



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.07.75 (P. 181741)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² C07F 3/10

Twórcy wynalazku: Józef Kasprzyk, Leonard Dziedzic, Jerzy Stępowski,
Elżbieta Oczkowska, Jerzy Anczakowski

Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Pol-
skie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania octanu fenylortęciowego o wysokiej zawartości związku monortęciowego

1

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania octanu fenylortęciowego o wysokiej zawartości związku monortęciowego: $C_6H_5HgOCOCH_3$, przez rtęciowanie benzenu w obecności kwasu octowego octanem rtęciowym $Hg/CH_3COO/2$ wytwarzanym w środowisku reakcji, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, pod normalnym ciśnieniem, bez stosowania katalizatorów.

Octan fenylomonortęciowy $C_6H_5HgOCOCH_3$ dzięki wysokiej aktywności grzybobójczej jest stosowany do produkcji środków dezynfekcyjnych, konserwacyjnych oraz środków ochrony roślin.

Wysoko czysty octan fenylomonortęciowy jest stosowany również w analizie chemicznej na przykład jako wzorzec w badaniach związków rtęciorganicznych.

Stan techniki. Octan fenylortęciowy otrzymuje się zwykle w reakcji benzenu z octanem rtęciowym według schematu: $C_6H_6 + Hg(CH_3COO)_2 \rightarrow C_6H_5HgOCOCH_3 + CH_3COOH \dots (1)$. Dla zapewnienia przebiegu reakcji rtęciowania benzenu w korzystnym układzie homogenym niezbędnymi składnikami mieszaniny reakcyjnej są: benzen, octan rtęciowy i kwas octowy.

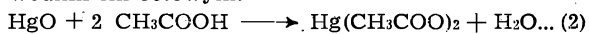
Obok octanu fenylomonortęciowego $C_6H_5HgOCOCH_3$ powstają w reakcji rtęciowania benzenu związki dwupodstawione $C_6H_4(HgOCOCH_3)_2$, a nawet trójpodstawione $C_6H_3(HgOCOCH_3)_3$, które nie wykazują zdolności grzybobójczych. Te produkty uboczne w

2

wielu zastosowaniach octanu fenylortęciowego są wręcz niepożądane lub stanowią zbyteczny balast.

Z tego względu podstawowym kryterium oceny wartości technicznej sposobu wytwarzania octanu fenylortęciowego jest, obok wydajności ogólnej procesu, zawartość związku monortęciowego w produkcie.

Potrzebny do reakcji octan rtęciowy wprowadza się do środowiska reakcji lub wytwarza w nim przez reakcję tlenku rtęciowego z kwasem lub bezwodnikiem octowym:



W znany sposób octan fenylortęciowy otrzymuje się przez rtęciowanie benzenu w obecności katalizatorów na przykład:

— według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 250222; HF , BF_3 lub SbF_3 prowadząc proces w autoklawie w temperaturze wrzenia mieszaniny przy stosunku molowym $C_6H_6 : HgO : CH_3COOH = 9 : 1 : 16$;

— według Bergmana M. „Chem. Techn.” 6, 302 (1954): soli metali a zwłaszcza soli miedzi i kadmu z dodatkiem bezwodnika octowego, prowadząc proces w temperaturze wrzenia mieszaniny, przy stosunku molowym $C_6H_6 : Hg(CH_3COO)_2 : CH_3COOH = 20 : 1 : 20$;

— według opisu patentowego RFN nr 1169934: kwasu tróchlorooctowego, w temperaturze pokojowej w ciągu 48 godzin przy stosunku molowym $C_6H_6 : HgO : CH_3COOH = 15 : 1 : 2$;

— według Fiesera: „Reagents for Organic Synthesis”, str. 894, (1968), New York — London — Sydney: kwasu nadchlorowego HClO_4 lub jego soli.

Według informacji zawartych w cytowanych opisach patentowych i publikacjach sposoby te zapewniają otrzymanie produktu zawierającego powyżej 70% związku monortęciowego. Wymagają jednak stosowania katalizatorów, w niektórych przykładach drogich i uciążliwych w praktycznym użyciu. Katalizatory poza tym pozostają w produkcie zanieczyszczając go i mogą mieć niepożądany wpływ na jego aktywność jako środka grzybobójczego. Znane są także sposoby otrzymywania octanu fenylortęciowego przez rtęciowanie benzenu:

— w temperaturze 70°C w ciągu 10 godz. przy stosunku molowym $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{HgO} : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 3 : 6$, w obecności metanolu. Wydajność procesu wynosi 25%, jak podaje opis patentowy japoński nr 5333 ('51);

— w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej przy stosunku molowym $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{CH}_3\text{COOH} = 11 : 1 : 41,5$ według Kresge'go A.J.: J. Org. Chem. 32, nr 3,759 (1967);

— przez ogrzewanie i mieszanie 0,15 mola HgO z równoważnymi ilościami benzenu i kwasu octowego według C.A. 58, (1963), 4590a.

Mała praktyczna przydatność tych metod wynika głównie z niskiej wydajności procesu. Znane są również sposoby wytwarzania octanu fenylortęciowego przez prowadzenie rtęciowania benzenu octanem rtęciowym w temperaturze około 130°C dzięki zastosowaniu odpowiednich wysokowrzących rozpuszczalników, na przykład:

— p-dwuchlorobenzenu według opisu patentowego niemieckiego nr 548902;

— nitrobenzenu według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1786 095.

Według informacji zawartych w cytowanych opisach, sposoby te zapewniają otrzymanie produktu o zawartości około 80% $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$. Istnieje jednak możliwość zanieczyszczenia celowego produktu produktami rtęciowania użytych rozpuszczalników. Znane są metody rtęciowania benzenu w temperaturze powyżej 100°C , pod zwiększonym ciśnieniem, przy różnych stosunkach molowych reagentów oraz różnym czasie prowadzenia procesu, na przykład:

— jak podają Tichy V. i Toman. M. „Chemický průmysl”, 7, 176—80 (1975): rtęciowanie benzenu wytworzonym w środowisku reakcji $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, w temperaturze 110°C , w ciągu 3 godzin, przy stosunku molowym $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{HgO} : \text{CH}_3\text{COOH} = 17,5 : 1 : 5$ daje produkt z wydajnością około 88,5% zawierający do 89,8% $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$. Proces prowadzi się w autoklawie ze stali kwasoodpornej. Ogólnie według tych autorów rtęciowanie benzenu pod ciśnieniem, w temperaturze 110°C w ciągu 2—2,5 godz. przy stosunkach molowych $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{HgO} : \text{CH}_3\text{COOH} = (5 \div 20) : 1 : (5 \div 15)$ daje produkt zawierający powyżej 75% $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$;

— według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2075 971 rtęciowanie benzenu w temperaturze 120°C przy różnych stosunkach

molowych C_6H_6 , CH_3COOH i $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ daje produkt zawierający około 80% $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$. Trudnością w praktycznej realizacji tych sposobów jest konieczność stosowania kosztownej aparatury ciśnieniowej. W omówionych sposobach wytwarzania octanu fenylortęciowego, w których octan rtęciowy wytwarza się w środowisku reakcji, nie usuwa się wody powstającej w reakcji roztwarzania HgO . W niektórych przypadkach stosuje się do jej wiązania bezwodnik octowy.

Prosty sposób wytwarzania octanu fenylortęciowego podaje opis patentowy polski nr 31549 (1943). Istotą tego sposobu jest, że dla otrzymania octanu fenylortęciowego działa się octanem rtęci na benzen w obecności kwasu octowego i bezwodnika kwasu octowego, najlepiej pod ciśnieniem zwykłym w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, przy stosunku molowym $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{CH}_3\text{COOH} : (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = 20 : 1 : 7,5 : 2,75$. W cytowanym opisie brak jest informacji o jakości otrzymywanego według tego sposobu octanu fenylortęciowego.

W przeprowadzonych szczegółowych naszych badaniach rtęciowania benzenu ustalono, że bezwodnik octowy obecny w mieszaninie reakcyjnej nawet w małych ilościach powoduje powstawanie wielortęciowych pochodnych benzenu. Stosując różne udziały molowe C_6H_6 , $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CH_3COOH i $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ otrzymywano zawsze produkt zawierający najwyżej około 55% związku monortęciowego, przy równocześnie dużej zawartości dwu- i trórtęciowej pochodnej. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że bezwodnik octowy jest zbyt aktywnym katalizatorem rtęciowaniu benzenu.

Istota wynalazku. Istotą niniejszego wynalazku jest to, że dla otrzymania octanu fenylortęciowego o wysokiej zawartości związku monortęciowego — $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$, proces rtęciowania benzenu prowadzi się przy stosunku molowym benzenu do kwasu octowego w granicach 1,3 do 1,8 w obecności wody pochodzącej z reakcji wytwarzania czynnika rtęciującego i ewentualnie wprowadzonej z substratami, przy czym zawartość wody w mieszaninie reakcyjnej jest systematycznie w trakcie procesu rtęciowania obniżania aż do całkowitego jej usunięcia, przez ciągle oddestylowanie pod normalnym ciśnieniem w postaci potrójnego azeotropu: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Jak bowiem nieoczekiwanie ustalono w wyniku szczegółowych i wielowariantowych badań procesu rtęciowania benzenu, octan fenylortęciowy o zawartości najmniej 80% $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$, niezawierający rtęci jonowej oraz metalicznej powstaje z wydajnością powyżej 95%, jeżeli proces rtęciowania benzenu prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej pod normalnym ciśnieniem przy odpowiednim stosunku molowym $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{CH}_3\text{COOH}$ przy obecności w środowisku reakcji małych ilości wody oraz równoczesnym zachowaniu znanego warunku, to jest niskiego stężenia czynnika rtęciującego w środowisku reakcji.

Doświadczalnie ustalono, że przy udziale molowym wytwarzanego w środowisku reakcji czynnika rtęciującego — $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ poniżej 0,07 i stosunku molowym benzenu do kwasu octowego w granicach 1,3 do 1,8, woda w małych ilościach, rzędu

do 10% molowych w mieszaninie reakcyjnej w temperaturze wrzenia tej mieszaniny, to jest w granicach 76—84°C wpływa hamująco na procesy wielortęciowania benzen. Aby jednak proces monortęciowania benzen przebiegał bez zakłóceń, korzystne jest w miarę obniżania się stężenia czynnika rtęciującego stopniowe zmniejszanie zawartości wody w środowisku reakcyjnym, najlepiej przez jej ciągłe oddestylowanie w postaci potrójnego azeotropu: $C_6H_6 + CH_3COOH + H_2O$. Dla właściwego przebiegu procesu rtęciowania wystarczająco korzystny wpływ wywiera obecność wody powstającej podczas roztwarzania tlenku rtęciowego w myśl reakcji (2), przy czym tlenek rtęciowy powinien zawierać powyżej 80% HgO , najkorzystniej powyżej 95% HgO .

Korzystne wysokie rozcieńczenie czynnika rtęciującego w mieszaninie reakcyjnej osiąga się przez:

- jednorazowe wprowadzenie potrzebnej ilości HgO do odpowiedniej ilości mieszaniny benzen i kwasu octowego;
- ciągle wprowadzanie HgO do mieszaniny C_6H_6 i CH_3COOH .

Następują wtedy równoległe dwa procesy: wytwarzanie $Hg(CH_3COO)_2$ przez roztwarzanie HgO i rtęciowanie benzen czyli wiązanie wytwarzanego $Hg(CH_3COO)_2$. Przez odpowiedni dobór szybkości dozowania HgO utrzymuje się stężenie czynnika rtęciującego na prawie stałym, niskim poziomie. Ten sposób wprowadzania HgO umożliwia lepsze wykorzystanie pozostałych substratów i aparatury produkcyjnej. Sposób według wynalazku eliminuje niedogodności znanych metod wytwarzania octanu fenylortęciowego: nie wymaga stosowania katalizatorów, prowadzony jest pod normalnym ciśnieniem w temperaturze wrzenia mieszaniny, to jest w 76—84°C, jest prosty w realizacji przemysłowej, pozwala na pełną regenerację i ponowne wykorzystanie użytych w nadmiarze nieprzereagowanych substratów: benzen i kwasu octowego oraz co jest najbardziej istotne zapewnia powtarzalność otrzymywania produktu o zawartości powyżej 80% związku monortęciowego $C_6H_5HgOCOCH_3$, nie zawierającego obcych zanieczyszczeń. Szczegółowo sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład I. W reaktorze zaopatrzonym w płaszcz grzejny, mieszadło, chłodnicę z nasadką azeotropową i termometr, umieszcza się 7,1 kg benzen i 3,67 kg kwasu octowego lodowatego, po czym przy mieszaniu wprowadza się 0,77 kg tlenku rtęciowego żółtego o zawartości 99,9% HgO . Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do wrzenia. Tlenek rtęci ulega roztworzeniu w kwasie octowym, a wydzielona w tej reakcji woda jest stopniowo usuwana

ze środowiska reakcji w postaci azeotropu potrójnego benzen — kwas octowy — woda, przy czym po skropleniu i rozwarstwieniu benzen zawraca się do reaktora. W miarę usuwania wody temperatura wrzenia mieszaniny reakcyjnej wzrasta z 76°C do 83°C. Proces ten trwa około 8 godz. W tym czasie w nasadce azeotropowej zbiera się 135 cm³ destylatu wodnego zawierającego 38,2% kwasu octowego. Następnie z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się początkowo pod normalnym, a w końcowym etapie pod zmniejszonym ciśnieniem 9,4 kg mieszaniny $C_6H_6 + CH_3COOH$. Do pozostałości w reaktorze dodaje się 1 dm³ wody, miesza i odsąca osad, który suszy się w temperaturze 60—70°C. Otrzymuje się 1,1 kg produktu zawierającego 96,5% $C_6H_5HgOCOCH_3$ z którego znanym sposobem przez ekstrakcję benzenem otrzymuje się czysty octan fenylortęciowy o zawartości najmniej 98% $C_6H_5HgOCOCH_3$ i temperaturze topnienia 149,3°C.

Przykład II. W reaktorze jak w przykładzie I, zaopatrzonym dodatkowo w dozownik ciał stałych umieszcza się 5,5 kg (70 moli) benzen i 3 kg (50 moli) kwasu octowego. Otrzymany roztwór ogrzewa się do 75°C i rozpoczyna ciągle dozowanie 2,2 kg (10 moli) tlenku rtęciowego zawierającego 98,5% HgO z szybkością około 0,45 kg/godz., utrzymując mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia. Czas dozowania HgO wynosi 5—5,5 godz., a temperatura wrzenia mieszaniny utrzymuje się w granicach 76—81°C i w nasadce azeotropowej zbiera się systematycznie destylat wodny. Po dodaniu całej ilości HgO utrzymuje się mieszaninę w stanie wrzenia jeszcze w ciągu 3—3,5 godz. do osiągnięcia temperatury jej wrzenia na poziomie 83—85°C i zaprzestania zbierania się destylatu wodnego w nasadce azeotropowej. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 3,2 kg octanu fenylortęciowego zawierającego 85,1% związku monortęciowego $C_6H_5HgOCOCH_3$, nadającego się bezpośrednio do przerobu na przykład na środki ochrony roślin.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania octanu fenylortęciowego o wysokiej zawartości związku monortęciowego przez rtęciowanie benzen w obecności kwasu octowego przy niskim stężeniu wytwarzanego w środowisku reakcji czynnika rtęciującego, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej pod normalnym ciśnieniem, **znamienny tym**, że rtęciowanie prowadzi się przy stosunku molowym benzen do kwasu octowego w granicach od 1,3 do 1,8 a wodę wydzielającą się w procesie powstawania czynnika rtęciującego i ewentualnie wprowadzoną z substratami usuwa się ze środowiska reakcji w sposób ciągły przez oddestylowanie azeotropowe,