

|                      |         |
|----------------------|---------|
| SECCION TECNICA      |         |
| CLASIFICACION I.P.C. |         |
| CLASE                | 607 Aal |
| SUBCLASE             | d M     |

10 D.

PATENTE DE INVENCION

=====  
Ref: ICI Case MD 22290 - SPAIN.

384956

## Memoria Descriptiva

sobre:

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

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

=====  
La presente invención se relaciona con la producción de sales de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio que son útiles herbicidas.

De acuerdo con la presente invención se provee  
5. un procedimiento para la producción de una sal de 1,1'-



disustituido-4,4'-bipiridilio que comprende hacer reaccionar la sal de piridinio N-substituido correspondiente con iones de cianamida y seguidamente oxidar el producto de interacción resultante.

5. Los iones de cianamida ( $\text{HC}=\text{C}=\text{B}^\ominus$ ) pueden proveerse mediante una amplia gama de cianamidas, incluyendo cianamidas de metal y especialmente de metal alcali, por ejemplo cianamida de sodio.

10. La reacción puede llevarse a cabo 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 piridinio N-sustituido.

15. Se prefiere utilizar un solvente aprótico polar, por ejemplo acetona, amidas y particularmente alquil amidas terciarias (por ejemplo dimetilformamida), sulfóxidos (por ejemplo, dimetilsulfóxido), sulfonas (por ejemplo sulfolano), nitrilos (por ejemplo acetonitrilo), compuestos nitro (por ejemplo nitropropano), y alquil carbonatos (por ejemplo propilen carbonato). Si se desea pueden utilizarse mezclas de solventes.

20. La temperatura a 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. Deben evitarse en general temperaturas por encima de 150°C. Generalmente la reacción se llevará a cabo bajo una atmósfera inerte.

25. La reacción se lleva a cabo preferiblemente bajo condiciones básicas y puede llevarse a cabo en pre-

30.



- sencia de una base agregada. Se prefiere una base fuerte (si está presente), por ejemplo un hidróxido de metal alcali, si bien puede utilizarse hidróxido de amonio o una amina orgánica. En solventes apróticos polares, por ejemplo sulfóxido de dimetilo anhidro la adición de una base distinta puede no ser esencial ya que la cianamida en sí puede ser suficientemente básica bajo las condiciones de reacción. Sin embargo, si se desea en tales casos puede agregarse una base distinta.
- 5.
10. La cantidad de la cianamida no es crítica si bien se prefiere emplear un exceso de iones de cianamida. Preferiblemente se utiliza por lo menos 0,25 mol de los iones de cianamida por mol de la sal de piridinio N-substituido. La concentración de la sal de piridinio en los casos en donde se emplea en la forma de una solución dependerá del solvente en particular utilizado; la concentración óptima en cada caso puede determinarse mediante simple experimentación. En general, sin embargo, son adecuadas concentraciones de 0,1 a 2,0 moles por litro y especialmente aproximadamente 0,5 mol por litro.
- 15.
- 20.
25. Cualquier sal de piridinio N-substituido puede convertirse en la correspondiente sal de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio mediante el procedimiento de la presente invención y sales particularmente adecuadas son aquellas que tienen un sustituyente alquilo o carbamidoalquilo en el átomo de nitrógeno del núcleo de piridina. El sustituyente carbamidoalquilo tiene la fórmula  $-R_1-CO-NR_2R_3$  en donde  $R_1$  es un radical de hidrocarburo (especialmente el radical metileno) y  $R_2$  y  $R_3$  son radica
- 30.

- 4 384956

10 DIC



- les de hidrocarburo o hidrocarburo sustituido y  $R_2$  y  $R_3$  pueden, junto con el átomo de nitrógeno adjunto formar un anillo heterocíclico por ejemplo un anillo de morfolina o piperidina opcionalmente sustituido. La sal es convenientemente un haluro y especialmente la sal de cloruro, si bien la especie aniónica no es crítica y pueden utilizarse si se desea otras sales por ejemplo el metosulfato. El nucleo de piridina puede estar sustituido, por ejemplo con uno o más grupos
5. alquilo 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 piridinio el grupo alquilo contiene preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Similarmente donde los grupos  $R_2$  y  $R_3$  son grupos alquilo estos contienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.
10. 15.

- El producto de interacción derivado de la sal de piridinio y los iones de cianamida es un 1,1'-disustituido-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo que se oxida fácilmente en la correspondiente sal de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio por tratamiento con un agente oxidante que es un aceptor de electrones y que tiene un potencial redox en agua más positivo que -0,50 volt en comparación con el electrodo de calomel saturado. Ejemplos de agentes oxidantes adecuados son sulfato cérico (en ácido sulfúrico diluido); sales de metal, especialmente los haluros; anhídridos de oxiácido inorgánico, especialmente dióxido de azufre; cloro; aire u oxígeno, preferiblemente en combinación con agua y/o dióxido de carbono y/o un ácido por ejemplo ácido acético o ácido sul
20. 25. 30.



- fúrico; y agentes oxidantes orgánicos por ejemplo quinonas tales como benzoquinona, cloroanilo y antraquinona. La oxidación se lleva a cabo ventajosamente bajo condiciones ácidas, siendo el pH aparente de la mezcla de reacción preferiblemente menor que 6, especialmente de 4 a 6. La adición de un agente oxidante en un medio ácido es generalmente suficiente para lograr este resultado. Para la etapa de oxidación puede emplearse una gama amplia de temperaturas, por ejemplo de 0°C a 100°C.

10.

Dependiendo de las condiciones bajo el cual se prepara el producto de interacción 1,1'-disustituido dihidrobipiridilo puede estar en la forma de una solución o una lechada.

15.

El 1,1'-disustituido dihidrobipiridilo puede oxidarse directamente sin aislación a partir de la mezcla en que se ha preparado pero generalmente es más conveniente aislar el producto de reacción intermedio antes de oxidarlo de manera que la oxidación proporcione una sal de biperidilio bastante pura. En el caso donde el producto intermedio es una lechada el sólido puede aislarse por filtración o preferiblemente por extracción con solvente. Solventes adecuados para la extracción son hidrocarburos, especialmente hidrocarburos aromáticos y en particular tolueno. La temperatura de la extracción puede ser de 0°C a 100°C.

20.

En el caso donde el producto de reacción intermedio está en solución, como por ejemplo cuando se prepara en un solvente aprótico polar, se ha comprobado que una técnica útil para aislarlo es agregando agua o

25.

En el caso donde el producto de reacción intermedio está en solución, como por ejemplo cuando se prepara en un solvente aprótico polar, se ha comprobado que una técnica útil para aislarlo es agregando agua o

30.

En el caso donde el producto de reacción intermedio está en solución, como por ejemplo cuando se prepara en un solvente aprótico polar, se ha comprobado que una técnica útil para aislarlo es agregando agua o



un ácido, como por ejemplo un ácido orgánico, en particular ácido acético, la mezcla de reacción. La temperatura de este tratamiento puede ser de 0°C a 100°C, preferiblemente de 20°C a 50°C. Las fases sólidas y líquidas de la lechada así obtenida pueden tratarse como se describe más arriba para recuperar el producto de reacción intermediario.

Los cationes de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio pueden separarse convenientemente de los aniones en la mezcla de reacción final tratando la mezcla con ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico que es comúnmente conocido como "ácido amsonico". El catión de bipiridilio es así precipitado a partir de la mezcla de reacción en la forma de su sal de amsonato mientras que los aniones permanecen en la mezcla. El precipitado puede luego separarse por filtración, lavarse y secarse de manera convencional y el ácido amsonico puede regenerarse y recuperarse para un nuevo uso por acidificación de la sal de amsonato, preferiblemente empleando 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 bipiridilio resultante y puede ser por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido acético.

El ácido amsonico es solo levemente 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 la sal de amonio. El tratamiento de la mezcla de reacción con ácido amsonico puede ser



convenientemente a un pH en la gama de 7 a 12, y a una temperatura de 0°C a 100°C.

5. El catión de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio puede también separarse de los aniones en la mezcla de reacción poniendo en contacto esta mezcla con una resina de intercambio de cationes adecuada. De esta manera los aniones pasan a través de la resina y permanecen en la mezcla de manera que son separados del catión de bipiridilio. El catión de bipiridilio puede seguidamente liberarse de la resina de intercambio de iones por tratamiento de la resina con un ácido. De esta manera se obtiene una sal de bipiridilio en donde el anión es aquel suministrado por el ácido. Ejemplos de los aniones que pueden introducirse en la mezcla de esta manera son los iones de cloruro, sulfato y acetato.
- 10.
- 15.

- La temperatura a la cual se pone en contacto la mezcla con la resina de intercambio de iones no es crítica pero puede ser convenientemente de 0°C a 100°C. Ejemplos de resinas de intercambio de cationes adecuadas son las resinas de intercambio de cationes Zeocarb, por ejemplo Zeocarb 225 (SRC-8), las resinas de intercambio de cationes Amberlite por ejemplo Amberlite Resin C6-120, y las resinas Deacidite.
- 20.

25. La presente invención se ilustrará pero no se limitará por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

- Se agregó cloruro de N-metil piridinio (0,01 mol) con agitación a una solución de cianamida de sodio (0,02 mol) en sulfóxido de dimetilo (30 ml) a 70°C bajo una
- 30.



atmósfera de nitrógeno. La solución se volvió castaño oscura en color. Luego de dos horas y media se agregó a la mezcla de reacción una solución enfriada de dióxido de azufre en sulfóxido de dimetilo. Luego se separó de la mezcla de reacción dióxido de azufre en exceso burbujeando gas nitrógeno a través de la misma.

5.

La mezcla resultante contenía 0,31 g de ion de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, representando una eficacia de reacción de 33 % de base al cloruro de metilpiridinio suministrado. El producto se identificó por reducción con ditionito de sodio en agua a un pH de 9 seguido por análisis colorimétrico y polarográfico, de la solución coloreada resultante.

10.

15.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando cloruro de N-(N-dimetil-carbamidometil)-piridinio en lugar de cloruro de N-metil piridinio. El producto era ión de 1,1'-di(N-dimetil carbamidometil)-4,4'-bipiridilio y la eficacia de reacción era de 20 % en base a la sal de piridinio suministrada.

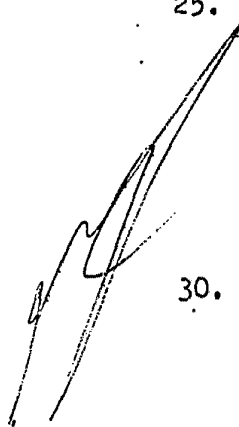
20.

- 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 27 de octubre de 1969, bajo el número 52450/69, acogiéndose

25.

30.





dose 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:

5. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SALES DE 1,1'-DISUSTITUI  
TUIO-4,4'-BIPIRIDILIO; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de sales de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio, caracterizado porque comprende hacer reaccionar la correspondiente sal de piridinio N-substituido con iones de cianamida y seguidamente oxidar el producto de interacción resultante.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los iones de cianamida son provistos por una cianamida de metal alcali.

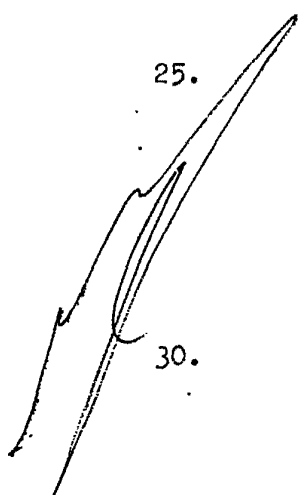
3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la cianamida de metal alcali es cianamida de sodio.

20. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente para la sal de piridinio N-substituido.

25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el solvente es un solvente aprótico polar.

30. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 25°C a 120°C.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la temperatura es de 40°C a 90°C.





8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo bajo condiciones básicas.

5. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de una base agregada.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte.

10. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se hacen reaccionar por lo menos 0,25 mol de iones de cianamida por mol de la sal de piridinio N-sustituido.

15. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque está presente un exceso de iones de cianamida.

20. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, caracterizado porque está presente un solvente para la sal de piridinio N-sustituido y la concentración de la sal de piridinio N-sustituido es 0,1 a 2 moles por litro.

25. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque un producto de interacción se oxida por medio de un agente oxidante que es un aceptor de electrones y que tiene un potencial redox en agua más positivo que -0,50 volt en comparación con el electrodo de calomel saturado.

30. 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el agente oxidante es un anhídrido de oxiácido inorgánico.



384956

- 16<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el agente oxidante es dióxido de azufre.
5. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo bajo condiciones ácidas.
- 18<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo a un pH de 4 a 6.
10. 19<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo a una temperatura de 0°C a 100°C.
15. 20<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto de interacción se aísla antes de oxidación a partir de la mezcla de reacción en donde ha sido preparado.
20. 21<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el producto de interacción está en solución y se precipita agregando agua o un ácido a la mezcla de reacción.
- 22<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 20 ó 21, caracterizado porque el producto de interacción se aísla por extracción con solvente.
25. 23<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el solvente utilizado en la extracción es un hidrocarburo aromático.
- 24<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el solvente utilizado en la extracción es tolueno.
30. 25<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las rei-



vindicaciones 22, 23 y 24, caracterizado porque la extracción con solvente se lleva a cabo a una temperatura de 0°C a 100°C.

5. 26ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque seguidamente a la oxidación la sal de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilo se separa a partir de iones de cianamida libres.

10. 27ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el N-sustituyente de la sal de piridinio N-sustituido es un grupo alquilo.

15. 28ª.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

29ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque la sal de piridinio N-sustituido es una sal de N-carbamidoalquil piridinio.

20. 30ª.- Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque el N-sustituyente es un grupo carbamidometilo.

25. 31ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sal de piridinio N-sustituido contiene uno o más sustituyentes alquilo en las posiciones 2, 3, 5 ó 6 en el núcleo de piridilo.



32<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de sales de 1,1'-disustituido-4,4'-bipiridilio, tal y como queda sustanciálmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 DIC. 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
D. N. Firmado: F. Hernández Ruiz