

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 07
SUBCLASE F

P.- 41.524

Nr. x3680

367011

Memoria descriptiva

6



6 JUN 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION GMBH.

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Nibelungenstrasse 4, Lautern, República
Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE
TRIORGANOPLOMO"= (Clase Internacional C07f).

31.5.69

- 1 -

6 100



5 El invento concierne a nuevos compuestos de triorganoplomo y a un procedimiento sencillo, de gran rendimiento y aplicable de modo general, para la preparación de compuestos de triorganoplomo. Este procedimiento parte del desdoblamiento de compuestos de hexaorganodiplomo.

10 Los compuestos de triorganoplomo son activos biocidas. Diferentes compuestos se pueden utilizar también en calidad de aditivos inhibidores de la abrasión para lubricantes, o en calidad de agentes contra la deglución por animales salvajes o el ataque de roedores.

15 De acuerdo con el invento se pueden preparar, por ejemplo, sales de triorganoplomo de ácidos inorgánicos y orgánicos, sulfonatos de triorganoplomo, mercaptidas de triorganoplomo, imidas de triorganoplomo, cianuros de triorganoplomo e hidróxidos de triorganoplomo.

20 Con relación al estado de la técnica hay que decir lo siguiente (las cifras dadas entre paréntesis se refieren al índice bibliográfico aportado al final de la memoria):

25 La preparación de compuestos de trialcoholplomo se realizaba hasta ahora casi exclusivamente pasando por los óxidos de bis-triorganoplomo o los hidróxidos de bis-triorganoplomo, los cuales a su vez se debían obtener a partir de los correspondientes compuestos de hexaorganoplomo por desdoblamiento oxidante mediante ozono o permanganato. Este es un camino muy complicado. Otros procedimientos conocidos poseen sin embargo únicamente interés académico, y no son aplicables para la preparación industrial.

30 En la serie de los butilos se pueden tomar de la bibliografía los siguientes ejemplos: para-toluenosulfonato



de tri-n-butilplomo(1), 1,2,3-benzotriazolina de tri-n-butilplomo (2), imidazolida de tri-n-butilplomo. La preparación del hidróxido de tri-n-butilplomo está descrita en (3).

5 En el caso de los compuestos de trifenilplomo los procedimientos más importantes se basan también en la reacción de hidróxido de trifenilplomo con los correspondientes ácidos, mercaptanos o aminas. La obtención del hidróxido de trifenilplomo o de los óxidos de bis-trifenilplomo es muy costosa y complicada (4). En calidad de
10 ejemplos se pueden indicar aquí:

Etilmercaptida de trifenilplomo (5), tiofenolato de trifenilplomo (6), imidazolida de trifenilplomo (6), 1,2,3-bencimidazolida de trifenilplomo (6), 3-amino-1,2,4-
15 triazolida de trifenilplomo (6), cloruro de trifenilplomo (7).

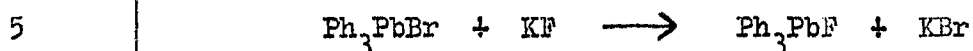
Además, es conocido desdoblar compuestos de hexaorganodiplomo con ácido hipocloroso (HOCl) o también con cloro elemental a muy bajas temperaturas. Estos procedimientos conducen, sin embargo, solamente a los cloruros de triórganoplomo, para los cuales existe solamente poco
20 interés técnico y que en la serie alifática son todavía bastante inestables. La transformación de estos cloruros en los correspondientes acilatos es muy complicada.

25 Para la preparación de acetatos de trialcoholplomo, es conocido hacer reaccionar compuestos de hexaalcoholodiplomo con una mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido acético glacial. Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de largos períodos de reacción y de malos
30 rendimientos. Para la preparación de acetatos de triaril-

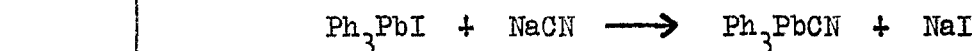


plomo, este procedimiento no es aplicable en ningún caso.

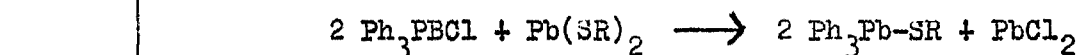
Para la preparación del fluoruro de trifenilplomo es conocida también la siguiente reacción.



Como, sin embargo, el bromuro de trifenilplomo es difícilmente accesible, esta reacción no tiene ninguna importancia práctica. Lo mismo ocurre para la preparación de cianuro de trifenilplomo, conocida de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción (10):



15 Finalmente, se ha de citar todavía un método de preparación para mercaptidas de trifenilplomo, para el cual sirve la siguiente ecuación de reacción (10)



Este procedimiento, a causa de su prolijidad o complicación, no puede alcanzar ninguna importancia práctica.

25 Un procedimiento de preparación sencillo, aplicable para todos los tipos de compuestos de triórganoplomo, no existía hasta ahora.

30 Es finalidad del invento proporcionar un procedimiento aplicable de modo general para la preparación de compuestos de triórganoplomo, el cual se pueda realizar de modo sencillo y con costos relativamente pequeños y



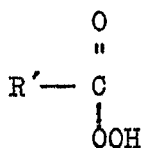
6 JUN 1969

conduzca a buenos rendimientos. En calidad de sustancias de partida se utilizan los correspondientes compuestos de hexaorganodiplomo.

Objeto del invento es un procedimiento para la preparación de compuestos de triorganoplomo de la fórmula general:



en la que los sustituyentes R significan radicales ferilo o radicales naftilo, que eventualmente pueden estar sustituidos con radicales alcohilo o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por fluor o por cloro; además, radicales alcohilo lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalcohilo tales como ciclopentilo o ciclohexilo o radicales aralcohilo, y el sustituyente X significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico, el radical de un ácido sulfónico de una amina, mercaptano, -OH ó -CN. Este procedimiento está caracterizado porque se desdobra el correspondiente compuesto de hexaorganodiplomo $R_3Pb-PbR_3$ por una cantidad equimolar de un ácido percarboxílico de la fórmula general



en la que R' significa radicales fenilo, que eventualmente pueden estar sustituidos con radicales alcohilo con 1 a 6 átomos de carbono, radicales alcohiloxi, radicales carboxilo, flúor o cloro, además radicales hidrocarbonados lineales y ramificados, saturados e insaturados, con 1 a 18 átomos de carbono, que eventualmente pueden estar sus-



tituidos con flúor, cloro, bromo o grupos carboxilo, además radicales cicloalcohilo, tales como ciclopentilo y ciclohexilo, o radicales aralcohilo, y porque se realiza el desdoblamiento en medio ácido, en presencia de un compuesto HX o MeX (Me = metal alcalino o alcalino-térreo) que lleva el radical deseado en calidad de sustituyente X, empleándose por cada mol de compuesto de hexaorganodiplomo 2 moles de compuesto HX o MeX.

Cuando el compuesto XH o MeX no es inerte con relación al ácido percarboxílico utilizado, el procedimiento es modificado en el sentido de que se hacen reaccionar en primer lugar las dos porciones de desdoblamiento del compuesto de hexaorganodiplomo por correspondiente adición de un ácido carboxílico, para formar un acilato de triorganodiplomo, y a continuación, sin aislamiento de este compuesto intermedio, se añade el compuesto XH o MeX para la ulterior reacción.

El desdoblamiento puede realizarse en principio con cualquier ácido percarboxílico, y se prefiere el ácido peracético. Ejemplos de otros ácidos percarboxílicos son: ácido peracético, ácido monocloroperacético, ácido trifluoroperacético, ácido fenilperacético, ácido perbutírico, ácido percaprílico, ácido perlaurico, ácido perpalmítico, ácido per-2-etilhexanoico, ácido permaleico, ácido perbenzoico, ácido monoperftálico.

Para la preparación de biocidas se han mostrado como ventajosos, por ejemplo, los siguientes ácidos: ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético, ácido toluenosulfónico, dinitrofenol, pentaclorofenol, ácido fluorídrico, ácido tetrafluorobórico, ácido hexafluoro silícico.



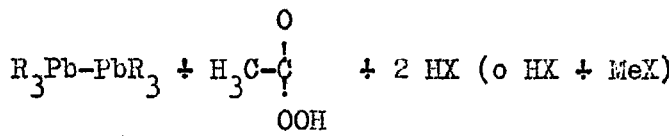
Para la realización del procedimiento es ventajoso disponer previamente el compuesto de hexaorganodiplomo en un disolvente. Este disolvente debe disolver en grado suficiente el compuesto de hexaorganodiplomo y además debe ser suficientemente inerte con relación al perácido.

Disolventes apropiados son, por ejemplo: hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno; hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, ciclohexano, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno; éteres tales como éter dietílico, éter dibutílico, dioxano, tetrahidrofurano; anisol; alcoholes, tales como etanol, butanol, isopropanol; cetonas, tales como acetona y metiletilcetona.

Se puede trabajar también en presencia de agua, por ejemplo para diluir el ácido percarboxílico o cuando se utilizan compuestos MeX.

La adición del ácido percarboxílico, eventualmente en forma de mezcla con el compuesto que lleva los sustituyentes X, se realiza convenientemente bajo agitación y enfriamiento del medio de reacción que contiene el compuesto de hexaorganodiplomo. También se puede mezclar previamente el compuesto con el sustituyente X juntamente con el compuesto de hexaorganodiplomo. En ambos casos, es conveniente calentar durante corto tiempo después de la adición del ácido percarboxílico, con el fin de completar la reacción.

La reacción, cuando se utiliza ácido peracético, se realiza según la siguiente ecuación general (X es el radical deseado en el triorganodiplomo):



5

Por lo tanto, por cada mol de compuesto de hexa-organodiploomo son necesarios 1 mol de ácido percarboxílico y 2 moles del compuesto HX, o 1 mol de HX y 1 mol de MeX. La reacción de desdoblamiento se realiza solamente en medio ácido, de la manera más favorable, en medio débilmente ácido, ya que en el último caso se reprimen reacciones secundarias. Si se emplean los compuestos HX en forma de sus sales, se debe utilizar una parte alicuota de ácido libre, preferiblemente en forma de ácido acético.

10

15

Son decisivas para el transcurso homogéneo de la reacción las diferentes fuerzas de unión entre por una parte el radical de triorganoplomo y el anión acetato o acilato, y por otra parte entre el radical de triorganoplomo y el anión X deseado en calidad de sustituyente. La unión de acilato es relativamente débil, y cuando se dispone de suficientes aniones X, se forma solamente el deseado compuesto de triorganoplomo. El transcurso de la reacción es favorecido, por lo tanto, cuando el anión X tiene una mayor afinidad para el radical de triorganoplomo que el ión acilato utilizado. Además, pueden influir sobre la reacción también las diferencias de solubilidad. En general, se favorece la obtención del compuesto que muestra la menor solubilidad en el medio de reacción. No obstante, existen excepciones. Por ejemplo, la reacción del hexafenildiploomo en tetrahidrofurano se realiza a favor

20

25

30

6 JUN 1969

del cloruro, aunque el acetato sea esencialmente más difícilmente soluble en este disolvente.

5 En la reacción de ácidos carboxílicos no existe ninguna diferencia digna de mención en la fuerza de unión de los iones acilato al radical triorganoplomo. Por lo tanto, en estos casos el transcurso de la reacción es gobernado muy esencialmente por las diferencias de solubili-
10 dades. Para obtener acilatos de triorganoplomo, por lo tanto, por elección apropiada del disolvente que sirve en calidad de medio de reacción, se puede dirigir la reacción en el sentido deseado. Por ejemplo, en el desdoblamiento de hexafenildiplomo mediante ácido peracético en presencia de ácido sórbico y cuando se utiliza éter de petróleo en
15 calidad de disolvente, resulta exclusivamente el sorbato, ya que éste es más difícilmente soluble que el acetato.

Algunos ejemplos de aniones utilizables de acuerdo con el invento, que pueden ser empleados en forma de ácido libre o en forma de sales son: fluoruro, cloruro, perclorato, tetrafluoroborato, hexafluorosilicato, sulfato, ni-
20 trato; metanosulfonato, para-toluenosulfonato, bencenosulfonato, amidosulfonato, 2-hidroxietanosulfonato, 3-hidroxipropanosulfonato.

Tal como se describe con más detalle en los ejemplos de realización, se prepararon los siguientes compuestos de triorganoplomo, de los cuales los provistos de x) no están todavía descritos en la bibliografía:

25 Fluoruro de trifenilplomo; cloruro de trifenilplomo; hexafluorosilicato de bis-(trifenilplomo) x); tetrafluoroborato de trifenilplomo x); sulfato de bis-(trifenilplomo) x); sorbato de trifenilplomo x) fluoruro de tri-n-
30



butilplomo; sulfato de bis-(tri-n-butilplomo x); metano-
sulfonato de trifenilplomo z); para-toluenosulfonato de
trifenilplomo x); amidosulfonato de trifenilplomo x); ami-
dosulfonato de tributilplomo x); para-toluenosulfonato de
5 tributilplomo; tereftalato de bis-(tri-n-butilplomo)x).

Tal como se ha indicado anteriormente, se pueden
hacer reaccionar también compuestos HX o MeX, que no son
inertes con relación a los perácidos, por ejemplo con re-
lación al ácido peracético, de acuerdo con el invento, pa-
10 ra formar los correspondientes compuestos de triorganoplo-
mo. Esto ocurre sobre todo con los mercaptanos. En estos
casos se hace reaccionar primeramente de modo total para
formar el acilato. Sin aislamiento de esta etapa interme-
dia, puede seguir a continuación la reacción ulterior para
15 formar el deseado compuesto de triorganoplomo. Por lo tan-
to, no es necesaria ninguna etapa de procedimiento adicio-
nal. En este modo de trabajo se ha de evitar un exceso de
ácido percarboxílico.

Algunos ejemplos de compuestos HX o MeX suscep-
20 tibles de ser hechos reaccionar de esta manera son:

Alcoholmercaptanos, tales como metil-, etil-,
hexil-, lauril-, estearil-, 2-etilhexil-mercaptanos.

Tiofenoles, tales como tiofenol, tiocresoles, tio-
bifenilos.

25 Esteres de ácidos tiocarboxílicos, tales como és-
teres de ácido tioglicólico, ésteres de ácido tiopropióni-
co.

Dialcohilditiocarbamatos de los metales alcali-
nos y alcalino-térreos.

30 Acido bromhídrico o bromuros de los metales alcali



linos y alcalino-térreos.

Acido yodhídrico o yoduros de los metales alcalinos y alcalino-térreos.

5

Acido cianhídrico o cianuros de los metales alcalinos y alcalino-térreos.

Tal como se describe con más detalle en los ejemplos de realización, a partir de dichos compuestos se prepararon los siguientes compuestos de triorganoplomo, de los cuales son nuevos los provistos de x):

10

Etilmercaptida de trifenilplomo; laurilmercaptida de trifenilplomo x); hexilmercaptida de trifenilplomo x); tiofenolato de trifenilplomo; trifenilplomo-isooctiléster de ácido tioglicólico x); trifenilplomo-isooctil éster de ácido tiopropiónico, x), dietilditiocarbamato de trifenilplomo x).

15

20

Tal como se ha indicado anteriormente, para el desdoblamiento del enlace plomo-plomo del compuesto de hexaorganodiplomo es necesario un medio ácido. Sin embargo, también existen compuestos HX o MeX, por ejemplo amidas que no son estables en medio ácido o que no reaccionan con el catión de triorganoplomo, o cuyos correspondientes compuestos de triorganoplomo no son estables en medio ácido. También en estos casos se hace reaccionar, de acuerdo con el invento, en primer lugar con ácido percarboxílico totalmente para formar el acilato. A continuación la mezcla de reacción es mezclada con carbonato de sodio. Simultáneamente o inmediatamente después, puede tener lugar la adición del compuesto HX o MeX.

25

30

Si se hace reaccionar la mezcla de reacción, después de la formación de acilato, con hidróxido de sodio,



6 JUN

hidróxido de potasio o hidróxido de calcio, se obtienen directamente los hidróxidos de triorganoplomo. Este procedimiento es especialmente interesante para la obtención de hidróxido de trifenilplomo.

5 Ejemplos de compuestos HX o MeX susceptibles de ser hechos reaccionar de la manera procedente son:

Aminas, principalmente aminas secundarias, tales como imidazol, benzotriazol, bencimidazol, aminotriazol; amidas, tales como ftalimida, succinimida, acetamida; hidroxidos de los metales alcalinos y alcalino-térreos.

10 Tal como se describe con más detalle en los ejemplos de realización, a partir de dichos compuestos se prepararon los siguientes compuestos de triorganoplomo.

15 Imidazolida de trifenilplomo; bencimidazolida de trifenilplomo; benzotriazolida de trifenilplomo; 3-amino-1,2,4-benzotriazolida de trifenilplomo; imidazolida de tributilplomo; bencimidazolida de tributilplomo; 3-amino-1,2,4-benzotriazolida de tributilplomo; benzotriazolida de tributilplomo; hidroxido de trifenilplomo.

20 Para la preparación de acilatos de triorganoplomo y de sales mixtas, que consisten en acilatos de triorganoplomo y sales de triorganoplomo de otros aniones el procedimiento puede desarrollarse haciendo reaccionar el compuesto de hexaorganodiplomo con un ácido percarboxílico en presencia de otro ácido (HX) y eventualmente de disolventes, habiéndose de utilizar por cada mol de compuesto de hexaorganodiplomo 1 mol de ácido percarboxílico y 1 mol de otro ácido (HX), sin excesos esenciales.

30 Para el desdoblamiento de una molécula de compuesto de hexaorganodiplomo es necesaria solamente una mo-



5 lécula de ácido percarboxílico. En este caso, el ácido percarboxílico es transformado en el correspondiente ácido carboxílico, éste proporciona entonces el deseado anión X, y reacciona inmediatamente de modo adicional con formación del acilato. Para la total transformación de una molécula de compuesto de hexaorganodiplomo en dos moléculas de sal de triorganoplomo se debe añadir por lo tanto solamente una molécula de otro ácido (HX). Cuando en calidad del otro ácido se emplea el ácido carboxílico correspondiente al ácido percarboxílico, se llega a un producto homogéneo. Si, por el contrario, se utiliza otro ácido, resulta una mezcla de sales de triorganoplomo, lo cual puede ser ventajoso en lo que se refiere a la técnica de aplicación. Para esto se pueden aprovechar ácidos carboxílicos, ácidos minerales, ácidos sulfónicos o ácidos de naturaleza fenólica, En general, es ventajoso añadir estos ácidos en estado diluido. La adición del otro ácido se realiza ventajosamente en mezcla con el ácido percarboxílico.

20 Para la reacción se hace actuar el ácido percarboxílico, eventualmente en forma de solución, sobre el compuesto de hexaorganodiplomo. El último es disuelto ventajosamente en un disolvente. En el caso de pequeña solubilidad se puede utilizar también una suspensión o una solución con sedimento. Los disolventes deben ser adecuadamente inertes con relación al ácido percarboxílico y además deben mostrar un poder disolvente al menos pequeño tanto para el compuesto de hexaorganodiplomo que se ha de hacer reaccionar como también para el ácido percarboxílico. También se pueden utilizar mezclas de una única fase de disolventes miscibles o mezclas de varias fases de disolventes



6 20

no miscibles.

Para la realización del procedimiento se puede introducir del modo más conveniente la solución del ácido percarboxílico y del otro ácido (HX) en la solución o suspensión eventualmente enfriada del compuesto de hexaorganodiplo, ventajosamente bajo agitación. Naturalmente los ácidos pueden ser incorporados también en forma de la sustancia. Si los ácidos son añadidos en solución acuosa y el disolvente escogido para el compuesto de hexaorganodiplo
5
10
15
20
25
30

De acuerdo con el procedimiento, los ácidos deben ser añadidos en cantidades equimolares o solo con un pequeño exceso.

Con determinados ácidos percarboxílicos, por ejemplo con el ácido paracético, la proporción molar del ácido percarboxílico al otro ácido puede ser menor que 1. Dicha mezcla de ácidos puede ser aprovechada sin embargo también para el desdoblamiento oxidante de compuestos de hexaarildiplo para formar sales de triarildiplo, cuando se adoptan medidas apropiadas.

Esto puede realizarse en un caso, por ejemplo, es cogiendo un disolvente en calidad de medio de reacción, en el cual la sal de triarildiplo formada es ampliamente insoluble; entonces ésta precipita y se la sustrae con ello del ulterior ataque del ácido. Según otra variante adicional del procedimiento, se utiliza un medio de reacción de dos fases, el cual muestra diferentes coeficientes de reparto para el ácido percarboxílico y para el otro ácido. Para ello es apropiada prácticamente cualquier combinación



de los disolventes antes citados con agua, siempre que el disolvente propiamente dicho no sea miscible con agua y siempre que tanto el ácido percarboxílico como el otro ácido muestren una suficiente solubilidad en agua. En principio, los ácidos percarboxílicos son siempre más solubles en disolventes orgánicos que los correspondientes ácidos carboxílicos; la diferencia es notablemente grande especialmente en el caso de un pequeño radical orgánico. En la fase orgánica, que contiene disuelto el hexaarildiplo-

5

10

15

y que por lo tanto constituye el medio de reacción principal, la concentración estacionaria de ácido percarboxílico es por esta razón siempre mayor que la de ácido carboxílico. Si simultáneamente se cuida de que la sal de triarilplomo formada se separe en forma cristalina - lo cual se hace posible la mayor parte de las veces por la elección del disolvente, - entonces se pueden lograr también, bajo estas condiciones, excelentes rendimientos.

En el caso del desdoblamiento del hexafenildiplo-

20

mo con un ácido peracético técnico (proporción molar de perácido a ácido acético = 1:1,5) se aprovechó con éxito esta posibilidad. En este caso el tolueno sirvió en calidad de fase de reacción.

De acuerdo con el invento se prepararon por ejemplos siguientes acilatos de triorganoplomo, de los cuales los designados con x) son nuevos compuestos:

25

Acetato de trifenilplomo; benzoato de trifenilplomo; caprilato de trifenilplomo x); monoftalato de trifenilplomo x); acetato de tri-para-tolilplomo; 2-etilhexoato de tri-para-tolilplomo x); acetato de tributilplomo;

30

laurato de trifenilplomo; maleato de trifenilplomo:

6 JU



De acuerdo con el procedimiento, se pueden preparar también sales mixtas a base de acilatos de triorganoplomo y sales de triorganoplomo de otros aniones, por ejemplo:

- 5 Acetato de trifenilplomo/tricloroacetato de trifenilplomo
" /trifluoroacetato de trifenilplomo
" /pentaclorofenolato de trifenilplomo
" /dinitrofenolato de trifenilplomo
" /hexafluorosilicato de trifenilplomo
10 " /toluenosulfonato de trifenilplomo
Acetato de tributilplomo/tricloroacetato de tributilplomo
" /trifluoroacetato de tributilplomo
" /hexafluorosilicato de tributilplomo
" /toluenosulfonato de tributilplomo

15 Entre la gran cantidad de los compuestos de triorganoplomo susceptibles de ser preparados de acuerdo con el invento, se indican a continuación ejemplos de realización para algunos compuestos escogidos.

Ejemplo 1.- Fluoro de tri-n-butilplomo.

- 20 a) 72 partes en peso de hexabutilplomo son disueltas en 200 partes en peso de tolueno. A continuación se añade gota a gota, bajo agitación, una solución de 14,4 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 50%)
25 y 20 partes en peso de ácido fluorhídrico (solución acuosa al 40%) a 25-30°C, con enfriamiento con hielo. Después de esto se sigue agitando durante 20 minutos a la temperatura ambiente, se separa el disolvente por destilación en vacío, y se recoge el residuo con 200 partes en peso de acetona. El producto de reacción no disuelto es filtrado con succión
30 y secado. Rendimiento: 68 partes en peso (90% de la teoría);



punto de fusión: 212°C (con descomposición).

Pb calculado 52,15%; encontrado 51,8%

b) Si se reemplaza el ácido peracético por ácido perbutírico, el rendimiento es de 93% de la teoría.

Ejemplo 2.- Sulfato de bis-(tri-n-butilplomo).

a) 21,2 partes en peso de hexabutilplomo y 6,8 partes en peso de bisulfato de potasio son suspendidas en 100 partes en peso de acetona, y son mezcladas a la temperatura ambiente, gota a gota, con 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) en 20 partes en peso de agua. Después, se calienta bajo reflujo durante 45 minutos, se enfría a 20°C, y se filtra con succión y se seca el producto de reacción. Rendimiento: 21,8 partes en peso (91% de la teoría). Después de recrystalizar a partir de CHCl_3 la sustancia funde a 230°C (con descomposición).

Pb calculado	48,58 %	encontrado	48,2 %	
C	"	33,88 %	"	34,25 %
H	"	6,38 %	"	6,44 %
S	"	3,50 %	"	3,76 %

b) Si se reemplaza el bisulfato de potasio por ácido sulfúrico diluido, se obtiene un rendimiento de 82% de la teoría.

Ejemplo 3.- Tereftalato de bis-(tri-n-butilplomo)

7,6 partes en peso de hexabutilplomo y 1,7 partes en peso de ácido tereftálico son suspendidas en 50 partes en peso de acetona y, bajo agitación, se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 1,4 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%).

6 JUN



Después se calienta bajo reflujo durante 60 minutos, se enfría a 0°C y se filtra con succión y se seca el producto de reacción. Rendimiento: 8,2 partes en peso (75% de la teoría) p. de f. 166-168°C.

5

Pb calculado: 41,72%; encontrado: 41,54%

Ejemplo 4.- Para-toluenosulfonato de tri-n-butilplomo.

10

7,6 partes en peso de hexabutilplomo son disueltas en 50 partes en peso de acetona y, bajo agitación, se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 1,4 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 0,6 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante 10 minutos y después se añaden 3,8 partes en peso de ácido para-toluenosulfónico, se calienta bajo reflujo durante 30 minutos, y se concentra la solución por evaporación en vacío hasta sequedad, después del enfriamiento. El residuo es recrystalizado a partir de acetonitrilo. Rendimiento: 11 partes en peso (97% de la teoría); p. de f. 79-81°C (bibliografía (1): 81-82°C.

15

20

Ejemplo 5.- Benzotriazolida de tri-n-butilplomo.

25

7,6 partes en peso de hexabutilplomo son disueltas en 50 partes en peso de acetona y, bajo agitación, se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 1,4 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 0,6 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante 10 minutos. Después de añadir 2,4 partes en peso de benzotriazol y una solución de 2,2 partes en peso de carbonato de sodio en 10 partes en peso de agua, se calienta bajo reflujo durante 30 minutos, se enfría a 20°C, se recoge la solución con 200 partes en peso

30



de cloruro de metileno, se separa la fase acuosa y se concentra la fase orgánica por evaporación en vacío hasta sequedad. El residuo es recristalizado a partir de acetonitrilo. Rendimiento: 7,5 partes en peso (76% de la teoría); p. de f: 96-97°C (bibliografía (2): 103°C).

5

Ejemplo 6.- Imidazolida de tri-n-butilplomo.

Con el mismo modo de trabajo que en el ejemplo 5, en lugar del 1,2,3-benzotriazol, se emplea 1,4 partes en peso de imidazol. Rendimiento: 6,4 partes en peso (72% de la teoría); p. de f: 47-49°C; (bibliografía (2): 48-50°C).

10

Ejemplo 7.- Hidróxido de trifenilplomo.

a) 44 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de acetona y, bajo agitación, se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 3 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante 10 minutos y después se añade una solución de 5 partes en peso de hidróxido de sodio y 15 partes en peso de agua. A continuación se calienta bajo reflujo durante 20 minutos, se enfría a 20°C, se separa por filtración el producto de reacción precipitado, y se seca. Rendimiento: 44 partes en peso (97% de la teoría) P. de f: 238°C, (con descomposición) (Bibliografía (11): 240°C (con descomposición)).

15

20

25

b) Si se reemplaza el hidróxido de sodio por hidróxido de potasio, se obtiene un rendimiento de 95% de la teoría.

Ejemplo 8.- Fluoruro de trifenilplomo.

30

a) Se suspenden 219 partes en peso de hexafenil-

, 6 JUN



5 diploma en 1250 partes en peso de metanol y, bajo agitación, se añade gota a gota a 30-40°C una solución de 19,2 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 50%), 37 partes en peso de ácido fluorhídrico (solución acuosa al 40%) y 250 partes en peso de agua. Después se calienta bajo reflujo durante una hora, se enfría a 20°C, se filtra con succión el producto de reacción y se seca. Rendimiento: 227 partes en peso (99% de la teoría). P. de f. 315-320°C (con descomposición). (Bibliografía (8):318°C).

10 b) El reemplazamiento del ácido peracético por ácido perpropiónico conduce a un rendimiento de 95% de la teoría.

Ejemplo 9.- Cloruro de trifenilplomo.

15 21,9 partes en peso de hexafenildiplomo y 6,5 partes en peso de ácido clorhídrico concentrado son suspendidas en 100 partes en peso de etanol. Esta mezcla es mezclada gota a gota a 20°C, bajo agitación, con 3,5 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) Después se calienta bajo reflujo durante 30 minutos, se
20 enfría a 20°C y se filtra con succión y se seca el producto de reacción. Rendimiento: 23 partes en peso (97% de la teoría), P. de f: 208°C (bibliografía (7): 205°C).

Ejemplo 10: Sulfato de bis-(trifenilplomo).

25 21,9 partes en peso de hexafenildiplomo y 6,9 partes en peso de bisulfato de potasio son suspendidas en 100 partes en peso de acetona. A 20°C se añaden, gota a gota bajo agitación, 3,5 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) en 20 partes en peso de agua. Después se calienta durante 30 minutos bajo reflujo, se
30 enfría a 20°C y se filtra con succión el producto de reac-



ción y se seca. Rendimiento: 23,9 partes en peso (100% de la teoría). P. de f., mayor de 300°C.

	Pb	calculado	42,6 %	encontrado	42,95 %
	C	"	44,44%	"	43,97 %
5	H	"	3,11 %	"	3,49 %

Ejemplo 11: Hexafluorosilicato de bis-(trifenilplomo).

Se suspenden 44 partes en peso de hexafenildiplo-
mo en 100 partes en peso de benceno y, bajo agitación, se
añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución
de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa
al 55%) y 23 partes en peso de ácido hexafluorosilícico
(solución acuosa al 30%). Después se calienta durante 2
horas bajo reflujo, se enfría a 20°C, se filtra con suc-
ción el producto de reacción y se seca. Rendimiento: 39
partes en peso (76% de la teoría). P. de f: mayor de 320°C.

Pb : calculado 40,7%; encontrado: 39,9%.

EJEMPLO 12: Tetrafluoroborato de trifenilplomo.

Con el mismo modo de trabajo que en el Ejemplo
11, en lugar del ácido hexafluorosilícico se emplean 8,7
partes en peso de ácido fluorobórico. Rendimiento: 42 par-
tes en peso (80% de la teoría). P. de f: 320-325°C (con
descomposición).

Pb calculado: 39,34% ; encontrado: 38,9%.

Ejemplo 13: Cianuro de trifenilplomo.

A 44 partes en peso de hexafenildiplo-
mo, suspendidas en 100 partes en peso de acetona, se añade gota a
gota, bajo agitación, a la temperatura ambiente una solu-
ción de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución



acuosa al 55%) y 3 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante 10 minutos y después se añade una solución de 4,9 partes en peso de cianuro de sodio y 50 partes en peso de agua, se calienta durante 10 minutos bajo reflujo, se enfría a 10°C, se filtra con succión el producto de reacción y se seca. Rendimiento: 40 partes en peso (86% de la teoría). Una porción es recristalizada a partir de etanol y cloroformo. P. de f: 278-280°C (Con descomposición) (bibliografía (9): 250°C con descomposición). La diferencia con este punto de fusión se debe muy probablemente al mayor grado de pureza.

	Pb	calculado	44,6 %	encontrado	44,1 %
	C	"	49,12 %	"	49,46 %
	H	"	3,25 %	"	3,25 %
15	N	"	3,74 %	"	3,02 %

Ejemplo 14: Dietilditiocarbomato de trifenilplomo.

A 44 partes en peso de hexafenildiplomo, suspendidas en 100 partes en peso de acetona, se añade gota a gota a la temperatura ambiente, bajo agitación, una solución de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 3 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante 10 minutos, después se añaden 22,5 partes en epso de dietilditiocarbomato de sodio, y se calienta bajo reflujo durante 2 horas. Después de enfriar a 20°C, se filtra con succión el producto de reacción y se recristaliza a partir de acetona. Rendimiento: 48 partes en peso (82% de la teoría) de cristales de color amarillo claro. P. de f: 132°C.



Pb calculado	35,3	%	encontrado	34,9	%
C	"		"	47,38	%
H	"		"	4,40	%

Ejemplo 15: Trifenilplomo-ácido beta-mercaptopropiónico-2-etilhexoato.

5

44 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de acetona y, bajo agitación, se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 3 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante 10 minutos, después se añaden 17 partes en peso de éster isooctílico del ácido beta-mercaptopropiónico y una solución de 15 partes en peso de carbonato de sodio en 20 partes en peso de agua, se calienta durante 10 minutos a 50°C, se enfría a 20°C, se separa por filtración el producto insoluble, y se concentra el filtrado por evaporación en vacío. Rendimiento: 45 partes en peso (89% de la teoría) de líquido amarillento n_D^{20} : 1,600.

10

15

20

Pb calculado: 31,5% ; encontrado: 30,25%.

Ejemplo 16: Etilmercaptida de trifenilplomo:

44 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de acetona. A continuación se añade gota a gota, a la temperatura ambiente, una solución de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 3 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante 10 minutos, después se añaden 6,2 partes en peso de etilmercaptano y una solución de 15 partes en peso de carbonato de sodio en 20 partes en peso de agua, se calienta bajo reflujo durante 30 minutos, se

25

30

6 JUN



enfria a 0°C, se separa por filtración el producto insoluble, y se concentra el filtrado por evaporación en vacío hasta sequedad. El residuo es recristalizado a partir de etanol. Rendimiento: 42 partes en peso (84% de la teoría)
5 p. de f: 68-69°C (bibliografía (5):68°C)=

Ejemplo 17: Hexilmercaptida de trifenilplomo.

44 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de acetona. A continuación se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 3 partes en peso de ácido acético glacial.
10 Se sigue agitando durante 10 minutos, después se añaden 11,8 partes en peso de 1-hexanotial y una solución de 15 partes en peso de carbonato de sodio en 20 partes en peso de agua,
15 se calienta bajo reflujo durante 10 minutos, y se separa por destilación en vacío el disolvente desde la solución incolora transparente. Rendimiento: 48 partes en peso (86% de la teoría) de líquido incoloro. n_D^{20} : 1,625.

Pb calculado: 37,3%; encontrado: 36,5%.

20 Ejemplo 18: Laurilmercaptida de trifenilplomo.

44 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de acetona. A continuación se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 3 partes en peso de ácido acético glacial.
25 Se sigue agitando durante 10 minutos, después se añaden 20,2 partes en peso de laurilmercaptano y una solución de 15 partes en peso de carbonato de sodio en 20 partes en peso de agua, se calienta bajo reflujo durante 10 minutos
30 y se separa por destilación en vacío el disolvente desde



la solución de color amarillo claro transparente. Rendimiento: 59 partes en peso (93% de la teoría). De líquido amarillo claro. n_D^{20} : 1,590.

Pb Calculado: 32,3%; encontrado: 31,6%.

5

Ejemplo 19: Tiofenolato de trifenilplomo.

10

44 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de acetona. Después se añade gota a gota una solución de 6,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 3 partes en peso de ácido acético glacial, a la temperatura ambiente. Se sigue agitando durante 10 minutos, después se añaden 11 partes en peso de tiofenol y una solución de 15 partes en peso de carbonato de sodio en 20 partes en peso de agua, se calienta bajo reflujo durante 30 minutos, se enfría a 0°C, se filtra con succión el producto de reacción y se recristaliza a partir de etanol. Rendimiento: 49,0 partes en peso (90% de la teoría) de cristales de color amarillo claro; p. de f: 105°C (Bibliografía (6): 105-106°C).

15

Ejemplo 20: Metanosulfonato de trifenilplomo.

20

a) A 22 partes en peso de hexafenildiplomo, suspendidas en 100 partes en peso de tolueno, se añade gota a gota, bajo agitación, una solución de 3,5 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%), 4,8 partes en peso de ácido metanosulfónico y 20 partes en peso de agua. Después se calienta durante una hora a 70-80°C, se deja enfriar hasta 15°C, se filtra con succión el producto de reacción precipitado y se seca. Rendimiento: 22 partes en peso (82% de la teoría) de cristales incoloros. P. de f. : mayor de 300°C.

25

30



Pb	calculado	38,84 %	encontrado	38,4 %
C	"	42,75 %	"	42,94 %
H	"	3,41 %	"	3,59 %

5 b) El reemplazamiento del ácido peracético por ácido perbutírico conduce a un rendimiento de 89% de la teoría.

Ejemplo 21: Amidosulfonato de trifenilplomo.

10 22 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de tolueno y, bajo agitación, se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 3,5 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 4,9 partes en peso de ácido amidosulfónico. Después se calienta durante 35 minutos a 70-80°C se deja enfriar a 15°C, se filtra con succión el producto de reacción precipitado y se seca. Rendimiento: 24 partes

15 en peso (90% de la teoría) de cristales incoloros. P de f. 240-250°C (con descomposición).

Pb	calculado	38,75 %	encontrado	39,5 %
C	"	40,46 %	"	40,97 %
H	"	3,21 %	"	3,18 %

20 Ejemplo 22: Para-toluenosulfonato de trifenilplomo.

25 22 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de tolueno y, bajo agitación, se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 3,5 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 9,5 partes en peso de ácido para-toluenosulfónico. Después se calienta durante 35 minutos a 70-80°C, se enfría a 15°C se filtra con succión el producto de reacción precipitado y se seca. Rendimiento. 28

30 partes en peso (92% de la teoría). P. de f. 229°C.



Pb calculado	34,0 %	encontrado	33,9 %	
C	"	49,27 %	"	48,70 %
H	"	3,65 %	"	3,48 %

Ejemplo 23: Sorbato de trifenilplomo.

5 22 partes en peso de hexafenildiplomo y 5,6 partes en peso de ácido sórbico son suspendidas en 100 partes en epso de éter de petróleo (margen de ebullición 60-80°C). Bajo agitación se añaden gota a gota a la temperatura ambiente 3,5 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%).
10 Después se calienta bajo reflujo durante 20 minutos, se enfría a 15°C, y se filtra con succión el producto de reacción precipitado y se seca. Rendimiento: 27 partes en peso (98% de la teoría); p. de f. 172-174°C.

15	Pb calculado	37,73 %	encontrado	37,9 %	
	C	"	52,42 %	"	52,30 %
	H	"	4,03 %	"	3,97 %

Ejemplo 24: Imidazolida de trifenilplomo.

20 22 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 100 partes en peso de acetona. Bajo agitación se añade gota a gota a la temperatura ambiente una solución de 3,9 partes en peso de ácido peracético (solución acuosa al 55%) y 1,5 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante 10 minutos, después se añaden 3,4 partes en peso de imidazol y una solución de 3,2 partes
25 en peso de carbonato de sodio en 10 partes en peso de agua, se calienta bajo reflujo durante una hora, se enfría a 20°C, y se filtra con succión el producto de reacción y se seca. Rendimiento: 24,6 partes en peso (97% de la teoría). P. de f: 266-268°C (con descomposición) (bibliografía
30 (6):285°C, con descomposición).



Ejemplo 25: 1,2,3-benzotriazolida de trifenilplomo:

5 Con el mismo modo de trabajo que en el Ejemplo 24 en lugar del imidazol se emplean 5,6 partes en peso de 1,2,3-benzotriazol. Rendimiento: 25 partes en peso (90 % de la teoría). P. de f: 270°C (con descomposición). (Bibliografía (6): 276°C, con descomposición).

Ejemplo 26: 3-amino-1,2,4-triazolida de trifenilplomo:

10 Con el mismo modo de trabajo que en el Ejemplo 24 en lugar del imidazol se emplean 4 partes en peso de 3-amino-1,2,4-triazol. Rendimiento: 20,5 partes en peso (79% de la teoría). P. de f.: 230°C (con descomposición) (Bibliografía (6): 248-256°C, con descomposición).

Ejemplo 27: Acetato de trifenilplomo:

15 a) 87,6 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 250 partes en peso de cloruro de metileno y 250 partes en peso de agua y son mezcladas gota a gota a la temperatura ambiente con 7,6 partes en peso de ácido peracético en 60 partes en peso de ácido acético glacial. Después se agita a esta temperatura durante 15 minutos, y luego se enfría a 0°C. Los cristales precipitados son filtrados con succión. Rendimiento: 68 partes en peso.

20 Por concentración de las aguas madres se obtienen otras 19 partes en peso de acetato de trifenilplomo. Rendimiento global: 87 partes en peso (88% de la teoría). P. de f.: 206-207°C (bibliografía: 204-206°C).

25 b) Cuando se utiliza tetrahidrofurano en lugar de cloruro de metileno, y agua en calidad de disolvente, de acuerdo con la prescripción indicada en a) se obtienen



88 partes en peso (89% de la teoría) de acetato de trifenilplomo.

5 c) Si en la prescripción indicada en a) se reemplaza la mezcla de disolventes de cloruro de metileno y agua por acetona, se obtienen 83 partes en peso de acetato de trifenilplomo, lo cual corresponde a un rendimiento de 84% de la teoría. Por concentración de las aguas madres se puede obtener una porción adicional.

Ejemplo 28: Benzoato de trifenilplomo.

10 8,8 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en 25 partes en peso de éter de petróleo (margen de ebullición 60-80°C), y son mezcladas gota a gota a la temperatura ambiente con la solución de 1,4 partes en peso de ácido perbenzoico en 10 partes en peso de dietiléter.
15 La solución de ácido perbenzoico contiene un exceso de ácido benzoico en la proporción de 1:5. Se sigue agitando durante 30 minutos a 30°C y después se enfría la mezcla de reacción a 0°C. Los cristales precipitados son filtrados con succión. Rendimiento en bruto: 9,7 partes en peso
20 (87% de la teoría). Después de recrystalizar a partir de isopropanol, el punto de fusión se encontraba en 122°C (bibliografía: 122-124°C)

Ejemplo 29: Caprilato de trifenilplomo:

25 Se disuelven 8,8 partes en peso de hexafenildiplomo en 25 partes en peso de cloruro de metileno, se añaden gota a gota 2,8 partes en peso de una mezcla de ácido caprílico y de ácido percaprílico en la proporción molar 1:1, a 10-15°C, y se agita la solución durante 30 minutos a 20°C. A continuación se separa por evaporación el disolvente bajo presión reducida y se recrystaliza el residuo
30



a partir de 200 partes en peso de isopropanol. Rendimiento: 8,6 partes en peso (74% de la teoría) de caprilato de trifenilplomo. Una porción adicional de caprilato de trifenilplomo puede obtenerse por concentración de las aguas madres. P. de f. : 135-136°C.

Pb calculado: 35,6%; encontrado: 35,9%.

Ejemplo 30: Monofталato de trifenilplomo:

8,8 partes en peso de hexafenildiplomo son suspendidas en una mezcla de 25 partes en peso de cloroformo y 30 partes en peso de etanol y son mezcladas con 1,6 partes en peso de ácido ftálico. A continuación, se añaden gota a gota 1,8 partes en peso de ácido monoperftálico en 40 partes en peso de éter dietílico, se calienta durante 10 minutos a 40°C y se filtran con succión los cristales precipitados, después del enfriamiento: Rendimiento: 11,2 partes en peso (93% de la teoría). Punto de descomposición: 320°C.

Pb calculado: 34,4%; encontrado 34,3%.

Ejemplo 31: Laurato de trifenilplomo.

A 17,6 partes en peso de hexafenildiplomo, disueltas en 50 partes en peso de cloruro de metileno, se añaden gota a gota 2,6 partes en peso de ácido perlaurico y 2,4 partes en peso de ácido laurico, disuelto en 10 partes en peso de cloruro de metileno, se sigue agitando durante 20 minutos, se concentra por evaporación bajo presión reducida hasta sequedad, y se recristaliza el residuo a partir de isopropanol. Rendimiento: 21,7 partes en peso (85% de la teoría) de laurato de trifenilplomo. P. de f. 114-116°C (bibliografía: 115-117°C).

Ejemplo 32: Maleato de trifenilplomo.



969

5 8,8 partes en peso de hexafenildiplomo son sus-
pendidas en 30 partes en peso de tolueno, y son mezcladas
con 1,2 partes en peso de ácido maleico. A continuación,
se añaden gota a gota 1,3 partes en peso de ácido permalei-
co, disueltas en 10 partes en peso de cloruro de metileno,
se sigue agitando durante 30 minutos a la temperatura am-
biente y después del enfriamiento se filtran con succión
los cristales precipitados. Rendimiento: 8,5 partes en pe-
so (77% de la teoría). P. de f: 204°C (bibliografía: 201-
10 203°C.

Ejemplo 33: Acetato de tri-para-tolilplomo:

15 A 9,6 partes en peso de hexa-para-tolildiplomo,
suspendidas en 25 partes en peso de tolueno, se añaden gota
a gota 1,5 partes en peso de ácido peracético en forma de
solución acuosa al 50% y 0,6 partes en peso de ácido acé-
tico glacial, y se sigue agitando durante 30 minutos a la
temperatura ambiente. La mezcla de reacción es concentra-
da por evaporación bajo presión reducida hasta sequedad,
y es recristalizada a partir de éter de petróleo. Rendi-
20 miento: 7,7 partes en peso (72% de la teoría). p. de f:
159-160°C (bibliografía: 161-162°C).

Ejemplo 34: 2-etilhexoato de tri-para-tolilplomo.

25 96 partes en peso de hexa-para-tolildiplomo son
disueltas en 250 partes en peso de cloruro de metileno, son
mezcladas gota a gota con una mezcla de 17 partes en pe-
so de ácido per-2-etilhexanoico y 16 partes en peso de
ácido 2-etilhexanoico, y se sigue agitando a la tempera-
tura ambiente durante 10 minutos. Después, la mezcla de
reacción es concentrada por evaporación bajo presión redu-
cida hasta sequedad. El producto crudo es recristalizado
30



a partir de una mezcla de etanol y agua. Rendimiento: 8,0 partes en peso (63% de la teoría) de 2-etilhexoato de tri-para-tolilplomo. P. de f: 102°C.

Pb calculado: 32,5% ; encontrado: 32,0%.

5

Ejemplo 35: Acetato de tributilplomo.

10

169 partes en peso de hexabutildiplomo son disueltas en 300 partes en peso de cloruro de metileno y son mezcladas gota a gota a la temperatura ambiente con 16,7 partes en peso de ácido peracético en 130 partes en peso de ácido acético glacial. Se sigue agitando durante una hora y después se separa la fase clorometilénica. El cloruro de metileno es separado por destilación y el residuo es hecho cristalizar por enfriamiento en 400 partes en peso de acetona. Rendimiento: 135 partes en peso (71% de la teoría). A partir de las aguas madres se puede obtener después de la concentración una fracción adicional. P de f: 83-84°C (bibliografía: 86°C).

15

Ejemplo 36: Acetato de trifenilplomo-tricloroacetato de trifenilplomo.

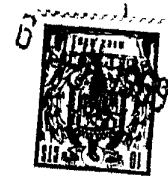
20

A una suspensión de 8,8 partes en peso de hexafenildiplomo en 30 partes en peso de tolueno se añade gota a gota a la temperatura ambiente, bajo agitación, una solución de 1,5 partes en peso de ácido peracético en forma de solución acuosa al 50% y 1,6 partes en peso de ácido tricloroacético en 10 partes en peso de agua. Después se sigue agitando durante 30 minutos y después del enfriamiento se filtra con succión el producto de reacción. Rendimiento: 9,0 partes en peso (82% de la teoría).

25

Pb calculado: 37,8% encontrado: 37,4%.

30



Ejemplo 37: Acetato de trifenilplomo-trifluoroacetato de trifenilplomo.

5 Con el mismo modo de trabajo que en el Ejemplo 10 en lugar del ácido tricloroacético, se utilizan 1,1 partes en peso de ácido trifluoroacético. Rendimiento: 8,7 partes en peso (82% de la teoría).

Pb calculado: 39,5%; encontrado: 40,2%.

Ejemplo 38: Acetato de trifenilplomo-hexafluoro-silicato de trifenilplomo.

10 Con el mismo modo de trabajo que en Ejemplo 10 en lugar del ácido tricloroacético, se utilizan 4,6 partes en peso de ácido hexafluorosilícico en forma de solución acuosa al 31%. Rendimiento: 9,5 partes en peso (88% de la teoría).

15 Pb calculado: 38,3%; encontrado: 39,2%.

Ejemplo 39: Acetato de trifenilplomo-para-toluenosulfonato de trifenilplomo.

20 Con el mismo modo de trabajo que en el Ejemplo 10 en lugar del ácido tricloroacético se utilizan, 1,7 partes en peso de ácido para-toluenosulfónico. Rendimiento: 10,9 partes en peso (97% de la teoría).

Pb calculado: 37,6%; encontrado: 37,8%.

Ejemplo 40: Acetato de trifenilplomo-pentaclorofenolato de trifenilplomo.

25 8,8 partes en peso de hexafenildiplomo son añadidas a una solución de 2,6 partes en peso de pentaclorofenol en 25 partes en peso de tolueno. A esta suspensión se añaden gota a gota a la temperatura ambiente 1,5 partes en peso de ácido peracético en forma de solución acuosa al 50%, se sigue agitando durante 2 horas y después del enfriamiento se filtra con succión la mezcla de reacción.

30



Rendimiento: 10,9 partes en peso (91% de la teoría).

Pb calculado: 34,2%; encontrado: 33,5%.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 10 de Mayo de 1.968, bajo el número P 17 68 409 y 26 de Febrero de 1.969 número P 19 09 494, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Procedimiento para la preparación de compuestos de triorganoplomo de la fórmula general R_3PbX , en la que los sustituyentes R significan radicales fenilo o radicales naftilo, que eventualmente pueden estar sustituidos con radicales alcohilo o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, por flúor o por cloro; además, radicales alcohilo lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono; radicales cicloalcohilo, tales como ciclopentilo o ciclohexilo; 25 o radicales aralcohilo, y el sustituyente X significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico, el radical de una amina, mercaptano, -OH, CN, caracterizado porque se desdobla el correspondiente compuesto de hexaorganodiplomo $R_3Pb-PbR_3$ con una cantidad equimolar de un ácido percarbónico, y porque el desdoblamiento se realiza en medio ácido 30



en presencia de un compuesto HX o MeX (Me = metal alcalino o alcalino-térreo) que lleva el radical deseado en calidad de sustituyente X, empleándose por cada mol de compuesto de hexaorganodiplomo 2 moles del compuesto HX o MeX.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, para compuestos HX o MeX que no son inertes con relación al ácido percarboxílico utilizado, caracterizado por que se hacen reaccionar en primer lugar ambas porciones de
10 desdoblamiento del compuesto de hexaorganodiplomo, mediante adecuada adición de ácido, para formar el acilato de triorganoplomo, y después, sin aislamiento de este compuesto intermedio, se añade el compuesto HX o MeX para ulterior reacción.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 para compuestos HX o MeX, que no son estables o no reaccionan en medio de ácido, o para compuestos de triorganoplomo, que no son estables en medio de ácido, caracterizado porque en primer lugar se hace reaccionar para
20 formar el acilato de triorganoplomo, a continuación se mezcla con carbonato de sodio la mezcla de reacción, y simultáneamente o inmediatamente después de esto se añade el compuesto HX o MeX.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de los hidróxidos de triorganoplomo, caracterizado porque en primer lugar, por adecuada adición de ácido, se hace reaccionar para formar el acilato de triorganoplomo, y después se trata la mezcla de reacción con hidróxido de sodio, potasio o calcio.

30 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de acilatos de triorganoplomo y sales



mixtas, que consisten en acilatos de triorganoplomo y sales de triorganoplomo de otros aniones, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de hexaorganodiplomo en presencia de otro ácido (HX) y eventualmente de disolventes, habiéndose de utilizar por cada mol de compuesto de hexaorganodiplomo 1 mol de ácido percarboxílico y 1 mol del otro ácido (HX), sin exceso esencial.

5

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el otro ácido (HX) es el ácido carboxílico correspondiente al ácido percarboxílico.

10

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el otro ácido (HX) es un ácido carboxílico no correspondiente al ácido percarboxílico.

8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el otro ácido (HX) es un ácido mineral.

15

9.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el otro ácido (HX) es un ácido sulfónico.

10.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el otro ácido (HX) es un ácido de naturaleza fenólica.

20

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque para el desdoblamiento del compuesto de hexaorganodiplomo se utiliza ácido peracético.

25

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se dispone previamente el compuesto de hexaorganodiplomo en un disolvente.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el compuesto de hexaorganodiplomo previamente dispuesto se añade el ácido percarboxílico o

30



6

una mezcla del ácido percarboxílico y del compuesto HX o MeX, bajo agitación y enfriamiento, y a continuación se calienta la mezcla de reacción.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por la utilización de disolventes, en los cuales precipita el compuesto de triorganoplomo resultante.

15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por la utilización de un sistema de disolventes de dos fases en el cual la fase de reacción tiene un mayor poder disolvente para el ácido percarboxílico que para el compuesto HX o MeX.

16.- Procedimiento para la preparación de compuestos de triorganoplomo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

6 JUN 1969

P.A.

Alberto G. Elizaburu
Por Poder.

31.5.69
.A.B.