

15673



PATENTE DE INVENCION

ICI-Case MD 22140/22574 - SPAIN

SECCION	INDUSTRIA
CLASIFICACION	
CLASE	C 07 A 01
SUBCLASE	D N

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de sales de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio".

382896

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

=====

La presente invención se relaciona con la producción de sales de bipiridilio y particularmente con un procedimiento para producción de sales de 1,1-disustituido-4,4'-bipiridilium que son útiles herbicidas.

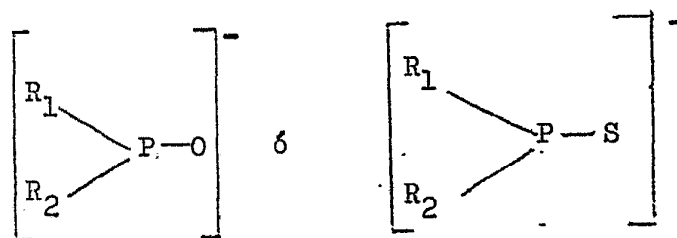


5

De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la preparación de sales de 1,1'-disustituidos-4,4'-bipiridilio en donde cada uno de los sustituyentes contienen hasta 10 átomos de carbono que comprende hacer reaccionar la correspondiente sal de piridinio sustituido bajo condiciones básicas con aniones que contienen la estructura >P-O^- o >P-S^- , y seguidamente oxidar el producto de interacción resultante.

10

Los aniones pueden, por ejemplo, tener la fórmula



15

donde R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquilo (por ejemplo hasta 22 átomos de carbono), arilo (por ejemplo fenilo), alcarilo o aralquilo o un grupo de la fórmula $R'O-$, $R'S-$, R'_2N ó R'_2P donde R' es un radical de hidrocarburo, por ejemplo un grupo alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo y además R' puede ser un átomo de hidrógeno en el grupo R'_2N y en donde si cada uno de R_1 y R_2 es un grupo de la fórmula $R'O-$, $R'S-$, R'_2N ó R'_2P , entonces los grupos R' cuando se toman juntamente pueden formar una

20

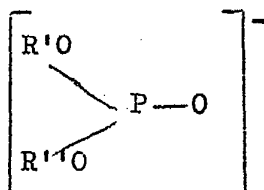
25



estructura cíclica. R' es preferiblemente un grupo fenilo o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo un grupo etilo.

5 En una realización particular del presente invento, la sal de piridinio N-sustituído se hace reaccionar bajo condiciones básicas con un fosfonato. Preferiblemente, el fosfonato es uno que da origen a un anión fosfonato de la fórmula

10



15 donde R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alquilo, grupos arilo o grupos aralquilo o son grupos que forman parte de un sistema cíclico.

20 Pueden asociarse una amplia variedad de cationes con los aniones; los cationes convenientemente pueden ser cationes de metal álcali. Así pueden emplearse sales de sodio o potasio, por ejemplo, dialquilfosfonato de sodio o de potasio, dialquiltiofosfonatos de sodio o de potasio, u óxidos de fosfina o fosfinitos de sodio
25 o de potasio. Los aniones pueden agregarse en asociación con cationes como los precedentes o si se desea pueden formarse in situ. Así, pueden emplearse compuestos de fósforo que dan origen
30 a los aniones deseados bajo las condiciones en la



14 OCT 1970

reacción. Bajo condiciones apropiadas puede
emplearse fósforo en sí, por ejemplo en presencia
de un hidróxido de metal álcali. Ejemplos de
aniones que pueden utilizarse son fosfinitos y
5 tiofosfinitos de dialquilo o diarilo y fosfonato
y tiofosfonato de dialquilo o diarilo, y estos
formarse in situ a partir de las correspondientes
fosfina óxido de fosfina o fosfitos de dialquilo
o diarilo. La nomenclatura usada a través de la
10 presente descripción con relación a los compuestos
de fósforo está de acuerdo con "HandBook for
Chemical Society Authors" 1961, Publicación
Especial Nº 14, Segunda Edición.

La reacción puede llevarse a cabo
15 simplemente mezclando los reactivos y calentando
la mezcla si es necesario, pero se prefiere llevar
a cabo la reacción en un solvente para la sal de
piridilio N-substituido. Generalmente se prefiere
utilizar solventes apróticos, particularmente
20 solventes apróticos polares, si bien en algunos
casos, especialmente cuando se utiliza un fosfinito,
pueden utilizarse solventes próticos tales como
agua y alcohol, por ejemplo mezclas de agua y
etanol. Ejemplos de solventes orgánicos que pueden
25 utilizarse son éteres y tioéteres, por ejemplo
tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, bis-(2-
metoxietil)eter, 1,4-dioxano y tiofeno; cetonas
por ejemplo acetona; hidrocarburos, por ejemplo
benceno, tolueno, xileno y hexano; bases orgánicas,
30 por ejemplo piridina; hidrocarburos halogenados



y particularmente hidrocarburos clorados, por ejemplo clorobenceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, y bicloruro de metileno; amidas, particularmente alquilamidas terciarias por ejemplo dimetilformamida; sulfóxidos, por ejemplo dimetil sulfóxido; sulfonas, por ejemplo sulfolano; nitrilos, por ejemplo acetonitrilo; compuestos de nitro, por ejemplo nitropropano; y alquil carbonatos y sulfatos, por ejemplo carbonato de propileno y sulfato de dimetilo.

Solventes apróticos y polares, por ejemplo dimetilformamida, dimetil sulfóxido y acetonitrilo son solventes particularmente adecuados ya que su uso lleva a elevados rendimientos de las sales de bipyridilio. Si se desea pueden utilizarse mezclas de solventes.

La temperatura bajo la cual se lleva a cabo la reacción no es crítica si bien en algunos casos es ventajoso calentar la mezcla de reacción. En general, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura de 25°C a 120°C preferiblemente de 40°C a 90°C. En general deben evitarse temperaturas por encima de 150°C. Generalmente, la reacción se llevará a cabo bajo una atmósfera inerte.

La reacción se lleva a cabo bajo condiciones básicas, preferiblemente, pero no necesariamente, en presencia de una base agregada. Si se usa, se prefiere que sea una base fuerte, por ejemplo un hidróxido o hidruro de metal alcali o



amoníaco. Pueden emplearse bases orgánicas , por ejemplo diazabicyclo-octano, 1,5-diazabicyclo (5,4,0) undeo-5-eno, 1,5-diazabicyclo (4,3,0)-non-5-eno, trietilamina y piperidina.

5 La cantidad de un compuesto de fósforo utilizado para proveer los aniones no es crítica y la cantidad óptima depende de las condiciones de reacción empleadas, particularmente si la
10 reacción se lleva a cabo en presencia de una amina orgánica o no. En el caso donde la reacción se lleva a cabo en ausencia de una amina orgánica se prefiere emplear por lo menos un mol de anión que contiene fósforo por mol de catión piridinio. En el caso en donde la reacción se lleva cabo
15 en presencia de unaamina orgánica, por otro lado, el anión se regenera de manera de que son suficientes cantidades catalíticas del mismo.

 Cualquier sal de piridinio N-sustituido puede convertirse en una sal de bipyridilio por el
20 procedimiento de la presente invención que tiene un/sustituyente N que contiene hasta 10 átomos de carbono, y particularmente adecuadas son aquellas sales que tienen un sustituyente alquilo o carbamilo alquilo, especialmente un sustituyente metilo o
25 carbamilometilo, en el átomo de nitrógeno del núcleo piridino. El sustituyente carbamiloalquilo tiene la fórmula $-R_4-CO-NR_5R_6$ en donde R_4 es un radical de hidrocarburo, por ejemplo alquileno, (especialmente el radical metileno) y R_5 y R_6 son
30 radicales de hidrocarburo o hidrocarburo sustituido



por ejemplo alquilo, y R_5 R_6 pueden, juntamente con el átomo de nitrógeno fijado formar un anillo heterocíclico, por ejemplo un grupo piperidino o morfolino opcionalmente sustituido. La sal es convenientemente un haluro especialmente una sal de cloruro, si bien la especie aniónica no es típica y pueden si se desea utilizarse otras sales. El núcleo piridino puede estar sustituido, por ejemplo con grupos alquilo o arilo o grupos funcionales tales como grupos carboxílico, nitrilo o carboxialdehido en las posiciones 2,3,5 y 6, pero preferiblemente la posición 4 no deberá estar ocupada. En el caso de una sal de N-alquil o N-carbamidoalquil piridino del grupo alquilo preferiblemente contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

El producto de interacción, 1,1'-disustituido-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo deriva de una sal de piridinio y el compuesto de fósforo, es fácilmente oxidado en la correspondiente sal de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio por tratamiento con un agente oxidante que es un aceptor de electrones y tiene un potencial redox en agua más positivo que menos 0,50 volts en comparación con el electrodo de calomelano saturado. Ejemplos de agentes oxidantes adecuados son sulfato cérico (en ácido sulfúrico diluido); sales metálicas, especialmente los haluros; anhídridos de oxiácido inorgánico, especialmente dióxido de azufre; cloro; aire; preferiblemente en combinación con agua y/o dióxido de carbono, y/o un ácido por ejemplo ácido acético o ácido sulfúrico; y agentes oxidantes orgánicos



5 por ejemplo quinonas tales como benzoquinona,
cloroanilo y antraquinona. La oxidación se lleva
a cabo ventajosamente bajo condiciones ácidas,
siendo el pH de la mezcla de reacción preferible-
mente menos de 7, especialmente de 4 a 6. La
adición del agente oxidante en el medio ácido
es generalmente suficiente para lograr este
resultado. Si se desea, el producto de interacción
de dihidrobipiridilo puede aislarse antes de la
10 oxidación.

Cuando la reacción se lleva a cabo en
presencia de un solvente aprótico polar, el
dihidrobipiridilo resultante puede aislarse por
ejemplo, agregando agua, en un ácido orgánico
15 o una base a la mezcla de reacción. El ácido
acético es el ácido orgánico preferido y las
bases orgánicas son las bases preferidas. La base
puede ser anhidra o puede emplearse en la forma
sus soluciones acuosas. La adición produce una
20 lechada a partir de la cual puede obtenerse el
dihidrobipiridilo por esta acción con solvente
con filtración. Las temperaturas de tratamiento
pueden ser de 0°C a 100°C preferiblemente de 20°C
a 50°C.

25 En el caso en donde el producto inter-
mediario es una lechada el sólido puede aislarse
por filtración o preferiblemente por extracción
con solvente. Solventes adecuados para la
extracción son hidrocarburos, particularmente
30 hidrocarburos aromáticos y especialmente tolueno.



La temperatura puede ser de 0°C a 100°C. Luego de la eliminación del sólido permanece una porción del producto de reacción intermediario en la fase líquida; esta puede recuperarse ya sea oxidándola a la sal de biperidilio y aislando esta sal como se ha descrito anteriormente o reduciéndola para formar una cantidad adicional del sólido que puede aislarse como se describió anteriormente para oxidarla. La reducción puede efectuarse por cualquier técnica de reducción convencional, por ejemplo utilizando una amalgama metálica de álcali o un ditionito.

El producto obtenido como resultando del tratamiento se oxida fácilmente con una mayor variedad de agentes oxidantes que la solución antes del tratamiento. El sólido obtenido como resultado de la adición de agua o de una base a la solución del producto de reacción intermediario es un 1,1'-disustituido-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo.

Los cationes de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio pueden separarse convenientemente de los iones del compuesto de fósforo en la mezcla de reacción tratando la mezcla con ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico que es comunmente conocido como "ácido amónicos". El catión bipiridilio es así precipitado a partir de la mezcla en la forma de, sus sal de amonato mientras que los iones del compuesto de fósforo permanecen en la mezcla. El precipitado puede luego eliminarse por filtración, lavarse y secarse de manera convencional y el



ácido amsonico puede recuperarse y regenerarse para volver a usarse por acidificación de la sal de amsonato, preferiblemente utilizando una solución acuosa de un ácido. El ácido utilizado para recuperar el ácido amsonico puede seleccionarse de manera de proveer el anión deseado para la sal de bupiridilio resultante y puede ser por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido acético.

El ácido amsonico es solo escasamente soluble en agua y por lo tanto se emplea generalmente en la presente invención en la forma de una solución acuosa de una de sus sales solubles en agua, convenientemente una sal de metal alcali o una sal de amonio. El tratamiento de la mezcla de reacción con ácido amsonico puede convenientemente ser a un pH de 7 a 12, a una temperatura de 0°C a 100°C.

Los cationes de 1,1'-disubstituidos-4,4'-bupiridilio también pueden separarse de los aniones del compuesto de fósforo en la mezcla de reacción poniendo en contacto esta mezcla con una resina de intercambio de cationes apropiados. De esta manera los aniones pasan a través de la resina y permanecen en la mezcla de manera que son separados del catión bupiridilio. El catión bupiridilio puede seguidamente librarse de la resina de intercambio de iones por tratamiento de la resina con un ácido. De esta manera se obtiene una sal de bupiridilio en donde el anión es aquel suministrado por el ácido. Ejemplo de



506473

aniones pueden introducirse de esta manera en la mezcla son iones cloruro, sulfato y acetato.

5 La temperatura bajo la cual se pone en contacto la mezcla con la resina de intercambio de iones es no crítica pero puede ser convenientemente de 0°C a 100°C. Ejemplos de resinas de intercambio de cationes apropiadas son las resinas de intercambio de cationes Zeocarb, por ejemplo Zeocarb 225 (SRC-8), las resinas de intercambio 10 de cationes, Amberlite por ejemplo Amberlite Resin 06-120, y las resinas de Deacidite.

La presente invención se ilustrará pero no se limitará de manera alguna mediante los siguientes ejemplos:

15

EJEMPLO 1

Este ejemplo demuestra el uso de aniones de fosfinito de difenilo preparados in situ a partir de óxido de fosfina de difenilo que a su vez fué generada in situ a partir de un complejo de óxido 20 de fosfina de difenilo y acetona.

Se calentó un complejo de óxido de fosfina de difenilo y acetona (10,4 g) a 150°C bajo vacío (0,1 mm Hg) hasta que la acetona fué eliminada. El residuo se enfrió y al mismo se agregó dimetil 25 formamida (60 ml) seguido por metal de sodio (0,9 g) . Luego se agregó cloruro de N-metil piridinio (1,2 g). La agitación a 60° se continuó durante 3 horas adicionales luego de lo cual la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y luego 30 se virtió en una solución acuosa de dióxido de



azufre. Análisis espectrofotométrico de la solución resultante indicó la presencia de 6,45 g del di-cation de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo, representando una eficiencia de reacción de 53% en base a la sal de N-metil piridinio suministrada.

5

EJEMPLO 2.

Este ejemplo ilustra el uso de fosfonato de difenilo de sodio.

Se agregó metal de sodio (0,9 g) a una solución agitada de fosfito de difenilo (10,36 g) en dioxano (10 ml) a 40°C y la agitación se continuó hasta que se disolvió el sodio. Luego se agregó una solución de cloruro de N-metil piridinio (1,27 g) en dimetil sulfóxido (30 ml) y la mezcla se agitó a 65°C durante 3 horas, luego de lo cual se enfrió y se vertió en una solución acuosa de dióxido de azufre. Análisis espectrofotométrico de la mezcla resultante mostró la presencia de 0,1 g del di-cation de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio representando una eficiencia de reacción de 14% con relación a la sal de N-metil piridinio suministrada.

10

15

20

EJEMPLO 3.

Se agregó una dispersión de hidruro de sodio en aceite (1,44 g de NaH) a una solución de fosfito de dietilo (4,14 g, 0,03 m) en dimetil formamida anhidra (40 ml) para formar fosfonato de dietilo de sodio. Luego se agregó cloruro de N-metil piridinio (1,264 g) y la mezcla se agitó a 75°C durante 4 horas luego de lo cual se enfrió. La solución resultante contenía 1,1'-dimetil-1,1'-dihidro-4,4'-

25

30



bipiridilio (como se muestra por su máxima del espectro ultra-violeta a 400 m μ y saliente a 374 m μ).

5 Se agregó una solución acuosa de dióxido de azufre (100 ml) a la mezcla de reacción enfriada. La solución resultante se analizó mediante análisis polarográfico y espectrofotométrico y mostró contener 62,8 mg de catión de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio representando una eficiencia de reacción de 6,9% con relación al cloruro de N-metil piridinio suministrado.

EJEMPLO 4.

15 Se repitió el procedimiento del ejemplo 3 excepto que se agregó a la mezcla de reacción hidruro de sodio adicional (1,44 g) en porciones en su período de reacción de 4 horas. La eficiencia de reacción fué de 12% con relación al cloruro de N-metil piridinio suministrado.

EJEMPLO 5.

20 Se agregó hidruro de sodio (1,44 g) en la forma de una dispersión al 50% en aceite a una solución de fosfito de difenilo (7,02 g) (0,03 m) en dimetil formamida (40 ml) y la mezcla se agitó y se calentó a 70°C.

25 Se agregó cloruro de N-metil piridinio (1,358 g) por lo cual se desarrolló una coloración castaño obscura. Se continuó el calentamiento a 70°C durante 4 horas luego delo cual la mezcla se enfrió y luego se agregó a la misma una solución
30 acuosa de dióxido de azufre.



La solución resultante contenía 404 mg del catión de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, representando una eficiencia de reacción de 41% con relación al cloruro de N-metil piridinio suministrado.

5

EJEMPLO 6

Se agregó azufre (0,618 g) a una solución de fosfina de difenilo (3,59 g) en benceno (10 ml) para formar una solución de sulfuro de fosfina fosfina de difenilo. A esta solución se agregó
10 dimetil formamida (30 ml) e hidruro de sodio (0,925 en la forma de una dispersión al 50% en aceite) y la mezcla resultante se agitó y se calentó a 70°C. Luego se agregó una solución de cloruro de N-metil piridinio (1,08 g) en dimetil formamida (10 ml)
15 y se continuó el calentamiento durante 3 horas adicionales luego de lo cual la mezcla se enfrió. Luego se agregó una solución acuosa de dióxido de azufre para proporcionar una solución que contenía
20 177 mg del catión de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, representando una eficiencia de reacción de 23% con relación al cloruro de N-metil piridinio suministrado.

EJEMPLO 7.

Se agregó gota a gota una solución de
25 hidróxido de potasio (1,68 g, 0,03 m) en agua (5 ml) en un período de 30 minutos a una lechada agitada de fósforo amarillo (3 g) y cloruro de N-metil piridinio (1,3 g) en dimetil sulfóxido (30 ml) a 60°C. La mezcla resultante se calentó durante 2 1/2 horas adicionales
30 luego de lo cual se enfrió y a la misma se agregó



una solución acuosa de dióxido de azufre. El producto fué cation de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio y la eficiencia de reacción fué de 3% con relación al cloruro de metil piridinio suministrado.

5

EJEMPLO 8.

Se agregó cloruro de N-metil piridinio (,01 m, 1,27 g) a una solución agitada de fosfito de difenilo (0,02 m, 4,68 g) y 1,5-dizabicyclo (4,3,0)-non-5-eno (0,03 m, 3,7 g) en dimetil formamida (40 ml) en 65°C. El color de la solución cambió de anaranjado a verde oscuro/castaño. El espectro ultravioleta de esta solución mostró fuertes absorciones a 400 m y 374 m indicando la presencia de 1,1'-dimetil-1,1'-dihidro 4,4'-bipiridilo.

15

Luego de un período de 4 horas la mezcla se enfrió y se virtió en una solución acuosa de dióxido de azufre. La solución resultante mostró mediante análisis polarográficos y espectroscópico contener cación de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio en una cantidad (0,183 g) correspondiente a una eficiencia de reacción de 20% con relación al cloruro de N-metil piridinio suministrado.

20

EJEMPLO 9.

Se agregó gota a gota con agitación cloruro de metil piridinio (0,02 mol) a dimetil formamida (30 ml) a una solución de fosfonato de dietilo de sodio (0,02 mol en 20 ml de dioxano). La mezcla se volvió inmediatamente amarilla. Luego de calentar la mezcla durante 1 hora a 90°C la mezcla se enfrió y se agregó dióxido de azufre líquido frío.

25

30

382896



Se eliminó dióxido de azufre en exceso de la mezcla burbujeando gas de nitrógeno a través de la misma. Se comprobó que la mezcla contenía ion de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio.

5

EJEMPLO 10

A una solución agitada de fosfonato de difenilo de sodio (preparada a partir de 7,26 g de fosfito de difenilo y 0,72 g de hidruro de sodio) en 35 ml de dimetil formamida se agregó 1,29 g de cloruro de N-dimetilaminoacetilpiridinio. La mezcla se calentó a 80°C durante 3 horas y se volvió castaño rojo con la deposición de un sólido castaño rojo. La mezcla luego se enfrió, se trató con una solución acuosa de dióxido de azufre y se extrajo con éter. La fase acuosa se separó y mediante determinación espectro-fotométrica del radical azul, formado al agregarse ditionito de sodio a la muestra de la fase acuosa regulada a un pH de 9,2 mostró contener 0,94 g de dicloruro de N,N'-di-(dimetilaminoacetil)-4,4'-bipiridilio, representando una eficiencia de reacción de 73% en base a la sal de piridinio suministrada.

10

15

20

25

30

La fase acuosa se evaporó hasta un volumen de 20 ml y se agregó una solución saturada de amonato de amonio para dar un precipitado violeta fuerte de la sal de amonato. La sal de amonato se suspendió en agua y se trató con ácido clorhídrico diluido para precipitar ácido amónico. El precipitado se eliminó y la solución acuosa se evaporó hasta sequedad para dar un sólido castaño pálido.



5 Recristalización de este sólido con etanol proporcionó 0,75 g de dicloruro de N,N'-di-(dimetil-aminoacetil)-4,4'-bipiridilio como cristales blancos que se volvieron azules con exposición a la luz solar.

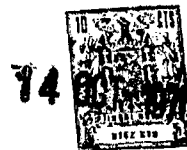
EJEMPLO 11

10 Se agregó cloruro de N-metil piridinio (1,09 g) a una solución de fosfonato de difenilo de sodio (preparada a partir de 7,26 g de fosfito de difenilo y 0,72 g de hidruro de sodio) en 40 ml de dimetil formamida a 90°C. Luego de 2 1/2 horas la mezcla de reacción se enfrió y se oxidó con la adición de dióxido de azufre acuosa. Se comprobó mediante análisis espectrofotométrico que la fase
15 acuosa contenía 0,35 g del catión de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio. La eficiencia de reacción fué de 44% en base al cloruro de N-metil piridinio suministrado.

EJEMPLO 12

20 Se agregó cloruro de N-metil piridinio (1,09 g) bajo nitrógeno a una solución agitada de fosfonato de difenilo desodio (preparada a partir de 7,26 g de fosfito de difenilo y 0,72 g de hidruro de sodio) en 40 ml de dimetil formamida a
25 150°C. Luego de 2 1/2 horas la mezcla de reacción se enfrió y se oxidó mediante la adición de un dióxido de azufre acuoso. El rendimiento de ion bipiridilio en la fase acuosa se determinó espectrofotométricamente y se comprobó que la eficiencia
30 de reacción era de 40% en base al cloruro de N-metil

382896



piridinio suministrado.

EJEMPLO 13

Este ejemplo y los ejemplos 14-16 ilustran el uso de solventes próticos.

5. A una lechada de óxido de fosfina de difenilo (0,01 mol) e hidróxido de litio (0,8 g) en 15 ml de agua se agregó una solución de cloruro de N-metil piridinio (1,35 g) en 10 ml de agua. La mezcla se agitó bajo nitrógeno durante 3 horas, se enfrió y se oxidó mediante la adición de dióxido de azufre acuoso. El catión de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio se obtuvo con una eficiencia de reacción de 3,3% en base a la sal de piridinio suministrada.

EJEMPLO 14

15 Se calentó un complejo de óxido de fosfina de difenilo (2,6 g) bajo vacío a 150°C durante 1 hora a una presión de 1,0 mm Hg. Al residuo frío de óxido de fosfina de difenilo se agregó una solución de cloruro de N-metil piridinio (1,35 g) en agua (10 ml) y una solución de hidróxido de litio (0,81 g) de monohidrato en agua (10 ml). La mezcla agitada se calentó a 90°C durante 3 horas, se enfrió y se trató con dióxido de azufre acuoso.

25 La solución se analizó espectrofotométricamente y se comprobó que contenía 0,03 g del catión de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, correspondiente a una eficiencia de reacción de 3,5%.

EJEMPLO 15

30 A una solución de etóxido de sodio (0,02 mol) en 30 ml de etanol absoluto se agregó



óxido de fosfina de difenilo (0,02 mol). La
mezcla se calentó bajo nitrógeno a 75-80°C
y se trató con cloruro de N-metil piridinio
(1,22 g). Luego de 3 horas la mezcla se
5 enfrió y se oxidó para dar ion de 1,1'-disubs-
tituido-4,4'-bipiridilio con una reacción de
eficiencia de 33%.

EJEMPLO 16

A una solución de complejo de óxido
10 de fosfina de difenilo y acetina (0,02 mol)
en etanol absoluto se agregó una solución de etóxido
de sodio (0,02 mol) en etanol (10 ml). La
mezcla se calentó con suave reflujo y se
agregó cloruro de N-metil piridinio (1,22 g).
15 La mezcla se agitó a 70°C - 80°C durante 2
horas, se enfrió, y se oxidó mediante la adición
de dióxido de azufre acuoso.

Análisis de la solución indicó la
producción del ion de 1,1'-dimetil piridinio
20 en una cantidad correspondiente a una eficiencia
de reacción de 33,0%.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza
del invento así como la manera de realizarlo
25 en la práctica debe hacerse constar que las
disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles
de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental, siendo lo que constituye
la esencia de referido invento y por lo que se
30 reivindican las prioridades de las patentes

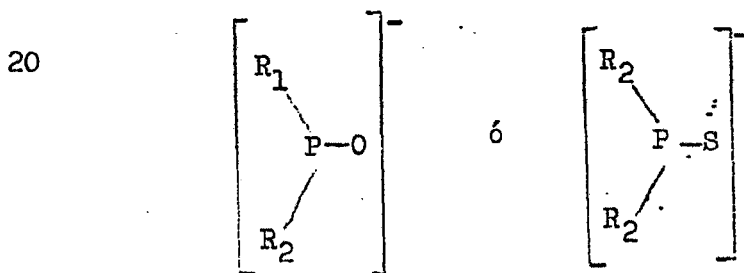
382896



5 británicas números 41516/69 de 20 de agosto de 1969
 y nº 10421/70 de 4 de marzo de 1970, "Procedimiento
 para la obtención de sales de 1,1'-disustituido-
 4,4'-dipiridilio", en la solícicitud de patente
 en España por 20 años, caracterizándose por lo
 siguiente:

10 1ª.- Procedimiento para la obtención de
 sales de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio en
 donde cada uno de los sustituyentes contiene
 hasta 10 átomos de carbono, caracterizado porque
 comprende hacer reaccionar la sal de piridinio
 N-sustituido correspondiente bajo condiciones
 básicas con aniones que contienen la estructura
 >P-O⁻ ó >P-S⁻ y seguidamente oxidar el producto
 15 de interacción resultante.

2ª.- Procedimiento, según la reivindi-
 cación 1ª, caracterizado porque los aniones tienen
 la fórmula



25 en donde R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes
 y cada uno es un grupo alquilo, arilo, alcarilo o
 aralquilo o un grupo de la fórmula R'O-, R'S-,
 R'₂N ó R'₂P en donde R' es un radical de hidrocarburo,
 y además R' puede ser un átomo de hidrógeno en el
 30 grupo R'₂N-, y en donde si cada uno de R₁ y R₂ es



un grupo para la fórmula $R'O-$, $R'S$, R'_2N ó R'_2P , entonces los grupos R' cuando se toman juntamente pueden formar una estructura cíclica.

5 3º.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque R_1 y R_2 son grupos de la fórmula $R'O$, $R'S$, R'_2N o R'_2P en donde R' es un grupo fenilo ó un grupo alquilo que contiene de uno a ocho átomos de carbono.

10 4º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sal de piridinio que se hace reaccionar es una sal de alquil piridinio o una sal de N-carbamidoalquil piridinio.

15 5º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de la sal de piridinio N-substituido con el anión se lleva a cabo a una temperatura de 25ºC a 120ºC.

20 6º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de la sal de piridinio N-substituido con el anión se lleva a cabo en un solvente aprótico polar.

25 7º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto de interacción se aísla antes de oxidarse.

30 8º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo a un pH de menos de 7.

Handwritten signature or initials.

14 OCT



9º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo utilizando dióxido de azufre como agente oxidante.

5

10º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sal de piridinio N-sustituido se hace reaccionar bajo condiciones básicas con un fosfanato.

10

11º.- "Procedimiento para la obtención de sales de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 OCT. 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODEI
F. Firmado: F. Hernández Ruiz