio obtenidas de estos
5. compuestos pueden prepararse alternativamente, haciendo reaccionar una amida N:N-disustituída de un ácido monocarboxílico alifático halogenado (especialmente una cloro-acetamida N:N-disustituída) con 4:4'-bipiridilo. Los grupos carbamidoalquilo son de la estructura $-R_1-CO-NR_2R_3$ en la que R_1 es un radical hidrocarburo (corrientemente un grupo metileno $-CH_2-$) y R_2 y R_3 son radicales hidrocarburo o hidrocarburo sustituido; los grupos R_2 y R_3 pueden, junto con el átomo de nitrógeno acoplado, formar un anillo heterocíclico (por ejemplo, un anillo de piperidina o morfolina) que opcionalmente puede estar sustituido.
- 10.
- 15.
- 20.

En los tetrahidrobipiridilos, el núcleo piridilo puede estar sustituido en las posiciones 2, 3, 5 o 6.

25. La reacción puede llevarse a cabo convenientemente a temperaturas ambientes, aunque si se desea pueden utilizarse temperaturas superiores e inferiores, por ejemplo de 0 a 200°C, con preferencia no superiores a 100°C. Las condiciones especiales de reacción, a emplear en cualquier caso particular, dependerán desde
- 30.

.. 6 - 374772



luego, en cierto grado, de los reactivos y disolventes determinados que se empleen, y se pueden determinar por simple experimentación.

- La concentración del tetrahidrobipiridilo no
5. constituye un factor crítico y se ha encontrado que una concentración de aproximadamente 0,5 moles por litro es satisfactoria. Para alcanzar los resultados óptimos, la cantidad de agente oxidante deberá ser tal que la relación molar del agente oxidante al tetrahidrobipiridilo
10. sea de como mínimo 2:1 y se podrá emplear normalmente un exceso del agente oxidante. Convenientemente, el agente oxidante puede emplearse como una solución, en cuyo caso la concentración del agente puede ser adecuadamente de, aproximadamente 0,5 moles por litro. Una técnica particularmente adecuada consiste en añadir una solución del
15. agente oxidante de concentración 0,5 moles/l aproximadamente a una solución del tetrahidrobipiridilo igualmente de una concentración de 0,5 moles/l aproximadamente.
20. El agente oxidante orgánico reacciona con un ión hidruro con la formación de un anión estable. Existen dos formas en las cuales puede formarse este anión y en cada uno de los casos tiene lugar una reacción de adición entre el compuesto orgánico y el ión hidruro. Este producto de adición puede por sí mismo ser el anión estable, o la reacción de adición puede acompañarse por una
25. reacción de desplazamiento simultánea en la que un átomo o grupo es desplazado del compuesto orgánico en forma del anión estable. La adición del ión hidruro y el desplazamiento del átomo o grupo en forma del anión estable se
30. verifica en diferentes puntos de la molécula del compuesto



374772

orgánico.

- Entre los compuestos orgánicos que experimentan una reacción de adición con el ión hidruro para formar un producto de interacción que por sí mismo es un anión estable, pueden mencionarse particularmente los compuestos orgánicos cíclicos que por adición del ión hidruro dan lugar a aniones que tienen una estructura amular altamente conjugada y que poseen uno o más átomos de elevada electronegatividad capaces de soportar una carga negativa. La electronegatividad del átomo o átomos capaces de soportar una carga negativa deberá ser superior a 2,5 en la escala de Pauling. Los aniones derivados de estos compuestos poseen un carácter aromático y tienen el sistema cerrado característico de electrones π como todos los aniones aromáticos. Por conveniencia, tales aniones se definen de aquí en adelante como aniones aromáticos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como compuestos cíclicos orgánicos que pueden utilizarse, se mencionan particularmente los compuestos cíclicos que contienen, o bien dos átomos de nitrógeno heterocíclicos o alternativamente un átomo de nitrógeno heterocíclico y un átomo de carbono heterocíclico de un grupo carbonilo. Ejemplos de compuestos de esta clase son isatin, flavin y sus derivados, por ejemplo, riboflavin, aloxan, isoaloxazina, aloxazina, indofenoles, índigo y sus derivados, pirazolinonas, oxindolonas, imidazolinonas e indazolinonas.
- 20.
- 25.

- Ejemplos de otros compuestos cíclicos que resultan en la formación de un anión aromático estable directamente, son los que contienen dos o más grupos carbonilo en
- 30.



374772

la estructura cíclica, por ejemplo, indano triona.

- Una clase adicional de compuestos orgánicos que reaccionan con un ión hidruro para formar un anión estable directamente, consiste en aquella clase de compuestos que contienen uno o más átomos de elevada electronegatividad y un potencial mesomérico suficiente para soportar una carga negativa. Un ejemplo de tal compuesto consiste en el tetracianoetileno.
- 5.

- Como anteriormente se ha indicado, una segunda clase de compuestos orgánicos que pueden emplearse, son aquellos que reaccionan con un ión hidruro y a partir de los cuales se desplaza un anión estable como resultado de la reacción. Estos compuestos pueden contener un anión, el cual es desplazado como un anión estable o alternativamente pueden contener un átomo o grupo que sea capaz de ser desplazado como un anión estable. Ejemplos del tipo indicado de compuestos son las sales de nitrógeno cuaternario de adecuado potencial redox, por ejemplo, sales de piridinio y fenazinio; y otras sales, tales como sales de pirilio, sales de tiapirilo, sales de sulfonio, por ejemplo, azul de metileno y sales cuaternarias de N-bencilnicotinamida.
- 10.
- 15.
- 20.

- Después de la interacción del 4,4'-tetrahidrobipiridilo N,N'-disustituído y del agente oxidante, se forma un producto que parece corresponder a un producto de adición altamente coloreado. Este material reacciona como una sal de 4:4'-bipiridilio N,N'-disustituída y el anión orgánico puede liberarse de él por tratamiento con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o acético, aunque pueden emplearse otros ácidos
- 25.
- 30.



374772

si se desea.

5. Para este tratamiento con ácido, la temperatura no es un factor muy crítico y pueden emplearse distintas temperaturas. El tratamiento con ácido, proporciona la sal de bupiridilio y la forma reducida del agente oxidante. La sal de bupiridilio y los sub-productos de reducción del agente oxidante, pueden recuperarse por medios convencionales.

10. El procedimiento de este invento tiene las ventajas de proporcionar rendimiento muy útiles de sales bis-cuaternarias, tan elevadas como el 80% o más, de la teoría. Tiene también la ventaja de permitir la preparación de distintas sales a voluntad, empleando el ácido apropiado, en la fase final; esto proporciona
15. un medio sencillo para obtener sales menos corrosivas que los cloruros que corrientemente son las más accesibles empleando los procedimientos que hasta ahora se ha dispuesto.

20. Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes.

EJEMPLOS 1 - 9

25. Una solución de N,N'-dimetil-tetrahidro-4,4'-bupiridilo (0,0156 moles) en tolueno (50 ml) se añadió, gota a gota, con agitación, a una solución de monohidrato de aloxan (0,04 moles) en dimetilformamida (100 ml), a 25°C, bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 3 horas después de la adición final de la solución de tetrahidrobupiridilo y se filtró el precipitado sólido resultante. Se añadió entonces ácido clorhídrico 2N (50 ml) para descomponer el aloxan reducido y
- 30.

- 10 - 374772



para proporcionar dicloruro de N,N'-dimetil-4,4'-bipiridilio. Se filtró el precipitado resultante derivado del aloxan reducido; el filtrado contenía 2,57 mg de catión N,N'-dimetil-4,4'-bipiridilio, determinado por análisis espectrofotométrico y polarográfico.

5. Se repitió el procedimiento anterior 8 veces usando soluciones del agente oxidante (0,04 moles) en los disolventes (100 ml) mostrados en la tabla 1, dada a continuación, en lugar de la solución de monohidrato de aloxan en dimetilformamida. En la tabla 1, "Tiempo" representa el tiempo durante el cual la mezcla se agitó después de la adición final de la solución del tetrahidrobipiridilo.

TABLA 1.

Ejemplo.	Agente oxidante	Disolvente	Tiempo (horas)	Eficacia de la reacción (%) [‡]
1	Monohidrato de aloxan	Tolueno	3	
2	Riboflavin	DMF	3	36,5
3	p-quinona dioxima	Diglima	2	20
4	Acido benzal barbitúrico	Diglima		35
5	Indigo	DMF	4,5	20
6	Isatin	Cianuro de merilo	4	45
7	Indano triona	Acetato de etilo	4	65
8	Rojo de metilo	DMF	4	45
9	Violeta de metilo	DMF	4	40

[‡] Las eficacias de reacción se basan en el N,N'-dimetil-tetrahidro-4,4'-bipiridilo alimentado.

DMF representa dimetilformamida.

374772



EJEMPLOS 10 - 13

- Una solución de N,N'-dimetil-tetrahidro-4,4'-bipiridilo (0,156 moles) en tolueno (50 ml), se añadió, bajo una atmósfera de nitrógeno, a una solución de cloruro de N-bencil-3-carboxamidopiridinio (0,04 moles) en etanol anhidro (100 ml), a 25°C. Se agitó la mezcla durante 20 horas después de cuyo tiempo se añadieron tolueno (100 ml) y a continuación agua (100 ml). Se separó la fase acuosa de la fase orgánica y resultó contener 1,93 g de dicloruro de N,N'-dimetil-4,4'-bipiridilio (eficacia, 50%) por análisis espectrofotométrico.

- Se repitió el procedimiento tres veces (ejemplos 11, 12 y 13) pero empleando las soluciones de los agentes oxidantes en los disolventes mostrados en la tabla 2 siguiente.

TABLA 2.

<u>Ejem</u> <u>plo.</u>	<u>Agente oxidante</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Tiempo</u> <u>(horas)</u>	<u>Eficacia</u> <u>de la</u> <u>reacción</u> <u>(%)</u> *
10	Cloruro de N-bencil- -3-carbamido-piridinio	Tolueno	20	50
11	Verde malaquita	DMF	2	25
12	Azul de metileno	DMA	3	80
13	Cloroferrato de trifenil -2,4,6-pirililo	Cianuro de metilo/ace- tona	4	40

* basado en el tetrahidrobipiridilo alimentado

DMA representa dimetilacetamida

EJEMPLOS 14 - 38

En cada uno de los ejemplos el procedimiento experimental fué el siguiente:

200
- 374772



- Una solución de 1,1'-dimetil-1,1',4,4'-tetra-
hidro-4,4'-bipiridilo (0,015 moles) en tolueno (50 ml),
se añadió, gota a gota, en un período de 1 hora, a una
solución agitada del agente oxidante (0,04 moles) en
5. el disolvente específico, a temperatura ambiente, bajo
una atmósfera de nitrógeno. La mezcla resultante se man-
tuvo entonces a la temperatura especificada durante el
período establecido, después de cuyo tiempo se añadió
un exceso de ácido clorhídrico diluido. Se analizó la
10. mezcla resultante y resultó contener catión 1,1'-dime-
til-4,4'-bipiridilio en cada ejemplo.

En la Tabla 3 se indican los resultados, en
la que la eficacia de la reacción se encuentra basada
en el tetrahidrobipiridilo alimentado.



TABLA 3.

Ejemplo	Agente oxidante	Disolvente	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Eficacia (%)
14	Aloxan	DMF (100)	25	3	66
15	Aloxan	Etanol (100)	25	3	57
16	Riboflavin	DMF (100)	25	4	36
17	Riboflavin	Etanol (100)	25	3	22
18	Acido benzalbarbitúrico	DMF (100)	25	4	30
19	Indigo	DMF (100)	25	4	16
20	Isatin	CH ₃ CN (100)	25	4	57
21	<u>p</u> -quinona dioxima	CH ₃ CN (100)	25	4	36
22	<u>p</u> -quinona dioxima	Diglima (75)	25	2	20
23	N-metilmaleimida	Diglima (100)	25	2	33,5
24	Ftalamida	CH ₃ CN (75)	25	4	5,8
25	Fenolftaleina	CH ₃ CN (75)	25	3	6
26	Verde malaquita	DMF (100)	25	2	32
27	Verde malaquita	CH ₃ CN (200)	25	4	32
28	Rojo de metilo	CH ₃ CN (200)	25	4	30
29	Rojo de metilo	DMF (100)	25	4	44
30	Violeta de metilo	CH ₃ CN (200)	25	4	53
31	Violeta de metilo	DMF (100)	25	4	35
32	Azul de metileno	DMA (100)	25	3	70
33	Metosulfato de N-metilfenazonio	CH ₃ CN (200)	25	4	63
34	FeCl ₄ de 2,6-difenilpirilio	CH ₃ CN (200)	20	4	15
35	FeCl ₄ de 2,4,6-trifenilpirilio	CH ₃ CN (200)	20	4	35
36	Cloruro de N-benzilnicotinamida	Etanol (100)	20	20	50
37	<u>m</u> -dinitrobenceno	Tolueno (75)	80	4	10
38	Beta-nitroestireno	Tolueno (75)	80	5	10

- 14 -
3747720 DI



- 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 fecha 20 de diciembre de 1968, bajo el N° 60713/68, 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 1^{er} Certificado de Adición en España: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N° 311.666, concedida el 6 de diciembre de 1965, por PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA SAL 4:4'-BIPIRIDILIO, N:N'-DISUSTITUIDA; caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 311.666, concedida el 6 de diciembre de 1965, por Procedimiento para la obtención de una sal 4:4'-bipiridilo, N:N'-disustituída, caracterizadas porque comprenden tratar el correspondiente 1,1',4,4'-tetrahidro-4,4'-bipiridilo 1,1'-disustituído con un compuesto orgánico que posee un potencial redox en agua más positivo que -1,48 voltios con respecto al electrodo de calomelanos saturado y que reacciona con un ión hidruro con la formación de un anión el cual, en las condiciones de la reacción, tiene un potencial redox más positivo que -0,45 voltios con respecto al electrodo



1969

374772

de calomelanos saturado.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el tratamiento se lleva a cabo en un disolvente para el tetrahidrobipiridilo.

5. 3ª.- Mejoras según la reivindicación 2ª, caracterizadas porque se utiliza un disolvente orgánico.

4ª.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el tratamiento se realiza a una temperatura entre 0 y 200°C.

10. 5ª.- Mejoras, según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque la temperatura es inferior a 100°C.

15. 6ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el tetrahidrobipiridilo se emplea en forma de una solución en la cual su concentración es de 0,5 moles/litro aproximadamente.

20. 7ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el compuesto orgánico se emplea en forma de una solución en la cual su concentración es de 0,5 moles por litro aproximadamente.

8ª.- Mejoras según la reivindicación 7ª, caracterizadas porque la relación molar del compuesto orgánico al tetrahidrobipiridilo es de como mínimo 2:1.

25. 9ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el compuesto orgánico tiene una estructura cíclica y tras la adición de un ión hidruro rinde un anión aromático.

30. 10ª.- Mejoras según la reivindicación 9ª, caracterizadas porque el compuesto orgánico es un compuesto



heterocíclico que contiene dos heteroátomos de nitrógeno.

5. 11ª.- Mejoras según la reivindicación 9ª, caracterizadas porque el compuesto orgánico es un compuesto heterocíclico que contiene un heteroátomo de nitrógeno y un átomo de carbono en el anillo de un grupo carbonilo.

12ª.- Mejoras según la reivindicación 9ª, caracterizadas porque el compuesto orgánico contiene dos grupos carbonilo en la estructura cíclica.

10. 13ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizadas porque el compuesto orgánico contiene uno o más átomos de alta electronegatividad y un potencial mesomérico suficiente para aportar una carga negativa.

15. 14ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizadas porque el compuesto orgánico contiene un anión capaz de desplazamiento por adición al compuesto de un ión hidruro.

20. 15ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizadas porque el compuesto orgánico contiene un átomo o grupo capaz de desplazamiento como un anión por adición al compuesto de un ión hidruro.

25. 16ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los N-sustituyentes del tetrahidrobipiridilo son grupos alquilo.

17ª.- Mejoras según la reivindicación 16ª, caracterizadas porque los grupos alquilo contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

30. 18ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizadas porque los N-susti-

374772:20 DIC 1969



tuyentes del tetrahidrobipiridilo son grupos carbamidoalquilo.

5. 19ª.- Mejoras según la reivindicación 18ª, caracterizadas porque los grupos carbamidoalquilo son grupos N,N-dialquilcarbamidometilo.

20ª.- Mejoras según la reivindicación 19ª, caracterizadas porque los grupos N-alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

10. 21ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el núcleo piridilo del tetrahidrobipiridilo está insustituído en las posiciones 2, 3, 5 y 6.

15. 22ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 311.666, concedida el 6 de diciembre de 1965, por PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA SAL 4:4'-BIPIRIDILIO, N:N'-DISUSTITUIDA; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20 DIC. 1969

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

A. GOMEZ ACERO Y NOBEL
D.º.º. Firmados: F. Hernández Ruiz