

Warszawa, dnia 20 grudnia 1951 r.



CO7 3/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34339

Kl. 12 o, 26/03

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik

(Praga, Czechosłowacja)

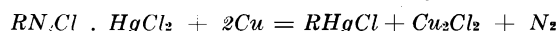
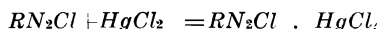
Sposób wytwarzania aromatycznych związków rtęciowych, zawierających rtęć związaną z rdzeniem

Zgłoszono 30 kwietnia 1947 r.

Udzielono 10 stycznia 1951 r.

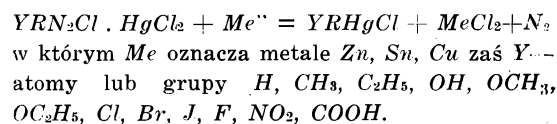
Pierwszeństwo: 19 lutego 1947 r. (Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania chlorku fenylortęciowego podany przez Nesmejanoffa (B. 62,1015) polega na tym, że roztwór chlorku benzenodwuzastawionowego, to znaczy zdwuzastawianej aniliny, miesza się z roztworem chlorku rtęciowego w rozcieńczonym kwasie solnym, wskutek czego powstaje sól podwójna, którą odsącza się, wprowadza do acetonu, rozkłada za pomocą dwóch gramorównoważników miedzi, a powstający chlorek fenylortęciowy otrzymuje się w postaci roztworu w acetonie. Wydajność wynosi 51% teoretycznej. Reakcja przebiega według następującego równania, w którym R oznacza aryl:



W związku z badaniami prowadzonymi nad tą ostatnią reakcją, stwierdzono, że stanowi ona reakcję jonową i może być przeprowadzona w środowisku wodnym lub w obecności rozpuszczalników organicznych mieszających się z wodą w

dowolnych stosunkach, przy czym do reakcji tej potrzebne są na jedną gramocząsteczkę podwójnej soli jedynie dwa gramorównoważniki metalu; to znaczy 1 mol soli podwójnej wymaga albo dwóch gramatomów metalu jednowartościowego albo tylko 1 gramatomu metalu dwuwartościowego Me^{++} , którym może być cynk, cyna lub miedź w postaci proszku. Jednakże przy użyciu cynku lub cyny wydajność procesu jest zbyt mała i wynosi zaledwie 10% teoretycznej podczas, gdy przy zastosowaniu brązu miedzanego osiąga się wydajność do 86% teoretycznej. Reakcja rozkładu soli podwójnej przebiega wtedy według następującego równania:



Do reakcji wystarcza użyć jednego gramatomu miedzi ponieważ miedź w tych warunkach

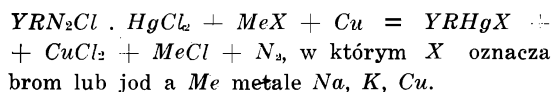
staje się dwuwartościowa i przechodzi przy tym w rozpuszczalny chlorek miedziowy.

Cechą wynalazku jest, że reakcję rozkładu soli podwójnej przeprowadza się w środowisku wodnym oraz przy wykorzystaniu tylko połowy wymaganej uprzednio ilości miedzi. Sposób wytwarzania chlorku fenylortęciowego według wynalazku stanowi zatem znaczny postęp w porównaniu ze znanym sposobem. Sposób ten może być z powodzeniem zastosowany jako techniczny sposób produkcji. Zalety jego w porównaniu z dotychczasowymi sposobami produkcji polegają na jej uproszczeniu, na zaoszczędzeniu połowy ilości miedzi potrzebnej poprzednio do reakcji, na wyeliminowaniu lub zaoszczędzeniu kosztownych organicznych rozpuszczalników oraz na wydatnym powiększeniu wydajności pożądanego produktu.

Ponadto stwierdzono, że do reakcji zamiast sproszkowanej miedzi można użyć odpowiedniej ilości chlorku miedziawego lub innego haloidku miedziawego, przy czym uzyskuje się odpowiedni chlorek lub inny haloidek fenylortęciowy czystszy niż przy zastosowaniu sproszkowanej miedzi.

Wreszcie stwierdzono, że reakcja rozkładu podwójnej soli dwuazoniowej z chlorkiem rtęciowym może być przeprowadzona w obecności innego haloidku metalowego aniżeli chlorku, np. bromku lub jodku alkalicznego, przy czym jako produkt końcowy reakcji powstają przeważnie trudno rozpuszczalne haloidki arylortęciowe.

Reakcja przebiega według następującego równania:



Związki uzyskane tym sposobem stosuje się jako trucizny do niszczenia grzybów i pleśni oraz jako zaprawę do nasion. Preparaty otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują szczególnie małą rozpuszczalność w wodzie, wskutek czego są bardzo oszczędne w użyciu i odznaczają się długotrwałą skutecznością.

Przykład I. W 200 l kwasu solnego o gęstości 1,17 rozpuszcza się 136 kg chlorku rtęciowego, po czym wprowadza się stopniowo 46,5 kg aniliny. Mieszaninę chłodzi się przez dodanie 300 kg lodu i dwuazuje za pomocą 35,0 kg azotynu sodu w temperaturze wynoszącej najwyżej 5°C. Powstały podwójny związek chlorku benzenodwuazoniowego z chlorkiem rtęciowym rozkłada się za pomocą 31,8 kg bronzu miedzanego w temperaturze 5 — 10°C. Wydzielony surowy chlorek fenylortęciowy odsącza się. Wydajność wynosi 135 kg, to znaczy 86,5% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 46,5 kg aniliny wprowadza się do mieszaniny 100 l kwasu solnego o gęstości 1,17 z 300 kg lodu. Następnie dwuazuje się w zwykły sposób za pomocą 35,0 kg azotynu sodowego. Powstały chlorek benzenodwuazoniowy wprowadza się stopniowo do mieszaniny 136 kg chlorku rtęciowego, 99,0 kg chlorku miedziawego, 100 l kwasu solnego o gęstości 1,17 i 200 kg lodu. Temperatura reakcji winna wynosić najwyżej 5°C. Mieszaninę miesza się w ciągu około 1 godziny, oddziela przez odsączenie wydzielony chlorek fenylortęciowy i przemycwa wodą. Wydajność technicznie czystego produktu wynosi 120 kg, czyli 76,7% wydajności teoretycznej. Produkt posiada temperaturę topnienia 251°C.

Przykład III. 53,5 kg *p*-toluidyny wprowadza się do 160 l kwasu bromowodorowego o gęstości 1,377 i 300 kg lodu, po czym dwuazuje się mieszaninę za pomocą 35,0 kg azotynu sodu. Otrzymany bromek *p*-metylobenzenodwuazoniowy wprowadza się stopniowo do mieszaniny 180 kg bromku rtęciowego i 144 kg bromku miedziawego ze 100 l kwasu bromowodorowego o gęstości 1,377 i 200 kg lodu. Temperatura reakcji może wynosić najwyżej 10°C. Wydzielony bromek *p*-tolylortęciowy odsącza się i przemycwa wodą. Wydajność technicznie czystego produktu o temperaturze topnienia 233 — 234°C wynosi 140 kg, to znaczy 70% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. W mieszaninie 200 l kwasu solnego o gęstości 1,17 i 600 l acetonu rozpuszcza się 136 kg chlorku rtęciowego i dodaje 71,5 kg β -naftyloaminy. Mieszaninę chłodzi się lodem i dwuazuje za pomocą 36,0 kg azotynu sodu. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Wydajność surowego chlorku β -naftyłortęciowego wynosi 111 kg, to znaczy 61,5% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. 136 kg chlorku rtęciowego i wadza się do 110 l kwasu solnego o gęstości 1,17 i dwuazuje w zwykły sposób za pomocą 35,0 kg azotynu sodu. Otrzymany chlorek *p*-nitrobenzenodwuazoniowy wprowadza się stopniowo do mieszaniny 136 kg chlorku rtęciowego i 99 kg chlorku miedziawego ze 100 l kwasu solnego o gęstości 1,17 i 800 l alkoholu etylowego w temperaturze nie przekraczającej 5°C. Dalej postępuje się jak w przykładzie II. Wydajność technicznie czystego chlorku *p*-nitrofenylortęciowego o temperaturze topnienia 263 — 264°C wynosi 77 kg, to znaczy 43% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. 136 kg chlorku rtęciowego i 69 kg krystalicznego bromku sodowego rozpuszcza się w 200 l kwasu solnego o gęstości 1,17. Po tym dodaje się 46,5 kg aniliny i dwuazuje w znany sposób za pomocą 35,0 kg azotynu sodu. Otrzyma-

na sól podwójną rozkłada się za pomocą 31,7 kg bromku miedzanego w temperaturze nie przekraczającej 5°C. Wydzielony surowy bromek fenylortęciowy zostaje odsączony. Wydajność wynosi 150 kg, to znaczy 85% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aromatycznych związków rtęciowych zawierających rtęć związaną z rdzeniem, przez ~~działanie~~ mieszanie aminy w mieszaninie z chlorkiem rtęciowym, znamienny tym, że powstała podwójna sól dwuazoniową rozkłada się w środowisku wodnym przy pomocy sproszkowanej miedzi w ilości jednego gramatomu na jedną gramocząsteczkę soli dwuazoniowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że rozkład podwójnej soli dwuazoniowej przeprowadza się w obecności rozpuszczalnika organicznego mieszającego się w dowolnym stosunkach z wodą.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że rozkład podwójnej soli dwuazoniowej przeprowadza się stosując do reakcji zamiast miedzi równoważną ilość haloidku miedziawego.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności innego haloidku metalu aniżeli chlorku, przy czym powstaje przeważnie słabiej rozpuszczalny haloidek aryloortęciowy.

Spolek pro chemickou
a hutní výrobu,
národní podnik

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy