

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Certificado de ⁽¹⁰⁾ ES con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NÚMERO
FECHA DE PRESENTACION 13 DICIEMBRE 1978

(10) A1

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

(19) PRIORIDADES: (21) NÚMERO 77.39004	(22) FECHA 23 Diciembre 1977	(23) PAIS FRANCIA
--	---------------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F/C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION POR SINTESIS DE HALOGENC MERCURIALDEHIDOS Y OETONAS ".

(71) SOLICITANTE (S)

SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

12, Quai Henri IV - 75181 PARIS CEDEX 04 (Francia).

(72) INVENTOR (ES)

Serge, Louis, Marie, Bernard LECOLIER; Thierry, André MALFROOT; Marc, Daniel, Arsène PITEAU y Jean-Pierre, Georges SENET.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de halogenomercurialdehidos y cetonas.

Nesmeyanov y Perevalova mostraron en 1954, en el Boletín de la Academia de Ciencias de la URSS, Departamento de Ciencias Químicas, páginas 873-877, el interés de los halogenomercurialdehidos, en particular del cloromercuriacetaldehido, en la síntesis de numerosos ésteres vinílicos por acción sobre los cloruros de acilo.

La solicitante ha mostrado igualmente en su solicitud de patente francesa 77.05641 que es posible fabricar en excelentes condiciones cloroformiato de vinilo a partir de cloromercuriacetaldehido. Habida cuenta del muy grande interés presentado por el cloroformiato de vinilo y, en menor medida, por los ésteres vinílicos, existe una gran necesidad de cloromercuriacetaldehido.

Nesmeyanov y colaboradores han propuesto en primer lugar, op. cit. 1947, páginas 63-69 (Chemical Abstracts 42, 4149a), proceder por acción del butil - vinil - éter sobre el acetato mercúrico en presencia de agua, seguido de adición de cloruro potásico. Lutsenko y colaboradores han preconizado después en la misma obra, páginas 173-177 (1956), (Chemical Abstracts 50, 13730g), situarse en un medio éter anhidro e hidrolizar el compuesto intermedio así obtenido. Finalmente, Nesmeyanov y colaboradores utilizaron los mismos reactivos, más óxido mercúrico, en un medio alcohólico para llegar igualmente al cloromercurico con un excelente rendimiento (Izvest.Akad. Nauk. SSSR Otdel. Khim.Nauk., páginas 942-948, 1957), (Chemical Abstracts 52, 4476b).

Sin embargo, estos procedimientos no son satisfactorios para una producción industrial porque recurren a éteres vinílicos que son costosos y, por lo que se refiere a dos de ellos, de medios reaccionales relativamente incómodos.

Es cierto que Nesmeyanov y colaboradores han propuesto igualmente, en Izvest. Akad. Nauk. SSSR (1949), páginas 601-606, (Chemical Abstracts 44, 7225c), hacer reaccionar, bajo agitación, acetatos de alqueno y de mercurio en agua, filtrar la mezcla obtenida y añadir a la solución cloruro potásico para obtener finalmente cloromercurialdehído o cloromercuricetona. Sin embargo, si presenta una mejora a nivel de los costos en comparación con los procedimientos anteriormente evocados, este procedimiento no resulta totalmente satisfactorio, ya que procede en dos etapas y conduce a productos de pureza media que es indispensable recristalizar para poder conservarlos sin que sufran degradación.

Finalmente, siguiendo otro camino, es posible conseguir un halogenomercurialdehído por acción de un halogeno mercúrico sobre el mercuridiacetaldehído, como han mostrado Lutsenko y Khomutov en Doklad. Akad. Nauk. SSSR 102, 97-99, (1955), (Chemical Abstracts 50,4773b).

Sin embargo, tampoco este procedimiento resulta muy interesante, puesto que, por una parte, el mercuridiacetaldehído es ya directamente utilizable para sintetizar el cloroformiato de vinilo y, por otra parte, necesita por su parte, para su síntesis los mismos éteres vinílicos costosos evocados anteriormente.

Se ha descubierto ahora el procedimiento de fabri

son aquellos en los que R_1 y R_2 tienen los significados ci
tados y donde R es un grupo alifático que comprende de 1 a
12 átomos de carbono, eventualmente sustituidos por uno o
varios grupos alqueniloxycarbonilo idénticos o bien R es
5 un grupo aromático. Dicho de otro modo, los ésteres pre
fe
ridos son los ésteres de alquenilo de los monoácidos y
poliácidos alifáticos y de los monoácidos aromáticos.

De modo general, dentro del marco de la presente
invención, se utiliza de preferencia un éster tal como los
10 de alcanolicos ligeros que son poco costosos, como los for
mi
mianos o los acetatos.

Los halogenuros mercúricos utilizados según la
invención son el cloruro y el bromuro mercúrico. La concen
tración en halogenuro mercúrico en el medio es tal que se
15 disuelve totalmente en el medio reaccional, o bien, de pre
fe
rerencia, se disuelve en parte y queda en parte en suspensión
en el citado medio.

En este último caso, en el curso de la reacción,
y a medida que se va formando el halogenomercurialdehido o
20 cetona, la proporción de halogenuro mercúrico en la suspen
sión disminuye de preferencia hasta anularse, de modo que
se puede recuperar fácilmente por filtración el halogenomer
curialdehido o cetona únicamente, en estado puro, al termi
nar
la reacción.

25 El medio reaccional está formado o bien únicamente
por agua, o bien por una mezcla de agua y un disolvente or
g
ánico miscible o no miscible en el agua. Conviene en cada
caso utilizar por lo menos la cantidad de agua correspondien
te a la estequiometría de la reacción (I) pero se pre
fiere
30 emplear un fuerte exceso.

En general, el medio reaccional debe ser capaz de solubilizar a la temperatura de reacción, por lo menos parcialmente el halogenuro mercurico, el aceptador de ácido eventual y, en menor medida el éster de alquenilo.

5 Por otra parte, se prefieren particularmente los medios reaccionales en los cuales el halogenomercurialde hido o cetona no es, además, soluble. Así, en la versión más simple que no es la menos satisfactoria, se puede utilizar solamente agua o agua mezclada con una cantidad de débil
10 a preponderante de un disolvente orgánico, acetona, metanol, etanol, propanol, acetonitrilo, nitrobenceno y tolueno, mis cible o no con el agua. Las proporciones relativas adecuadas de los diferentes constituyentes son en principio las de la estequiometría pero, en la práctica, es muy ventajoso uti
15 lizar, por una parte, como se ha dicho, un fuerte exceso de agua con respecto a los otros dos reactivos, y, por otra parte, un exceso molar de éster de alquenilo, de preferencia de 0 a 30% con relación al halogenuro mercurico. En estas condiciones, la velocidad y el rendimiento de la reacción
20 se favorecen, al igual que la separación de producto final.

Como anteriormente hemos dicho, se utiliza además, según una variante preferida de la invención un aceptador de ácido. Se pueden utilizar aceptadores minerales u orgánicos, insolubles o parcial o totalmente solubles en el
25 medio reaccional. Como aceptadores de ácidos convenientes se pueden citar las sales alcalinas o alcalinotérreas de los ácidos orgánicos o de los ácidos minerales débiles como el carbonato sódico, potásico o cálcico, el acetato sódico o potásico, los hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos tales
30 como la sosa, la potasa o la cal muerta, los óxidos minerales

- [básicos tales como la cal viva o el óxido mercúrico. Tanto
si modifica inmediatamente el valor pH como si no, el acep
tador de ácido puede introducirse o bien de una sola vez,
o bien de modo fragmentado, o también continuamente durante
5 toda la reacción. Cuando el aceptador no modifica el pH del
medio antes de que aparezca el ácido halohídrico y el ácido
orgánico que se forman de acuerdo con la ecuación (I) es
ventajoso proceder a su introducción antes del principio de
la reacción, en una sola vez. Esto es, por ejemplo, el caso
10 del carbonato sódico que es insoluble en el medio en ausen
cia de ácidos. Cuando el aceptador de ácido modifica inme
diatamente el pH del medio tan pronto como se efectúa su
introducción, como es el caso de los aceptadores solubles
parcial o totalmente en el agua, es igualmente ventajoso
15 introducirlo a medida del desarrollo de la reacción, de modo
que el valor pH del medio reaccional permanezca sensibl
mente constante. Esto puede realizarse cómodamente utili
zando por ejemplo una solución acuosa de sosa o de potasa.

Se ha descubierto, sin embargo, que los acepta
20 dores minerales son ligeramente preferibles a los aceptadores
de ácidos orgánicos tales como las sales alcalinas de los
ácidos carboxílicos.

En efecto, se ha comprobado que el rendimiento
superaba raramente el 80% cuando están presentes en exceso
25 en el medio iones o halogenuros y, en menor medida, carbo
xilatos.

Según una variante particularmente preferida del
procedimiento según la invención, se utiliza como aceptador
de ácido el óxido mercúrico. Se ha descubierto, en efecto,
30 que, a pesar del poder básico modesto de esta sustancia, es

de un empleo particularmente ventajoso para obtener un producto final de gran pureza y un rendimiento prácticamente cuantitativo con respecto al mercurio total puesto en juego.

Quando se emplea el óxido mercúrico o cualquier otro aceptador de ácido, conviene utilizar un mol de aceptador de ácido por n moles de halogenuro mercúrico, siendo n el número de lugares básicos de dicho aceptador (por ejemplo, $n = 1$ en el caso de la sosa y $n = 2$ en el caso de la cal). Puede ocurrir que al introducirse el aceptador de ácido, en particular bajo la forma de carga inicial única se precipite el halogenuro mercúrico en forma de óxido mercúrico. Se ha comprobado que, pese a las apariencias, esto no perturba muy sensiblemente la reacción que se efectúa, sin embargo, en la medida en que el pH del medio reaccional no rebase, a pesar de ello, el valor 12 y, de preferencia, el valor 10.

Como queda dicho, se puede mantener el pH en un valor sensiblemente fijo en el curso de las reacciones o bien dejar que evolucione libremente. En este último caso, el pH y el medio reaccional disminuye progresivamente para alcanzar un valor final del orden de 2. En general, el mantenimiento o no del pH a un valor fijo tiene sólo poca incidencia sobre el desarrollo de la reacción. Sin embargo, cuando se desea utilizar una sal alcalina de ácido carbónico como aceptador de ácido, se debe mantener el medio a un valor pH ácido, de preferencia comprendido entre 5 y 6, y utilizar un ligero defecto de dicha sal con relación al halogenuro mercúrico, del orden de 10% en mol, a falta de lo cual el rendimiento no será óptimo.

Se puede efectuar la reacción a la temperatura

ambiente, lo que es particularmente ventajoso. Sin embargo, se puede también realizar la reacción a una temperatura diferente pero de preferencia no superior a 60°C (temperatura a la cual hay una notable descomposición en el medio del producto formado) ni inferior a -10°C. La temperatura de preferencia comprendida entre 15 y 35°C puede variar en el curso de la reacción. No obstante, se prefiere mantenerla constante, lo cual puede realizarse jugando sobre el volumen de introducción del éster alquénilo, puesto que la reacción es exotérmica o enfriando en la forma conocida.

Como se ha dicho anteriormente, la reacción es el resultado de la acción de un éster de alquénilo sobre un halogenuro mercuríco. Se introduce de preferencia el éster de alquénilo en la solución o la solución-suspensión de halogenuro mercuríco en el medio reaccional que eventualmente comprenderá un aceptador de ácido. Cuando se ha realizado la introducción del éster de alquénilo, la reacción estará prácticamente terminada. No obstante, es preferible dejar que prosiga la reacción una vez efectuada la introducción del éster de alquénilo, agitando la mezcla y manteniendo la temperatura de preferencia al nivel de aquélla bajo la cual se ha realizado la operación de introducción. Al término de este periodo cuya duración es, de preferencia, de 20 a 60 minutos, se filtra la mezcla heterogénea obtenida y se recoge el halogenuromercurialdehído o cetona en estado de cristales, directamente en estado muy puro. Si se desea, se pueden recristalizar los productos obtenidos en el agua.

El rendimiento de la reacción depende en particular de la naturaleza del medio reaccional utilizado y de la presencia y de la naturaleza del aceptador de ácido. De modo

general, el rendimiento es mejor en agua pura que en las mezclas homogéneas o heterogéneas de agua con otros ingredientes. Igualmente, el rendimiento raramente excede del 20% en ausencia de aceptador de ácido. Por el contrario, el rendimiento está comprendido corrientemente entre 70 y 90%, cuando se utiliza una sal alcalina de ácido carboxílico o, mejor aún, bases minerales tales como los carbonatos solubles o insolubles en agua, los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos o los óxidos básicos.

En el caso del óxido mercúrico el rendimiento es particularmente bueno, comprendido entre 95 y 100%, cuando se utiliza aproximadamente un mol de óxido mercúrico y dos moles de éster de alqueno por mol de halogenuro mercúrico.

La pureza de los productos obtenidos es, en general, tanto mejor según que el aceptador de ácido utilizado conduzca a un buen rendimiento. Gracias al procedimiento conforme a la invención, se puede alcanzar grados de pureza jamás conseguidos y ello, sin recristalización. Esta pureza, sin embargo, es influida por el grado de humedad del producto. En caso de almacenamiento prolongado, se aconseja secar bien los halogenomercurialdehidos y cetonas, por ejemplo por destilación azeotrópica con diclorometano.

Se apreciará particularmente el interés del procedimiento según la invención no solamente por la excelencia de los rendimientos y de los grados de pureza que permite alcanzar sino también por el nivel de los costos de producción. En efecto, los ésteres de alqueno son materias primas muy poco costosas, particularmente el acetato de vinilo y los halogenuros mercúricos son generalmente menos costosos

que las otras sales de mercurio; en particular, el cloruro mercúrico es más accesible que el acetato. Por otra parte, en la óptica de la producción de cloroformiato de vinilo o de isotropenilo o de ésteres vinílicos, es del mayor interés poder reutilizar la totalidad del cloruro mercúrico que se obtiene para cada mol formado de estos derivados, tanto más cuanto que se obtiene fácilmente el óxido mercúrico, por ejemplo por acción de un hidróxido alcalino sobre dicho cloruro mercúrico.

Así pues, el procedimiento según la invención que puede funcionar discontinuadamente o en continuo se presta admirablemente a una integración en una unidad de producción de los productos industriales caros en la cual las sales mercúricas circulan en circuito cerrado, lo que elimina los riesgos de contaminación mercurial.

Los siguientes ejemplos se dan a título de ilustraciones no limitativas de algunas variantes del procedimiento según la invención. El técnico puede fácilmente imaginar variantes, principalmente basadas, por ejemplo, en la disponibilidad de materias primas poco comunes pero que sean subproductos de otras fabricaciones industriales.

E J E M P L O 1

En un reactor de 500 ml provisto de una agitación mecánica, de un termómetro y de un refrigerador, se han introducido 135 g de cloruro mercúrico, que representan 0,5 mol y 36,9 g de acetato sódico, que representan 0,45 mol, como aceptador de ácido.

Se han introducido gota a gota en el medio obtenido, 56 g de acetato de vinilo, que representan 0,65 mol, manteniendo la temperatura inferior a 30°C.

Terminada la adición, se ha agitado el medio obtenido durante una hora a la temperatura ambiente. A continuación, se ha aislado el sólido obtenido por filtración y se ha lavado por éter etílico.

5 Se han recogido en total 109 g de cloromercuriacetaldehído, fundente a los 130°C.

El rendimiento es de 78% con respecto al cloruro mercúrico.

E J E M P L O 2

10 Se ha operado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero sin utilizar acetato sódico ni otro aceptador de ácido.

En este caso, no se forman más que 28 g de cloromercuriacetaldehído fundente a los 130°C, o sea un rendimiento del 20% solamente.

E J E M P L O 3

20 Se han introducido en un reactor de 500 ml, 67,9 g de cloruro mercúrico (0,25 mol), 200 ml de agua y 18,5 g (0,225 mol) de acetato sódico. Se han introducido 28 g de acetato de vinilo en 20 minutos en el medio obtenido, manteniendo la temperatura a 40°C y agitando el medio con ayuda de un agitador de ancla giratoria.

Después de una hora, se ha filtrado la sal en suspensión por éter, y se ha secado al vacío sobre P_2O_5 . Se han obtenido así 41,9 g de cloromercuriacetaldehído fundente a 130°C, es decir un rendimiento del 60%.

E J E M P L O 4

30 Se han vuelto a establecer todas las condiciones del ejemplo precedente, con excepción de la temperatura mantenida a 60°C.

Solamente se han obtenido 36,9 g de cloromercuria
cetaldehido fundente a 124°C, lo que significa un rendimien
to de 52,8%.

E J E M P L O 5

5 Se han vuelto a establecer las condiciones de los
ejemplos 3 y 4 precedentes, con excepción de la temperatura
mantenida a 22°C y se han aplicado a cantidades cuádruples
de reactivos. Se ha obtenido cloromercuriacetaldehido que
se funde a los 130°C con un rendimiento del 76%.

E J E M P L O 6

10 En un reactor de 2 litros, se han introducido
600 ml de agua y 203,7 g (0,75 mol) de cloruro mercúrico.

Se han introducido entonces 64,5 g de acetato de
vinilo y, tan pronto como el pH ha alcanzado el valor de 3
15 se ha mantenido este pH a tal valor por adición de sosa 3 N.

Manteniéndose la temperatura a 22°C y prolongán
dose la reacción una hora después de la adición, se han ob
tenido finalmente 157 g de cloromercuriacetaldehido, lo que
significa un rendimiento del 75%.

20 El producto obtenido se fundía a los 132°C.

E J E M P L O 7

25 Se han utilizado las mismas proporciones inicia
les que en el ejemplo 6 precedente, pero esta vez se ha uti
lizado sosa 1N para imponer al medio la misma variación de
pH observada naturalmente en el curso del ejemplo 5, con
acetato de sodio como aceptador de ácido.

El pH ha evolucionado así entre los valores 6,4
(inicialmente) y 2 (al final). Se ha mantenido la tempera
tura constantemente a 22°C.

30 Se han obtenido 150,2 g de cloromercuriacetaldehido

- fundente a 131°C, lo que significa un rendimiento de 71,8 %.

E J E M P L O 8

Se han establecido las mismas condiciones que en el ejemplo 6, pero se han utilizado las otras 3N para mantener el pH del medio reaccional entre 6 y 6,5 durante toda la adición del acetato de vinilo. Se ha fijado la temperatura en 22°C.

Finalmente, se ha obtenido cloromercuriacetaldehido fundente a 127-128°C, con un rendimiento de 89,5%.

10 E J E M P L O 9

Se ha vuelto a comenzar la experiencia del ejemplo 7 utilizando carbonato sódico como aceptador de ácidos.

La reacción se ha puesto en 22°C y el pH ha evolucionado entre los valores 6,2 y 2,5.

15 Se han obtenido 145,4 g de cloromercuariatetaldehido fundente a 133°C, lo que significa un rendimiento de 69,5%.

Durante la reacción, se ha observado un desprendimiento de gas carbónico y la formación consiguiente de una espuma bastante abundante.

20 E J E M P L O 10

Se ha utilizado como medio reaccional una mezcla de 50 ml de agua y de 150 ml de etanol y las cantidades de reactivos del ejemplo 5.

25 Se ha obtenido cloromercuriacetaldehido que se funde a 130°C, con un rendimiento de 70,6%.

E J E M P L O 11

30 Se han vuelto a establecer las condiciones de los ejemplos 5 y 10, pero reemplazando respectivamente el agua y la mezcla etanol-agua por una mezcla 50/50 de agua y de diclorometano.

Se ha obtenido cloromercuriacetaldehido fundente a 134°C, pero con un rendimiento de 35% solamente.

E J E M P L O 12

5 Se ha utilizado en este ensayo una mezcla 50/50 de agua y de nitrobenceno. Manteniéndose la temperatura a 20°C y siendo las demás condiciones operativas las de los ejemplos 10 y 11, se ha obtenido cloromercuriacetaldehido fundente a 134°C, con un rendimiento de 42%.

E J E M P L O 13

10 En la línea de los ejemplos 10 a 12 precedentes, se ha utilizado esta vez una mezcla 50/50 de agua y de tolueno, a 22°C.

Se ha obtenido cloromercuriacetaldehido fundente a 120°C con un rendimiento de 58,5%.

15

E J E M P L O 14

Se han vuelto a establecer exactamente las condiciones de la modalidad operativa del ejemplo 5, pero se ha detenido la reacción y se ha filtrado el sólido obtenido tan pronto como ha finalizado la introducción del acetato de vinilo o, dicho en otras palabras, no se ha terminado la reacción por una hora de agitación del medio a 22°C.

20

Se ha obtenido cloromercuriacetaldehido fundente a 130°C, con un rendimiento de 61%.

E J E M P L O 15

25

En un reactor de un litro se han situado 180 g (0,5 mol) de bromuro mercuríco, 400 ml de agua y 36,9 g de acetato sódico.

30

Manteniéndose la temperatura del medio entre 18 y 24°C, se han vertido en la solución-suspensión precedente 56 g de acetato de vinilo, sin dejar de agitar.

Terminada la reducción, se ha agitado la mezcla reaccional durante otros 30 minutos, a temperatura ambiente, tras de lo cual, se ha filtrado, lavado por éter y secado al vacío en sólido blanco obtenido.

5 Se han recogido así 121,3 g de bromomercuriacetaldehido identificado por su espectro R.M.N. y fundente a 120°C.

El rendimiento es de 75% con respecto al bromuro mercúrico.

10 E J E M P L O 16

En un reactor de 500 ml se han situado 67,9 g de HgCl_2 (0,25 mol), una carga de 12,5 g de polvo de carbonato cálcico (0,125 mol) (contentivo de 0,25 mol de emplazamiento básico) y 200 ml de agua. El pH de este medio es de aproximadamente 7.

15 A continuación se han introducido con agitación 28 g de acetato de vinilo (0,325 mol) manteniéndose la temperatura entre 25 y 35°C. Se ha dejado durante una hora bajo agitación a 25°C y se ha obtenido después de filtración, lavado y secado, cloromercuriacetaldehido extremadamente puro, fundente a 134°C (frente a 130°C en las indicaciones de la literatura) con un rendimiento de 82,5%.

E J E M P L O 17

25 Se han vuelto a utilizar las condiciones de la modalidad operativa del ejemplo 16, utilizando hidróxido cálcico (0,125 mol) en lugar de carbonato cálcico. El pH inicial era igual a 9 y se ha observado un precipitado de HgO . Se ha obtenido cloromercuriacetaldehido fundente a 133°C, con un rendimiento de 77%.

30 E J E M P L O 18

- [Se ha vuelto a operar según el procedimiento de]
los ejemplos 16 y 17, utilizando esta vez una carga inicial
de 0,25 mol de sosa.

El medio, en el cual se ha observado un precipi
5 tado de óxido mercúrico, tenía inicialmente un pH de 9,5.

Se ha obtenido cloromercuriacetaldehído fundente
a 134°C, con un rendimiento de 77,5%.

La misma prueba, realizada con amoniaco, da 40%
de rendimiento en cloromercuriacetaldehído que se descompone
10 entre 124 y 130°C.

E J E M P L O 19

Se ha utilizado la forma operativa de los ejemplos
16 a 18 precedentes, con 0,25 mol de $HgCl_2$, 0,65 mol de ace
tato de vinilo, 0,25 mol de óxido mercúrico y 200 ml de agua.

15 El pH inicial estaba comprendido entre 4 y 5.

Se han obtenido 66,7 g de cloromercuriacetaldehído
fundente a 134°C, lo que significa un rendimiento de 95,7%.

E J E M P L O 20

Se ha reiterado la manipulación del ejemplo 19.

20 Se han obtenido 67,4 g de cloromercuriacetaldehído
muy puro fundente a 134°C. o sea un rendimiento de 96,6%.

Es de hacer observar que en este ensayo, así como
en el precedente, el medio es inicialmente de color rojo
(HgO) y que pasa a adquirir un color blanco al terminar la
25 reacción, por lo que se trata de un medio cómodo de seguir
la evolución.

E J E M P L O 21

Se ha querido mostrar aquí la incidencia nefasta
de la presencia de un exceso de ión de cloruro en el medio.

30 [A tal efecto, se han reproducido las manipulaciones]

de los ejemplos 19 y 20 en presencia de 0,5 mol de cloruro potásico.

En este caso, con todos los demás factores inalterados sólo se han obtenido 46,9 g de cloromercuriacetaldehído fundente a 130°C solamente, o sea un rendimiento de 67,3%.

E J E M P L O 22

En un reactor de 500 ml se han situado 54,15 g (0,25 mol) de óxido mercúrico, 67,9 g de cloruro mercúrico (0,25 mol) y 200 ml de agua.

Manteniéndose la temperatura a aproximadamente 22°C, se han vertido con agitación 65 g de acetato de isopropenilo en 15 minutos. Terminada la adición, se ha mantenido el medio bajo agitación durante 45 minutos, a la temperatura ambiente. Se ha aislado entonces el sólido blanco obtenido por filtración. Después de un lavado por éter etílico y un secado al vacío, se han obtenido 61,2 g de cloromercuriacetona $\text{ClHg CH}_2 \text{COCH}_3$, o sea un rendimiento de 88,2%.

Este compuesto se funde a 106°C (literatura : 106°C) y contenía 0,39% de agua en peso.

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo

- pudiera aconsejar la práctica.

5

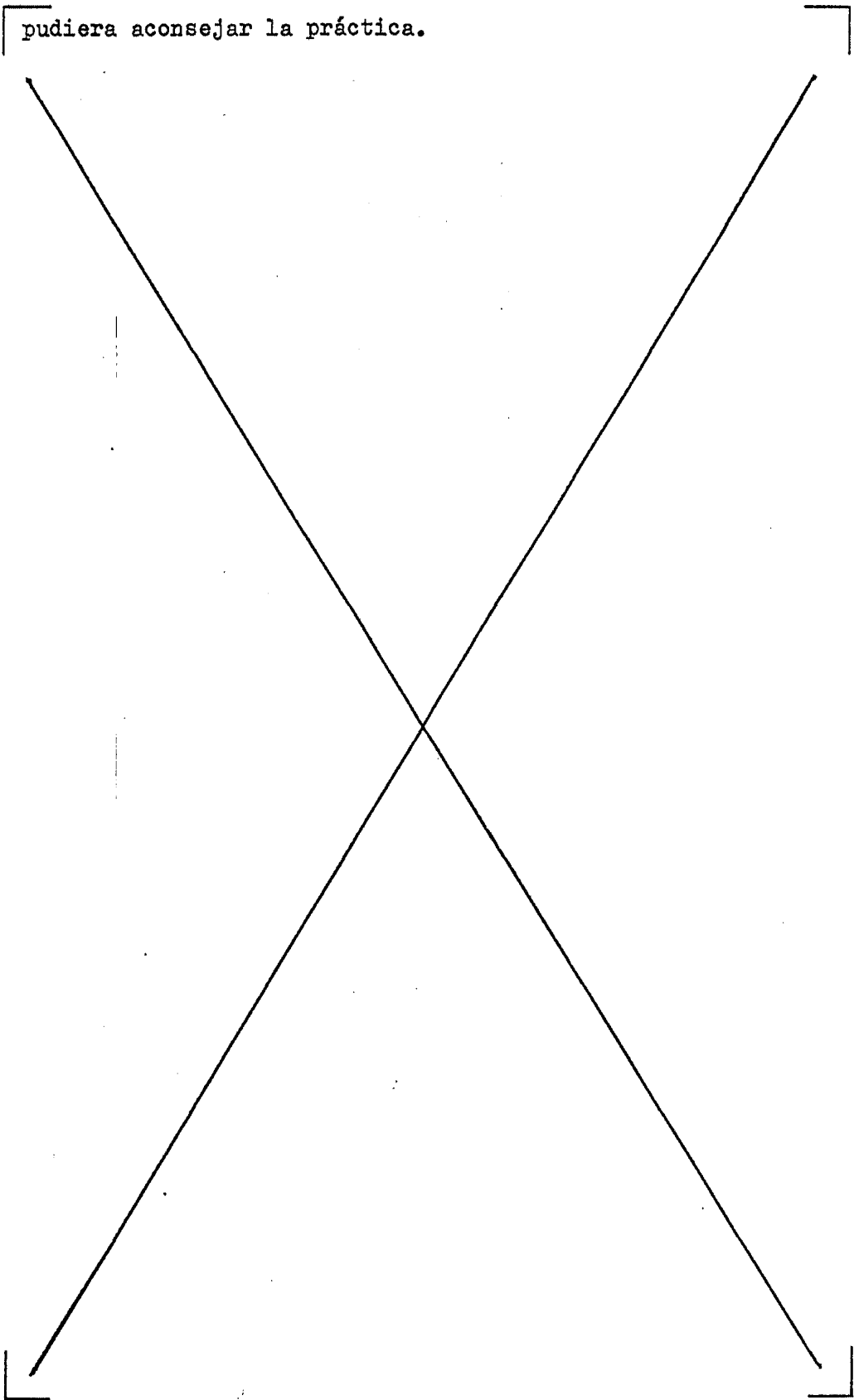
10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, c a r a c t e r i z a -
d o porque se hace reaccionar un éster de alqueno de áci
do carboxílico sobre un halogenuro mercúrico, en presencia
de agua.

2).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 1), caracterizado porque el éster de alqueno de ácido carboxílico se escoge dentro del grupo constituido por los compuestos de fórmula general $R - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CR}_1 = \text{CHR}_2$

donde R_1 es un hidrógeno o un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,
donde R_2 es un hidrógeno o bien forma con R_1 un grupo cicloalquilo que comprende de 5 a 7 átomos de carbono,
y donde R es un grupo alifático que comprende de 1 a 12 átomos de carbono eventualmente sustituido por uno o varios grupos alqueniloxicarbonilo idénticos o bien R es un grupo aromático, y porque el halogenuro mercúrico es el cloruro o el bromuro mercúrico.

3).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según cualquiera de las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque se efectúa la reacción en presencia de un aceptador de ácido.

4).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 3), caracterizado porque el aceptador de ácido se escoge dentro del grupo constituido por las sales alcalinas y alcalinotérreas de los ácidos orgánicos, las sales alcalinas

- [y alcalinotérreas de los ácidos minerales débiles, los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos y los óxidos minerales básicos.]

5 5).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 4), caracterizado porque el aceptador de ácido está escogido dentro del grupo constituido por el acetato sódico, el acetato potásico, el carbonato cálcico, la sosa, la potasa, el hidróxido cálcico y el óxido cálcico.

10 6).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 4), caracterizado porque el aceptador de ácido es el óxido mercúrico.

15 7).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según cualquiera de las reivindicaciones 3) a 5), caracterizado porque se utiliza aproximadamente un mol de aceptador de ácido por n moles de halogenuro mercúrico, siendo n el número de emplazamientos básicos de dicho aceptador.

20 8).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 7), caracterizado porque se introduce la totalidad del aceptador bajo la forma de una carga inicial única.

25 9).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes porque se efectúa la reacción en presencia de un fuerte exceso de agua en relación a los demás reactivos y de un exceso de 0 a 30% de éster de alquilo con respecto al halogenuro mercúrico.

30 [10).- Procedimiento de preparación por síntesis de]

- halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 6), caracterizado porque se utiliza aproximadamente un mol de óxido mercúrico y dos moles de éster de alquenilo por mol de halogenuro mercúrico.
- 5 11).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 9), caracterizado porque se utiliza agua mezclada con un disolvente orgánico miscible o no en el agua.
- 10 12).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se efectúa la reacción a un temperatura comprendida entre -10 y +60°C, de preferencia entre 15 y 35°C.
- 15 13).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se introduce el éster de alquenilo en la solución o la solución-suspensión de halogenuro mercúrico en el medio reaccional, que eventualmente comprende un aceptador de ácido.
- 20 14).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 13), caracterizado porque se deja proseguir la reacción una vez efectuada la introducción del éster de alquenilo, agitando la mezcla.
- 25 15).- Procedimiento de preparación por síntesis de halogenomercurialdehidos y cetonas, según la reivindicación 14), caracterizado porque se prosigue la reacción durante 20 a 60 minutos.
- 30 16).- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION POR SINTESIS DE HALOGENOMERCURIALDEHIDOS Y CETONAS".

- [Todo ello según queda expuesto en la presente]
Memoria que consta de veintidos hojas foliadas y mecanogra
fiadas por una sola cara.

MADRID, 13 de Diciembre de 1978.

5

P. A.

Modesto P. A.
P. A.

10

15

20

25

30

