

223 737

223 737

20A



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

NUODEX PRODUCTS CO. INC. Corporación del Estado de Nueva York (E.U.) - de nacionalidad norteamericana - domiciliada en 830 Magnolia Avenue, ELIZABETH F. (New Jersey, E.U.)

por:

" Procedimiento de obtención de arilacetatos de mercurio "

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Este invento se refiere a un procedimiento de obtención de arilacetatos de mercurio para uso principalmente en la fabricación de compuestos microbicidas, tales como fungicidas, bactericidas, alguicidas y otros tóxicos

20 AG



223 737

económicos.

El objeto del invento es proporcionar un procedimiento de un solo tiempo para la producción de arilacetatos de mercurio, en oposición a procedimientos habituales que invariablemente requieren varios tiempos o fases para esta producción, como se explica seguidamente con más detalle.

Una característica importante del presente invento es la de que este procedimiento se inicia con mercurio metálico. El metal se convierte en fenilacetato de mercurio, mediante una serie de reacciones sucesivas y simultáneas, insitu, para obtener el producto final de un modo nuevo y eficiente, no ideado hasta ahora en la especialidad.

Conforme al procedimiento de esta invención, se suspende mercurio metálico en ácido acético, en presencia de un compuesto arílico, y se añade lentamente peróxido de hidrógeno de cualquier concentración adecuada, a temperaturas convenientemente altas, agitando entretanto lo suficiente para mantener el mercurio muy dividido. El peróxido de hidrógeno se añade en cantidad superior a la cantidad estequiométrica necesaria para lograr una conversión cuantitativa. Al añadir cantidades sucesivas de este peróxido de hidrógeno, continuamente o con intermitencias, una cantidad correspondiente de mercurio se convierte en acetato mercurioso, y éste, así formado en el ácido acético, en presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno mercurializa el compuesto arílico; al continuar la adición de peróxido de hidrógeno, se obtiene como producto final un arilacetato de mercurio, por ejemplo, fenilacetato de mercurio.

En la forma preferida de realización del invento, se suspende mercurio metálico (de calidad comercial) en

23737

20A



5 ácido acético glacial y benceno, y esta mezcla de reacción se agita vigorosamente a máquina o con ayuda de una corriente muy dividida de aire comprimido. Conviene especialmente emplear aire, porque favorece de modo considerable la conversión del mercurio metálico. Se añade poco a poco peróxido de hidrógeno, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla reaccionante a 40-90°C, hasta que no quede ya mercurio metálico en la carga. Prosigue la adición de peróxido en condiciones de reflujo azeotrópico, y la
10 mezcla de reacción se aclara en consecuencia y queda libre de materia suspendida. Se mantiene el reflujo azeotrópico hasta que no se desprenda más agua y una muestra de la solución produzca solamente un precipitado blanco al tratarla con sulfuro de hidrógeno. El compuesto fenílico de
15 mercurio así producido se convierte en un fenilmercurial soluble en aceite por adición de un ácido orgánico apropiado, como ácido oleico, ácido nafténico, ácido dodecánilsucínico, ácido 2-etilhexoico, o análogos, y el ácido acético se retira mediante destilación en el vacío.

20 Los ejemplos que siguen detallan maneras de ejecutar el procedimiento de esta patente; pero debe entenderse que estos ejemplos tienen una finalidad ilustrativa, y no limitativa.

EJEMPLO I-

25 En un balón de tres bocas, de 1 litro de capacidad, provisto de una columna corta de fraccionamiento, tubo de Dean-Stark, condensador de reflujo con aros de Raschig, termómetro, embudo cuentagotas y nivel o tubo de burbujas de vidrio poroso, se introdujeron 400 g. de ácido acético
30 glacial, 100 g. de mercurio metálico (calidad industrial) y 100 g. de benceno. Se levó la temperatura a 50°C, y se

223 737^{20A}



aplicó un ligero vacío a la parte alta del condensador de
reflujo, a fin de comenzar a introducir aire finamente di-
vidido a través del matraz, con viva agitación y dispersión
del mercurio metálico. Seguidamente se añadieron a gotas
5 130 g. de peróxido de hidrógeno al 35%, durante un período
de seis horas, y se elevó la temperatura de la mezcla reac-
cionante a unos 80°C en la última hora de adición. Termi-
nada ésta, se ajustó la temperatura para provocar reflujo
de la mezcla de reacción, que se volvió clara al cabo de
10 varias horas. Se continuó el reflujo azeotrópico hasta
eliminar totalmente el agua, tanto la introducida con la
solución de peróxido de hidrógeno como la formada por la
reacción, y acabar con la formación de más agua. Al cabo
de unas 18 horas, una muestra de la solución clara dió
15 sólo un precipitado blanco con sulfuro de hidrógeno, y la
reacción se consideró terminada. La solución, que cris-
talizó en parte al enfriarla, contenía fenilacetato de
mercurio.

Puede convertirse en un mercurial fenílico soluble
20 en aceite, como el fenilnaftenato de mercurio, introducién-
do en el matraz la cantidad apropiada de ácido nafténico y
un disolvente de hidrocarburos, como éter de petróleo. A
continuación, el benceno y el ácido acético sobrantes se
pueden retirar por fraccionamiento en el vacío, y el des-
25 tilado sirve para una nueva operación.

EJEMPLO II.-

En un matraz redondo de tres bocas, de 1 litro de
capacidad, provisto de tubo de Dean-Stark, condensador de
reflujo, termómetro, embudo de gotas y agitador rápido de
30 vidrio, se introdujeren 400 g. de ácido acético glacial,
100 g. de mercurio y 100 g. de tolueno. Se inició una agi-

223 737⁰



tación viva, y se elevó la temperatura a 18°C; durante ocho horas se introdujeron 100 g. de peróxido de hidrógeno al 50%, en porciones periódicas de 5 gramos. Después se elevó la temperatura para provocar el reflujo de la mezcla azeotrópica tolueno-agua. Se prosiguió la reacción con reflujo y agitando, y a la vez se retiró constantemente agua de la mezcla. A las 15 horas no se formó ya más agua, y una muestra de la mezcla reaccionante dió un precipitado blanco con sulfuro de hidrógeno. Se concentró entonces la solución por destilación en el vacío, hasta obtener un sedimento viscoso, que contenía toliil-acetato de mercurio. Se añadieron 140 g. de ácido oleico (ácido n.º. 200), 300 g. de éter de petróleo y 200 g. de agua; se ajustó la temperatura a 10° C, y se añadió una solución de hidróxido sódico al 25% hasta que la capa de agua se volvió neutra. Retirada esta capa, se desprendió la capa orgánica hasta sequedad. Al filtrar una pequeña cantidad de residuo, se obtuvo una solución hidrocarburada de toliioletato de mercurio.

20 EJEMPLO III.-

En un balón de tres bocas, de 3 litros, provisto de tubo de Dean-Stark, condensador de reflujo, embudo de gotas, termómetro y nivel o tubo de burbujas de vidrio poroso, se pusieron 500 g. de ácido acético glacial, 100 g. de mercurio metálico y 400 g. de butilbenceno secundario. Se agitó la mezcla aplicando un ligero vacío a la parte alta del condensador de vacío, a fin de que penetrase rápida y activamente aire y se dispersara la mezcla de reacción. Se levó la temperatura a 400°C, y se añadieron 200 g. de peróxido de hidrógeno al 25% durante un periodo de diez horas. Se hizo subir gradualmente entretanto la temperatura,

223 737²⁰



se intensificó el vacío, y se reguló la introducción de
aire mediante constricción del tubo de burbujas, a fin de
que comenzara el reflujo y la eliminación de agua. Al ter-
minar la adición del peróxido, se elevó la temperatura y
5 se ajustó el vacío de modo que se produjera reflujo a 110-
120°C. Pasadas otras doce horas, la reacción quedó termi-
nada, y la solución contenía butilacetato de fenilo secun-
dario. Se agregaron 75 g. de ácido 2-etilhexoico, y la mez-
cla se destiló por fracciones en el vacío hasta eliminar
10 todo el ácido acético. Entonces se componía de una solución
de butil-fenil-2-etilhexoato secundario de mercurio en bu-
tilbenceno secundario.

EJEMPLO IV.-

En un balón de 3 bocas, de 1 litro de capacidad,
15 con cuatro depresiones laterales, y provisto de termómetro,
embudo cuentagotas, tubo de Dean-Stark, condensador de
reflujo y agitador, se pusieron 200 g. de ácido acético
glacial y 50 g. de mercurio metálico. Se levó la tempe-
ratura a 60°C, se empezó a agitar, y se añadieron a gotas
20 30 g. de peróxido de hidrógeno al 70%, durante un período
de cuatro horas. En ningún momento de la reacción pudo des-
cubrirse una cantidad analizable de parácido. Al terminar
la adición, se incorporaron 27 g. de paraeresol (calidad USP)
y 200 g. de nafta V.M.& P., y la mezcla de reacción se man-
25 tuvo a 100°C por espacio de dos horas. Al analizar una
muestra, se vió que la solución contenía paracresilacetato
de mercurio. Luego se añadieron 36 g. de ácido dodecenil-
succínico, y se inició una destilación fraccionada en el
vacío, a fin de retirar el exceso de ácido acético. Se com-
30 pensaron las pérdidas de disolvente reponiéndolo continuamente
en el curso de la destilación, y la reacción se dió por ter-



minada cuando el destilado no contenía ya ácido acético; entonces, la solución contenía di(paraacresil)-dodecenil-succinato de mercurio.

5 Los ejemplos que anteceden se refieren a la producción de fenilacetato de mercurio, toлилacetato de mercurio, cresilacetato de mercurio, butilfenilacetato de mercurio. De manera análoga pueden prepararse otros arilacetatos de mercurio, sin apartarse del espíritu y alcance del invento.

10 Esta invención no se debe confundir con los procedimientos de la patente estadounidense nº. 2.661.360, otorgada el 1º de diciembre de 1953 a Frank P. Greenspan, o con el tratado de Salkowski reseñado en Chemiker-Zeitung, vol. 40, págs. 448-449, 1916. Greenspan expone un método
15 de obtención de acetato mercuríco a partir de mercurio metálico, con ácido peracético. Los entendidos en la materia saben, y se describe con amplitud en dicha patente, que la preparación de ácido peracético implica una reacción separada y distinta entre peróxido de hidrógeno y
20 ácido acético en presencia de un catalizador, por ejemplo, ácido sulfúrico. Esto constituye una fase preliminar definida del procedimiento de Greenspan. Son numerosos los inconvenientes de esa técnica. Por ejemplo, la reacción para preparar ácido peracético es exotérmica, y requiere
25 una regulación cuidadosa durante muchas horas. Si esta regulación no se efectúa con esmero y experiencia, la reacción puede ser violenta y no dejarse dominar. Además, la conservación y el manejo del ácido peracético no están
30 exentos de peligro, especialmente en presencia de ciertos metales que actúan como catalizadores de su descomposición también con la violencia consiguiente. Tampoco es posible



223 737

almacenar ácido peracético durante largo tiempo sin merma de la concentración de perácido, lo que impone vigilar de cerca su calidad.

5 Por otra parte, la presencia del catalizador habitual requerido para efectuar esta reacción de perácido hace que cierta cantidad de la sal mercuríca resultante sea insoluble, y haya que sustraerla a una ulterior reacción con compuestos arílicos, con los cuales interese emplear más tarde el acetato mercuríco.

10 Además de lo expuesto, el procedimiento de Greenspan se desarrolla por lo menos en dos tiempos. El primero comprende la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido acético en presencia de un catalizador, durante un largo período de tiempo, y en condiciones cuidadosamente regula-
15 das, para preparar ácido peracético. El segundo consiste en la preparación de una mezcla de ácido acético gíacial y mercurio metálico, e impone una tercera fase, la de reunir la última mezcla con el producto de la primera fase, a fin de realizar las reacciones necesarias para obtener su
20 producto final.

El procedimiento presente elimina por completo la preparación preliminar de percompuestos sensibles, así como la presencia de grandes cantidades de peróxido de hidrógeno libre en la mezcla de reacción que contiene mercurio.
25 Además, este invento permite una reacción rigurosamente regulada, mediante la incorporación del peróxido de hidrógeno en cantidades sucesivamente graduadas, con lo que proporciona una reacción más completa de los compuestos, y al mismo tiempo elimina por completo los peligros in-
30 herentes al manejo de una cantidad grande de peróxido de hidrógeno en cualquier momento de la reacción. Al reunir

223 737²⁰



las materias primas en condiciones de absoluta estabilidad y conveniencia, se puede efectuar una reacción plenamente regulada, y formar dentro de la masa de reacción únicamente el producto final que interesa, sin subproductos, impurezas o sustancias parcialmente alteradas que puedan estorbar.

5

Así resulta un producto final comercialmente puro y en condiciones de uso inmediato, sin necesidad de operaciones de refinó o purificación. Además, todo el procedimiento se efectúa en un tiempo y en una sola vasija, donde se desarrollan todas las reacciones.

10

Puede advertirse asimismo que, por el procedimiento aquí expuesto, y sin emplear catalizadores de la reacción, que no se necesitan, no es posible formar ácido peracético en cantidades mensurables, y que, aún utilizando un catalizador, tal perácido se formaría a concentración apreciable sólo en un período de tiempo mucho más largo que el necesario para que se desarrolle toda la serie de reacciones que proporcionan los productos finales de este invento.

15

Debe señalarse también que el procedimiento de Greenspan implica únicamente la preparación de acetato mercuríco, en tanto que el del presente invento dá como producto final un arilacetato de mercurio.

20

Aunque se sabe que la reacción de peróxido de hidrógeno y ácido acético sobre mercurio produce acetato mercurioso, y que en condiciones normales no puede formar acetato mercuríco, el procedimiento conforme al presente invento permite obtener, según se ha comprobado, un compuesto de mercurio bivalente. Se cree que esto obedece a que en la oxidación de mercurio metálico existen diversos equilibrios, que se traducen en compuestos de mercurio univalente. La reacción de mercurialización constante y simultánea peculiar

25

30



de este procedimiento sirve para hacer reaccionar de continuo pequeñas porciones de mercurio bivalente, desviando así el equilibrio para obtener en definitiva, como producto final, un compuesto organomercurico bivalente. Esto no ocurre en el procedimiento de Salkowski.

5

Los productos finales de este invento son de excelente calidad, en comparación con los análogos obtenidos por otros métodos, y pueden emplearse para muchos fines, en particular para uso como agentes antimicrobianos, solos o mezclados con otras substancias, sobre todo como anti-parásito en pinturas, tejidos, pulpa de papel, cuero y muchos otros artículos y materiales que tienden a enmohecerse. Los productos finales de este invento se prestan asimismo a aplicaciones agrícolas diversas, y en algunos casos sirven también para usos médicos.

10

15

La descripción detallada que precede expone el invento en sus formas prácticas preferidas, pero debe entenderse que la invención queda determinada por las reivindicaciones.

20

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

25

1.- Procedimiento de obtención de arilacetatos de mercurio, que comprende: la reacción de acetato mercurioso con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, en presencia de ácido acético y un compuesto arílico, a elevadas temperaturas, y la eliminación del agua de reacción hasta que la mezcla reaccionante contenga una composición de arilacetato de mercurio.

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el



que el compuesto arílico se elige del grupo que comprende benceno, alquilbencenos, fenoles, alquifenoles, bencenos halogenados y fenoles halogenados.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno se añade a velocidad regulada durante la reacción.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno se añade en porciones sucesivas durante la reacción.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que todo el procedimiento, incluida la formación de acetato mercurioso, se efectúa en la misma vasija de reacción.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, que comprende la preparación de acetato mercurioso a partir de mercurio metálico, ácido acético y peróxido de hidrógeno.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el peróxido de hidrógeno acuoso se emplea en exceso sobre la cantidad estequiométrica.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración del peróxido de hidrógeno es de 3 a 90%.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto arílico es benceno.

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto arílico es tolueno.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto arílico es cresol.

30 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto arílico es butilbenceno.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, en

20 A
223 737



el que la temperatura elevada es del orden de 40-90°C.

5
10
14.- Procedimiento de obtención de arilacetatos de mercurio, que comprende: introducir en un recipiente apropiado mercurio metálico, ácido acético y un compuesto arílico; calentar el contenido del recipiente a la temperatura de reacción, y agitar la mezcla de la vasija mientras se añade al contenido una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, en cantidad superior a la estequiométrica, durante un período largo de tiempo, para iniciar y desarrollar la reacción.

15
15.- Procedimiento de obtención de arilacetatos de mercurio, que comprende: introducir en una vasija adecuada mercurio metálico y ácido acético; calentar el contenido de la vasija a la temperatura de reacción, y agitar la mezcla mientras se añade a la misma una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en cantidad superior a la estequiométrica; agregar un compuesto arílico, y eliminar el agua de la reacción hasta que la mezcla reaccionante comprenda una composición de arilacetato de mercurio.

20
16.- Procedimiento de obtención de arilacetatos de mercurio.

Esta memoria consta de doce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 20 AGO. 1955

P.A.