



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. G.
CLASE <i>601 A01</i>
SUBCLASE <i>D N</i>

1er CERTIFICADO DE ADICION  
=====

Ref: ICI Case MD 22588.

388943

## Memoria Descriptiva

*sobre:*

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 368.993 presentada el 1 de julio de 1,969, por PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SALES DE 4,4'-BIPIRIDILLO 1,1'-DISUSTITUIDAS.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a la fabricación de sales de 4,4'-bipiridilo 1,1'-disustituido que son útiles herbicidas, y particularmente se refiere a un proceso para la fabricación de sales de

5. 1,1'-di(hidroxialquil)-4,4'-bipiridilio.



Se conoce ya un procedimiento para la fabricación de sales de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido en el que cada uno de los sustituyentes contiene hasta 10 átomos de carbono, el que comprende hacer reaccionar

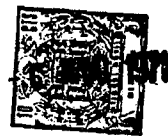
5. una sal de piridinio N-sustituido con un cianuro en condiciones básicas y subsiguientemente oxidar el producto de interacción resultante.

En el referido procedimiento se trata a sales de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituídas en las que los grupos sustituyentes son grupos hidrocarburo, particularmente grupos alquilo o arilo, o grupos carbamidoalquilo, y se ha llegado ahora a la conclusión de que se puede producir por dicho procedimiento sales de 1,1'-di(hidro

10. xialquil)-4,4'-bipiridilio.
15. De conformidad con la presente invención, proponemos un procedimiento para la fabricación de una sal de 1,1'-di(hidro
20. xialquil)-4,4'-bipiridilio donde cada uno de los sustituyentes hidroxialquilo contiene hasta 10 átomos de carbono, el que comprende hacer reaccionar una sal de N-hidroxialquilpiridinio con un cianuro bajo condiciones básicas y oxidar subsiguientemente el producto de interacción resultante. Conviene que el cianuro sea un cianuro de metal alcalino, especialmente el cianuro sódico, aunque se pueden usar otros cianuros,
25. si así se deseara.

La reacción puede llevarse a cabo simplemente mezclando los reactivos y calentando la mezcla, si fuera necesario, pero preferimos realizar la reacción en un disolvente de la sal de N-hidroxialquilpiridinio. Un

30. disolvente adecuado es el agua, aunque se puede emplear



388943

- una amplia variedad de disolventes orgánicos. Ejemplos de disolventes orgánicos que se pueden utilizar son éteres y tioéteres, como ser el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el éter bis-(2-metoxietílico, el 1,4-dioxano y el tiofeno; bases orgánicas como la piridina; amidas, particularmente las alquilamidas terciarias, por ejemplo, la dimetilformamida; sulfóxidos, como el sulfóxido de dimetilo; sulfonas, como la sulfolana; nitrilos, por ejemplo el acetonitrilo; alcoholes, como ser el etanol; compuestos nitrados, por ejemplo el nitropropano; y carbonatos y sulfatos alquílicos, como por ejemplo el carbonato de propileno y el sulfato de dimetilo. Los disolventes polares apróticos, especialmente el sulfóxido de dimetilo, son disolventes particularmente apropiados por cuanto su utilización conduce a la obtención de elevados rendimientos de sales de bipyridilio. Si se desea se pueden utilizar asimismo mezclas de los referidos disolventes.

- Otro disolvente particularmente adecuado es una mezcla de agua y un alcohol que sea miscible con el agua. El alcohol de tales mezclas puede ser en particular un alcohol monohidroxílico alifático, especialmente un alcohol, aunque se pueden emplear, si así se desea, alcoholes aromáticos o cicloalifáticos. Preferimos emplear alcoholes que tengan una temperatura de ebullición inferior a los 100°C a presión atmosférica, especialmente el metanol o el etanol. Si se quiere, se pueden usar mezclas de dos o más alcoholes con agua.

- Las cantidades de agua y el alcohol de la mezcla pueden variar dentro de amplios límites, pero hemos com-

388943



- probado que para cualquier mezcla particular de alcohol y agua existe una escala de contenidos de agua dentro de la cual se obtienen rendimientos particularmente buenos del producto de reacción, y por consiguiente de la sal de bupiridilio. Aunque la escala preferida de contenidos de agua puede variar ligeramente para diferentes alcoholes, hemos comprobado que en general son preferibles las mezclas que contienen del 5 al 65 por ciento volumétrico, y especialmente del 20 al 50 por ciento volumétrico de agua. Sin embargo, deberá entenderse que para algunos alcoholes el contenido preferido de agua de la mezcla es inferior al 20 %; por ejemplo, si el alcohol que se utiliza es el etanol, el contenido de agua de la mezcla preferido es no superior al 20 por ciento volumétrico.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- La temperatura a la cual se lleva a efecto la reacción no es crítica, aunque en algunos casos es sumamente ventajoso calentar la mezcla de reacción. En general la reacción puede ser llevada a cabo a una temperatura desde 25°C a 120°C, preferiblemente desde 40°C a 100°C. En general deben evitarse las temperaturas superiores a los 150°C. Por regla general, la reacción se lleva a efecto bajo una atmósfera inerte; se obtienen rendimientos reducidos si la reacción se realiza en presencia de oxígeno o aire.
- 20.
  - 25.

- La reacción se efectúa bajo condiciones básicas, preferible, pero no necesariamente, en presencia de una base agregada. Se prefiere una base fuerte, por ejemplo un hidróxido de metal alcalino, aunque también se puede emplear el hidróxido de amonio o una amina orgánica.
- 30.

- 5 388943

- 6



- En los disolventes próticos, por ejemplo en los medios acuosos, la adición de una base es deseable por cuanto merced a ello se alcanzan rendimientos más elevados del producto deseado y regímenes más rápidos de reacción.
5. En los solventes polares apróticos, por ejemplo el sulfóxido de dimetilo anhidro, la adición de una base separada puede no ser ventajosa por cuanto el propio cianuro puede ser suficientemente básico bajo las condiciones de reacción. Con todo, puede agregarse una base separada en tales casos, si así se desea. El producto de la
10. reacción en presencia de una base agregada es un 1,1'-di(hidroxiálquil)-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo.

- La cantidad de cianuro no es crítica, aunque preferimos emplear un exceso de este reactivo. Preferiblemente se usa por lo menos 0,25 mol del cianuro por mol de la sal de piridinio; de 1 a 4 moles en presencia de una base agregada y más de 4 moles en ausencia de base agregada. La concentración de la sal de piridinio en los casos en que es empleada en la forma de una solución
15. dependerá del disolvente que se emplee, y la concentración óptima en cada caso podrá determinarse por simple experimentación. Sin embargo, en general resultan apropiadas las concentraciones desde 0,1 hasta 3,0 moles por litro, y especialmente de alrededor de 0,5 a 1,0 mol por
20. litro. A modo de ejemplo, la concentración óptima de ión N-(2-hidroxietil)piridinio en una mezcla de agua/alcohol (20 % v/v de agua) es de alrededor de 0,5 mol por
25. litro.

- Cualquier sal de N-hidroxiálquilpiridinio puede
30. ser convertida a una sal de bipiridilio mediante el proce



dimiento de nuestra invención, si tiene un N-sustituyente que contenga hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo las sales del N-hidroxietilpiridinio. La sal será, convenientemente, un halogenuro, y especialmente una sal

5. cloruro, aunque la especie aniónica no es crítica y otras sales pueden también usarse, si se desea. El núcleo piridina puede ser sustituido, por ejemplo por uno o más grupos alquilo en las posiciones 2, 3, 5 y 6, pero la posición 4 deberá quedar libre.

10. Dependiendo de las condiciones bajo las cuales se lo prepara, el producto de interacción de la sal de piridinio y el cianuro puede darse en la forma de una solución o una lechada o suspensión. De esta manera, por ejemplo, si la reacción se lleva a efecto en un disolvente prótico, notablemente en un medio acuoso, el
15. producto intermedio de reacción tiene la forma de una lechada de un precipitado sólido negro en una solución que es negra o frecuéntemente de color azul. Si, por el contrario, la reacción se lleva a cabo en un disolvente polar aprótico; especialmente en sulfóxido de dimetilo,
20. el producto intermedio de reacción tiene la forma de una solución, que usualmente es de color pardo.

- El producto intermedio de reacción puede ser directamente oxidado sin aislarlo de la mezcla en la cual ha sido preparado. Si este producto, empero, es oxidado directamente, la sal de piridilio final es impura y necesita ser purificada. En particular la mezcla así
25. obtenida contiene iones cianuro libres y estos aniones pueden reaccionar con el catión bupiridilio, reduciendo
30. de tal manera el rendimiento final de la sal. Los méto



- 7 388943

dos que se pueden emplear para separar el catión 1,1'-di(hidroxialquil)bipiridilio de los iones cianuro libres son conocidos ya.

5. Usualmente es más conveniente aislar el producto intermedio de reacción antes de oxidarlo, de manera que la oxidación rinda una sal de bipiridilio bastante pura y sustancialmente exenta de iones cianuro. En el caso en que el producto intermedio es una lechada, el sólido puede ser aislado por filtración o preferiblemente por
10. extracción con un disolvente. Para esta extracción resultan disolventes adecuados las cetonas hidrofóbicas, por ejemplo la metilisobutilcetona, y los hidrocarburos, particularmente los hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo el tolueno o el monoclorobenceno. La temperatura puede ser desde 0°C hasta 100°C.

15. En los casos en que el producto intermedio de reacción es una solución, como por ejemplo cuando es preparado en un disolvente polar aprótico, hemos encontrado que una técnica útil para aislarlo es agregar agua a la
20. mezcla de reacción. Esta adición tiene por resultado la formación de una lechada similar a la obtenida si la reacción inicial se efectúa en un disolvente prótico. La temperatura de este tratamiento puede ser, por ejemplo, desde 0°C hasta 100°C. Las fases sólida y líquida de la
25. lechada pueden ser tratadas de la manera descrita precedentemente para recuperar el producto intermedio de reacción. Esta técnica permite obtener sales de bipiridilio sustancialmente puras. El sólido obtenido como resultado de agregar agua o una base a la solución del producto
30. intermedio de reacción es un 1,1'-di(hidroxialquil)-1,1'-

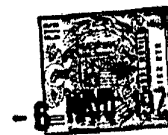


388943

-dihidro-4,4'-bipiridilo.

- El producto de interacción derivado de la sal de piridinio y el cianuro es oxidado pronta y fácilmente a la correspondiente sal de 1,1'-di(hidroalquil)-4,4'-bipiridilio mediante su tratamiento con aire o un agente de oxidación que sea un aceptador de electrones y tenga un potencial de reducción-oxidación en agua más positivo que -0,50 voltios en comparación con el electrodo de calomelano saturado. Como ejemplos de agentes oxidantes adecuados se pueden citar el sulfato cérico (en ácido sulfúrico diluido); sales metálicas, especialmente los haluros; los anhídridos de oxiácidos inorgánicos, especialmente el dióxido de azufre; el cloro; el aire; preferiblemente en conjunción con agua y/o dióxido de carbono y/o un ácido, por ejemplo el ácido acético o el ácido sulfúrico; y los agentes oxidantes inorgánicos, como por ejemplo las quinonas como la benzoquinona, el cloranilo y la antraquinona. La oxidación se lleva a cabo ventajosamente bajo condiciones ácidas, siendo el pH de la mezcla de reacción preferiblemente inferior a 7, especialmente de 4 a 6. La adición del agente oxidante en un medio ácido es usualmente suficiente para alcanzar este resultado.
5. 4,4'-bipiridilio mediante su tratamiento con aire o un agente de oxidación que sea un aceptador de electrones y tenga un potencial de reducción-oxidación en agua más positivo que -0,50 voltios en comparación con el electrodo de calomelano saturado. Como ejemplos de agentes oxidantes adecuados se pueden citar el sulfato cérico (en ácido sulfúrico diluido); sales metálicas, especialmente los haluros; los anhídridos de oxiácidos inorgánicos, especialmente el dióxido de azufre; el cloro; el aire; preferiblemente en conjunción con agua y/o dióxido de carbono y/o un ácido, por ejemplo el ácido acético o el ácido sulfúrico; y los agentes oxidantes inorgánicos, como por ejemplo las quinonas como la benzoquinona, el cloranilo y la antraquinona. La oxidación se lleva a cabo ventajosamente bajo condiciones ácidas, siendo el pH de la mezcla de reacción preferiblemente inferior a 7, especialmente de 4 a 6. La adición del agente oxidante en un medio ácido es usualmente suficiente para alcanzar este resultado.
10. Como ejemplos de agentes oxidantes adecuados se pueden citar el sulfato cérico (en ácido sulfúrico diluido); sales metálicas, especialmente los haluros; los anhídridos de oxiácidos inorgánicos, especialmente el dióxido de azufre; el cloro; el aire; preferiblemente en conjunción con agua y/o dióxido de carbono y/o un ácido, por ejemplo el ácido acético o el ácido sulfúrico; y los agentes oxidantes inorgánicos, como por ejemplo las quinonas como la benzoquinona, el cloranilo y la antraquinona. La oxidación se lleva a cabo ventajosamente bajo condiciones ácidas, siendo el pH de la mezcla de reacción preferiblemente inferior a 7, especialmente de 4 a 6. La adición del agente oxidante en un medio ácido es usualmente suficiente para alcanzar este resultado.
15. Como ejemplos de agentes oxidantes adecuados se pueden citar el sulfato cérico (en ácido sulfúrico diluido); sales metálicas, especialmente los haluros; los anhídridos de oxiácidos inorgánicos, especialmente el dióxido de azufre; el cloro; el aire; preferiblemente en conjunción con agua y/o dióxido de carbono y/o un ácido, por ejemplo el ácido acético o el ácido sulfúrico; y los agentes oxidantes inorgánicos, como por ejemplo las quinonas como la benzoquinona, el cloranilo y la antraquinona. La oxidación se lleva a cabo ventajosamente bajo condiciones ácidas, siendo el pH de la mezcla de reacción preferiblemente inferior a 7, especialmente de 4 a 6. La adición del agente oxidante en un medio ácido es usualmente suficiente para alcanzar este resultado.
20. Como ejemplos de agentes oxidantes adecuados se pueden citar el sulfato cérico (en ácido sulfúrico diluido); sales metálicas, especialmente los haluros; los anhídridos de oxiácidos inorgánicos, especialmente el dióxido de azufre; el cloro; el aire; preferiblemente en conjunción con agua y/o dióxido de carbono y/o un ácido, por ejemplo el ácido acético o el ácido sulfúrico; y los agentes oxidantes inorgánicos, como por ejemplo las quinonas como la benzoquinona, el cloranilo y la antraquinona. La oxidación se lleva a cabo ventajosamente bajo condiciones ácidas, siendo el pH de la mezcla de reacción preferiblemente inferior a 7, especialmente de 4 a 6. La adición del agente oxidante en un medio ácido es usualmente suficiente para alcanzar este resultado.

- Hemos encontrado que una técnica particularmente apropiada para oxidar el producto intermedio de reacción, que es un 1,1'-di(hidroalquil)-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo, comprende mezclando con una solución de una sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido. Esta técnica es ya conocida. Preferiblemente la sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido utilizada como agente de oxidación es
25. Hemos encontrado que una técnica particularmente apropiada para oxidar el producto intermedio de reacción, que es un 1,1'-di(hidroalquil)-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo, comprende mezclando con una solución de una sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido. Esta técnica es ya conocida. Preferiblemente la sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido utilizada como agente de oxidación es
30. 1,1'-disustituido utilizada como agente de oxidación es



388943

- una sal de 1,1'-di(hidroxialquil)-4,4'-bipiridilio donde los sustituyentes hidroxialquilo son los mismos que los del dihidrobipiridilo a se oxidado. El producto de esta oxidación es un radical catiónico de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido que tiene color azul y que es convertido fácilmente a la sal correspondiente de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido por agentes de oxidación que tienen un potencial de reducción-oxidación en agua más positivo que -0,50 voltio en comparación con el electrodo de calomelano saturado.
- 5.
- 10.

Esta invención es ilustrada, pero no limitada de manera alguna, por los ejemplos que se dan a continuación, en los que todas las partes son ponderales, a menos que se diga expresamente otra cosa, y todos los porcentajes de reactivos son ponderales y basados en el volumen de la mezcla.

15.

Ejemplo 1

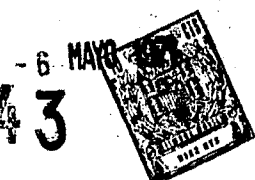
Se agregaron 25 partes de agua a una mezcla de cianuro sódico (4,9 partes), hidróxido sódico (4,0 partes) y cloruro de N-(2-hidroxietil)-piridinio, bajo una atmósfera de nitrógeno gaseoso. La mezcla fué refluída bajo nitrógeno durante una hora, durante cuyo tiempo la solución (que inicialmente era incolora) se volvió de color azul oscuro y se formaron cristales muy oscuros.

20.

Los cristales fueron separados por filtración y tratados con una mezcla de dióxido de azufre y agua. Se analizó la mezcla resultante. El análisis colorimétrico indicó la presencia de una sal de N,N'-di-(2-hidroxietil)-bipiridilio en una cantidad (3,8 g) correspondiente a una eficiencia global de la reacción de 94 por ciento respectivamente.

25.

30.



to al cloruro de N-(2-hidroxietil)-piridinio que se había alimentado.

Ejemplo 2

5. Se agregaron cianuro sódico (4,9 gramos) y cloruro de N-(2-hidroxietil)-piridinio (3,8 g) a sulfóxido de dimetilo (80 ml) y la mezcla se calentó a 80°C durante 30 minutos, tras cuyo lapso de tiempo se enfrió la mezcla a la temperatura normal de interior y se la filtró. El residuo, 1,1'-di(2-hidroxietil)-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo, fué tratado con una mezcla dióxido de azufre líquido (5 ml) y agua (20 ml) y la solución resultante fué analizada espectrofotométricamente. La comparación del espectro ultravioleta del producto a 602 mμ ( $\epsilon = 13.900$ ) con el del patrón mostró que el producto era una sal de 1,1'-di-(2-hidroxietil)-4,4'-bipiridilio. La eficiencia de la reacción era del 48 % basado en el cloruro de N-(2-hidroxietil)-piridinio alimentado.

10.

15.

20. Este experimento fué repetido, y la eficiencia de la reacción en este caso se comprobó que era del 52 % basado en el cloruro de N-(2-hidroxietil)-piridinio que se había alimentado.

Ejemplo 3

25. Se calentó bajo condiciones de reflujo por un periodo de 80 minutos una solución de cianuro sódico (8%), hidróxido sódico (8 %) y cloruro de N-(2-hidroxietil)-piridinio (4 %) en metanol acuoso (50 % de agua y 50 % de metanol). La mezcla fué enfriada entonces a temperatura normal de interior y filtrada. El residuo sólido, 1,1'-(2-hidroxietil)-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo, fué tratado con una mezcla de dióxido de azufre y agua y la

30.

388943



5. solución resultante fué analizada de la manera descrita en el ejemplo 2. La eficiencia de la reacción era del 38 % basado en el cloruro de N-(2-hidroxi~~etil~~-piridinio alimentado y el producto era una sal de 1,1'-(2-hidroxi~~etil~~-4,4'-bipiridilio.

10. El procedimiento precedente se repitió con la excepción de que se empleó trietilamina en lugar del hidróxido sódico. El producto era el mismo, pero la eficiencia de la reacción era del 4 % basado en el cloruro de N-(2-hidroxi~~etil~~-piridinio alimentado.

Ejemplo 4

15. Se dejó en reposo a temperatura normal de interior durante 5 horas una mezcla de cianuro sódico (5 %), hidróxido sódico (2 %) y cloruro de N-(2-hidroxi~~etil~~-piridinio (6 %) en etanol acuoso (20 % de agua y 80 % de etanol). Transcurrido el periodo indicado, se agregó una mezcla de dióxido de azufre y agua y la solución resultante se analizó de la manera descrita en el ejemplo 2. El producto era una sal de 1,1'-di-(2-hidroxi~~etil~~-4,4'-bipiridilio y la eficiencia de la reacción resultó del 25 % basado en la sal de N-(2-hidroxi~~etil~~-piridinio alimentado.

Ejemplo 5

25. Bajo condiciones de reflujo y por un periodo de 90 minutos se calentó una mezcla de cianuro sódico (1,9 g), hidróxido sódico (1,6 g), cloruro de N-(6-hidroxi-n-hexil)-piridinio (2,15 g) y agua (15 ml). Se formó 1,1'-di(6-hidroxi-n-hexil)-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo y se extrajo el sólido por filtración. El residuo fué oxidado añadiendo agua y pasando gas Cl<sub>2</sub> a través de la solu-
- 30.



388943

- ción hasta que se volvió amarilla. Una muestra de la solución resultante fué tratada con ditionito sódico en un amortiguador de pH 9,2 y se obtuvo como resultado una solución de color azul. El espectro ultravioleta del producto (máximos a los 397, 540 y 600 m $\mu$ ) era idéntico al de un producto producido por reducción con ditionito sódico a un pH de 9,2 de dicloruro de 1,1'-di-(4-hidroxi-n-butil)-4,4'-bipiridilio puro obtenido por cuaternización de 4,4'-bipiridilo.
- 5.
10. La eficiencia de la reacción era del 25 %.

Ejemplos 6 a 11

- Bajo condiciones de reflujo y por un periodo de 90 minutos se calentó una mezcla de cianuro sódico (4,9 g), hidróxido sódico (2,5 g), cloruro de N-(2-hidroxi-etil)-piridinio (4,0 g) y agua (30 ml). La mezcla resultante fué extraída con metilisobutilcetona (100 ml), tras lo cual la capa acuosa fué separada y descartada. La capa orgánica fué dividida en seis porciones y cada porción fué tratada con un agente de oxidación que se identifica en la tabla I que se da más abajo. La solución resultante en cada caso fué analizada y se comprobó que contenía el dicatión 1,1'-di(2-hidroxi-etil)-4,4'-bipiridilio.
- 15.
- 20.



388943

T A B L A I

Ejemplo	Agente oxidante	Eficiencia de la reacción (%) (1)
6	Mezcla de cloro y agua	100
7	Mezcla de dióxido de azufre y agua	84
8	Ferricianuro potásico	104
9	Sulfato cérico	80
10	Cloranilo	107
11	meta-Dinitrobenceno	104

(1) Las eficiencias de reacción se calcularon suponiendo que cloro/agua arrojaba una eficiencia de 100 %, y se basan en el cloruro de N-(2-hidroxietyl)-piridinio alimentado.

5. Ejemplo 12

Durante 90 minutos y bajo condiciones de reflujo se calentó una mezcla de cloruro de N-(2-hidroxietyl)-piridinio (4 g - 0,0271 mol), cianuro sódico (4,9 g - 0,1 mol), hidróxido sódico (2,5 g - 0,0625 mol) y agua (30 ml). La mezcla fué extraída entonces con metilisobutilcetona (100 ml) y la capa acuosa fué descartada. La capa orgánica, según se comprobó mediante análisis, contenía 1,1'-di(2-hidroxietyl)-1,1'-dihidro-4,4'-bipiridilo, cuyo espectro ultravioleta en sulfóxido de dimetilo exhibía máximos de absorción a los 377 y 398 m $\mu$  y un hombro a 356 m $\mu$ .

A la capa orgánica que contiene el dihidrobipiridilo se agregó una solución acuosa (50 ml de agua) de dicloruro de 1,1'-di(2-hidroxietyl)-4,4'-bipiridilio (6 g).



388943

- Se agitó la mezcla durante 5 minutos y luego se la dejó reposar sin moverla durante otros 5 minutos. La capa acuosa resultante, que contenía el radical catiónico 1,1'-di(2-hidroxietyl)-4,4'-bipiridilio, fué tratado con cloro gaseoso hasta que el color azul se volvió amarillo, y entonces se analizó la solución. En el análisis, la solución fué tratada con ditionito sódico a un pH de 9,2 (solución amortiguada) y se determinó el espectro ultravioleta de la solución azul.  $A_{\lambda 602}$ ,  $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 434$ , mostrando que el producto era una sal de 1,1'-di(2-hidroxietyl)-4,4'-bipiridilio. La eficiencia de la reacción era del 40 %, basado en el cloruro de N-(2-hidroxietyl)-piridinio alimentado.
- 5.
- 10.

Ejemplo 13

15. Se calentaron en agua, de la manera descrita en el ejemplo 12, cloruro de N-(2-hidroxietyl)-piridinio, cianuro sódico e hidróxido sódico. La mezcla resultante fué enfriada a la temperatura normal de interior y se la filtró. Se lavó el residuo con agua (50 ml) y luego se la trató con una solución acuosa (50 ml de agua) de dicloruro de 1,1'-di(2-hidroxietyl)-4,4'-bipiridilio (6 g). La solución azul resultante fué tratada entonces con cloro de la manera explicada en el ejemplo 12.
- 20.

25. El producto era dicloruro de 1,1'-di(2-hidroxietyl)-4,4'-bipiridilio y la eficiencia de la reacción fué de 69 % basado en el cloruro de N-(2-hidroxietyl)-piridinio alimentado.

Ejemplos 14 a 19

30. Se calentó bajo condiciones de reflujo y durante 90 minutos una mezcla de cianuro sódico (9,8 g), hidróxido



388943

- sódico (5 g), cloruro de N-(2-hidroxietyl)-piridinio (8 g) y agua (60 ml). A continuación se filtró la mezcla y se lavó el residuo con agua (100 ml), tras lo cual fué tratado con una solución acuosa (50 ml de agua) de dicloruro de 1,1'-di(2-hidroxietyl)-4,4'-bipiridilio (8,76 g), para formar una solución que contenía el ión radical cation 1,1'-di-(2-hidroxietyl)-4,4'-bipiridilio. Esta solución fué dividida en seis porciones y cada porción fué tratada con un agente oxidante conforme a lo indicado en la tabla II que se da más abajo. En cada caso la solución acuosa final contenía el dicloruro de 1,1'-di(2-hidroxietyl)-4,4'-bipiridilio.
- 5.
- 10.

T A B L A II

Ejemplo	Agente oxidante	Eficiencia de la reacción (%) (1)
14	Cloro/agua	100
15	Dióxido de azufre/agua	100
16	Ferricianuro potásico	87
17	Sulfato cérico	96
18	Cloranilo	94
19	meta-Dinitrobenceno	100

- (1) Calculada sobre la base del cloruro de N-(2-hidroxietyl)-piridinio alimentado y suponiendo un 100 % de eficiencia usando cloro/agua.
- 15.

- 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 indica-

/s/.



388943

- das, 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 5 de marzo de 1.970, bajo el número 10679/70, 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 1er Certificado de Adición en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 368.993, presentada el 1 de julio de 1.969, por PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SALES DE 4,4'-BIPIRIDILO 1,1'-DISUSTITUIDAS; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 368.993, presentada el 1 de julio de 1969, por: Procedimiento para la producción de sales de 4,4'-bipiridilo 1,1'-disustituidas, en particular para la obtención de una sal de 1,1'-di(hidroxi)alquilo-4,4'-dipiridilio en la cual cada uno de los sustituyentes hidroxialquilo contiene hasta 10 átomos de carbono, caracterizadas porque comprenden hacer reaccionar una sal de N-hidroxi)alquilpiridinio con un cianuro, bajo condiciones básicas, y oxidar subsiguientemente el producto de interacción resultante para producir la sal de bupiridilio.
  10. 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el cianuro es un cianuro de metal alcalino.
  15. 3ª.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el cianuro es cianuro sódico.
  20. 4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizadas porque la sal de piridinio es hecha reaccio

*[Handwritten signature]*



388943

nar con el cianuro en presencia de un disolvente para la sal de piridinio.

5ª.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque el disolvente es un medio acuoso.

5. 6ª.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque el disolvente es agua.

7ª.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque el disolvente es una mezcla de agua y un alcohol.

10. 8ª.- Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque el alcohol tiene una temperatura de ebullición no superior a los 100°C.

9ª.- Mejoras según las reivindicaciones 7 ó 8, caracterizadas porque el alcohol es un alcohol alifático.

15. 10ª.- Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque el alcohol es un alcohol.

11ª.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque el alcohol es etanol.

20. 12ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizadas porque el disolvente contiene de un 5 a un 65 % volumétrico de agua.

13ª.- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque el disolvente contiene menos del 40 por ciento volumétrico de agua.

25. 14ª.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque el disolvente es un disolvente polar aprótico.

30. 15ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la reacción se lleva a efecto a una temperatura de menos de 150°C.

1/27.



16ª.-Mejoras según la reivindicación 15, caracterizadas porque la temperatura es de 25°C a 120°C.

17ª.- Mejoras según la reivindicación 16, caracterizadas porque la temperatura es de 40°C a 100°C.

5. 18ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la reacción se lleva a efecto bajo una atmósfera inerte.

10. 19ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la reacción se lleva a efecto en presencia de una base agregada.

20ª.- Mejoras según la reivindicación 19, caracterizadas porque la base agregada es un hidróxido de metal alcalino.

15. 21ª.- Mejoras según la reivindicación 20, caracterizadas porque el hidróxido de metal alcalino es el hidróxido sódico.

20. 22ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se emplea por lo menos dos moles del cianuro por mol de la sal de piridinio.

25. 23ª.- Mejoras según las reivindicaciones 4 a 22, caracterizadas porque la reacción se lleva a efecto en presencia de un disolvente para la sal de piridinio y la concentración de la sal de piridinio es desde 0,1 hasta 2 moles por litro.

24ª.- Mejoras según la reivindicación 23, caracterizadas porque la concentración de la sal de piridinio es de 0,5 a 1,0 mol por litro.

30. 25ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la oxidación del

27.



388943

producto de interacción se lleva a efecto bajo condiciones ácidas.

5. 26ª.- Mejoras según la reivindicación 25, caracterizadas porque la oxidación se lleva a efecto a un pH de 4 a 6.

27ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el producto de interacción de oxidado por medio de oxígeno

10. 28ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizadas porque el producto de interacción es oxidado por medio de un agente de oxidación que es un aceptador de electrones y que tiene un potencial de reducción-oxidación en agua más positivo que -0,50 voltio conforme a lo comparado con el electrodo de calomelano saturado.

15. 29ª.- Mejoras según la reivindicación 28, caracterizadas porque el agente de oxidación es un anhídrido de oxiácido inorgánico.

20. 30ª.- Mejoras según la reivindicación 29, caracterizadas porque el anhídrido de oxiácido inorgánico es el dióxido de azufre.

31ª.- Mejoras según la reivindicación 28, caracterizadas porque el agente de oxidación es cloro.

25. 32ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizadas porque el producto de interacción es puesto en contacto con una solución de una sal de 4,4'-bipiridilio 1,1'-disustituido a fin de formar un radical catión 1,1'-di(hidroxiálquil)-4,4'-bipiridilio, el que subsiguientemente es oxidado para formar la sal de 1,1'-di(hidroxiálquil)-4,4'-bipiridilio.

30. *[Handwritten signature]*



388943

- 33<sup>a</sup>. - Mejoras según la reivindicación 32, caracterizadas porque se emplea una solución acuosa de la sal de bipyridilio.
5. 34<sup>a</sup>. - Mejoras según las reivindicaciones 32 ó 33, caracterizadas porque la sal de 4,4'-bipyridilio 1,1'-di sustituido es una sal de 1,1'-di(hidroxiálquil)-4,4'-bipyridilio.
10. 35<sup>a</sup>. - Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el producto de interacción es separado de la mezcla de reacción previamente a la oxidación.
15. 36<sup>a</sup>. - Mejoras según la reivindicación 35, caracterizadas porque la reacción se lleva a efecto en presencia de agua y el producto de interacción sólido resultante es aislado mediante filtración.
20. 37<sup>a</sup>. - Mejoras según la reivindicación 35, caracterizadas porque se lleva a efecto la reacción en presencia de agua y el producto de interacción sólido resultante es aislado mediante extracción con disolvente.
25. 38<sup>a</sup>. - Mejoras según la reivindicación 35, caracterizadas porque se lleva a efecto la reacción en presencia de un disolvente aprótico sustancialmente anhidro y se agrega agua a la solución resultante a fin de precipitar el producto de interacción en la forma de un sólido.
30. 39<sup>a</sup>. - Mejoras según la reivindicación 38, caracterizadas porque el sólido es separado mediante filtración.
- 40<sup>a</sup>. - Mejoras según la reivindicación 38, caracterizadas porque el sólido es separado mediante extracción con disolvente.
- 41<sup>a</sup>. - Mejoras según las reivindicaciones 37 ó 40,

*[Handwritten signature]*



388943

caracterizadas porque el disolvente utilizado para extraer el sólido es una cetona hidroinmiscible.

42<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 41, caracterizadas porque el disolvente es la metilisobutilcetona.

5. 43<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 37 y 40 a 42, caracterizadas porque la extracción con disolvente se lleva a efecto a una temperatura desde 0°C hasta 100°C.

10. 44<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque, después de la oxidación del producto de la interacción a la sal de bipyridilio la mezcla contiene iones cianuro libres y el catión bipyridilio es separado de los iones cianuro libres.

15. 45<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la sal de N-hidroxiálquilpiridinio es una sal de piridinio en la que el grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

20. 46<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 45, caracterizadas porque la sal de piridinio es una sal de N-(2-hidroxietil)-piridinio.

25. 47<sup>a</sup>.- Mejoras según las reivindicaciones 45 ó 46, caracterizadas porque el núcleo de piridina de la sal de N-hidroxiálquilpiridinio tiene por lo menos un sustituyente en la posición 2, 3, 5 ó 6.

48<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 45 a 47, caracterizadas porque la sal de N-hidroxiálquilpiridinio es un cloruro de N-hidroxiálquilpiridinio.

30. 49<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la pa-

127



**388943**

tente principal nº 368.993, presentada el 1 de julio de 1.969, por PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SALES DE 4,4'-BIPIRIDILO 1,1'-DISUSTITUIDAS, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

- 6 MAYO 1971

L. GOMEZ ACEBO Y MODRY  
p. Firmado: F. Hernández Ruiz

1/27