

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45407

Kl. 12 o, 26/03

Zygmunt Eckstein

Warszawa, Polska

Zdzisław Ejmowski

Warszawa, Polska

Wiesław Sobótka

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania haloidków alkilo- i aryloortęciowych

Patent trwa od dnia 28 czerwca 1961 r.

Wysoka aktywność biologiczna pewnych grup związków metaloorganicznych została wykorzystana od dawna w praktyce rolniczej do ochrony zbiorów przed chorobami roślin uprawnych. Do efektywnych pestycydów o silnym działaniu grzybobójczym należy zaliczyć związki rtęcioorganiczne o wzorze $R-Hg-R'$, w którym R oznacza alifatyczny lub alicykliczny łańcuch węglowodorowy, a R' oznacza resztę alifatyczną lub aromatyczną związaną z atomem rtęci za pośrednictwem atomów tlenu, azotu lub siarki. Przykładem fungicydów tego typu są substancje aktywne preparatów Ceresan M (N-etyloortęcio-p-tolilosulfamid) lub Panogen (metyloortęciocyjanoguanidyna). Również haloidki aryloortęciowe (bromek fenylortęciowy) wytwarzane są na skalę przemysłową w celu przyrządzenia zapraw ziarna siewnego.

Substratami niezbędnymi dla syntezy tego

typu preparatów grzybobójczych są na ogół haloidki alkilo- lub aryloortęciowe. Spośród bardziej znanych metod ich otrzymywania należy wymienić reakcje bezpośredniego rtęciowania, wymiany grupy karboksylowej, sulfinowej lub jodoniowej na atom rtęci, działanie soli rtęciowych na dwualkilo- lub dwuaryloortęć otrzymaną z reakcji haloidków alkilowych lub aryloowych z ortęcią sodową, przyłączanie soli rtęciowych do podwójnego lub potrójnego wiązania węgiel — węgiel, reakcję jodków alkilowych z rtęcią metaliczną, przebiegającą pod wpływem kwantów promieniowania świetlnego, rozkład podwójnych soli dwuazoniowych chlorków dwuazoniowych i sublimatu, oraz reakcje wymiany atomów ołowiu lub glinu w związkach organicznych tych pierwiastków na atom rtęci.

Haloidki alkilo- i aryloortęciowe otrzymywane są również działaniem soli rtęciowych na od-

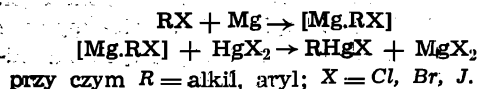
Czynnik Grignarda. Zastosowanie eteru przy syntezie połączeń magnezooorganicznych dyskwalifikowało jednak tę metodę jako metodę produkcyjną. Wprawdzie wprowadzenie tetrahydrofuranu jako medium reakcji, regenerowanego po hydrolizie w postaci azeotropu zawierającego 4,3% wody, stworzyło szersze możliwości wykorzystania związków magnezooorganicznych do syntezy związków rtęcioorganicznych, to jednak z uwagi na trudności związane z odzyskaniem i odwadnianiem tetrahydrofuranu metoda ta ma ograniczone zastosowanie.

Nadając wpływ różnych rozpuszczalników i katalizatorów na przebieg tworzenia się połączeń magnezu z haloidkami alkilowymi i aryłowymi, stwierdzono tworzenie się związków, które w dalszych reakcjach zachowują się analogicznie jak połączenia Grignarda. Powstają one z zadawalającymi wydajnościami w środowisku rozpuszczalników organicznych nie zawierających ugrupowania eterowego, np. takich jak toluen, ksylen, metylocykloheksan, benzyna itp. ewentualnie bez rozpuszczalników, po dodaniu do mieszaniny reakcyjnej katalitycznych ilości alkoholatów sodu, potasu, magnezu, glinu etc.

Na przebieg reakcji tworzenia się tego typu połączeń wpływa szereg różnych czynników, z których należy wymienić przede wszystkim temperaturę wrzenia użytego haloidku organicznego i rozpuszczalnika oraz stopień rozdrobnienia metalicznego magnezu. Dobre wyniki osiągnięto w przypadku zastosowania frakcji pyłu magnezowego o wymiarach ziarn od 90 do 63 mikronów lub frakcji o wymiarze ziarn mniejszych od 63 mikronów. Pozytywne rezultaty uzyskiwano również w przypadku frakcji większych od 90 mikronów. W celu wyeliminowania wpływu tlenu na powstałe połączenie magnezu z chlorowcoalkilem lub chlorowcoarylem reakcję powyższą prowadzono w atmosferze gazu obojętnego, przestrzegając warunków bezwodności środowiska.

Odpowiednie haloidki alkilo- lub arylortęciowe wytwarza się, dodając do powyższego połączenia wysuszoną i starannie rozdrobnioną sól rtęciową. Po ustaniu egzotermicznej reakcji produkt wyosobnia przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do lodu i kwasu solnego lub bromowodorowego.

Schemat reakcji jest następujący:



Wydajność haloidków alkilo- i arylortęciowych otrzymywanych sposobem według wynalazku jest rzędu 90% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na wprowadzoną do reakcji sól rtęciową.

Poniższe przykłady ilustrują sposób otrzymywania omawianych związków:

Przykład I. Do 12 części wagowych wysuszonego w 120°C pyłu magnezowego, aktywowanego 0,01 częściami wagowymi jodu, dodano 60 części objętościowych odwodnionego chlorku n-butyłu, 1,0 części wagowych izopropylanu glinu i 220 części objętościowych bezwodnego toluenu. Ogrzewano do wrzenia w atmosferze azotu mieszając w ciągu kilku godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej dodano 67,5 części wagowych suchego i rozdrobnionego sublimatu. Mieszano jeszcze 1 godzinę ogrzewając. Po usunięciu nadmiaru rozpuszczalnika wylano pozostałość do mieszaniny lodu i kwasu solnego. Otrzymało 70 części wagowych chlorku n-butyłortęciowego, który po krystalizacji z alkoholu posiadał temperaturę topnienia 123–124°C.

Budowę tak otrzymanego produktu potwierdzono przez przyrządzenie jego pochodnej z 2-merkaptobenzotiazolem w sposób następujący:

Do roztworu etanolanu sodowego, otrzymanego przez działanie 0,5 g (0,022 mola) sodu metalicznego na 175 ml bezwodnego etanolu, dodano 3,6 g (0,022 mola) 2-merkaptobenzotiazolu. Powstały roztwór soli sodowej zadano 5,9 g (0,02 mola), otrzymanego w sposób opisany powyżej chlorku n-butyłortęciowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do wrzenia w ciągu 20 minut, dodano węgla aktywowanego i przesączono. Po ochłodzeniu wydzielono 7,5 g produktu o temperaturze topnienia 66–68°C zgodnej z danymi opisanymi w literaturze dla 2-(S-n-butyłortęcio)-benzotiazolu.

Przykład II. Do 3 części wagowych wysuszonej w 120°C frakcji pyłu magnezowego o wymiarze ziarn od 63 do 90 mikronów dodano 0,01 części wagowych jodu, 0,5 części wagowych izopropylanu glinu oraz 70 części objętościowych bezwodnego chlorobenzenu. Energetycznie mieszając ogrzewano do wrzenia 2 godziny w atmosferze azotu. Po ochłodzeniu dodano 17 części wagowych chlorku rtęciowego, a dla zakończenia egzotermicznej reakcji mieszanę jeszcze w ciągu 1 godziny. Produkt wyosobniono przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do lodu i kwasu solnego. Otrzymało 18 części wagowych chlorku fenylortęciowego,

który oczyszczony przez krystalizację z mieszaniny alkoholu i benzenu posiadał temperaturę topnienia 250—251°C.

Przykład III. Do 3 części wagowych frakcji pyłu magnezowego o wymiarach ziarn większych od 90 mikronów dodano 0,005 części wagowych jodu, 0,5 części wagowych izopropylanu glinu, 43 części wagowe bromku etylu i 25 części objętościowych bezwodnego toluenu. Po zakończeniu reakcji ogrzewano do wrzenia mieszając w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodano 17 części wagowych chlorku rtęciowego i mieszano, ogrzewając w przeciągu 1 godziny. Produkt wyosobniono przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do lodu i kwasu solnego. Otrzymano 13,5 części wagowych związku rtęcioorganicznego, który po krystalizacji z alkoholu posiadał temperaturę topnienia 190°C.

Tak otrzymany produkt dodano w ilości 5,3 g do roztworu soli sodowej 2-merkaptobenzotiazolu, przyrządzonego z 0,5 g metalicznego sodu, 175 ml etanolu i 3,6 g 2-merkaptobenzotiazolu. Ogrzewano do wrzenia w ciągu 20 minut, dodano węgla aktywowanego i przesączono. Po ochłodzeniu otrzymano 7,0 g produktu, który po krystalizacji z alkoholu posiadał temperaturę topnienia 88—89°C, zgodną z danymi literaturowymi dla 2-(S-etylortęcio)-benzotiazolu.

Przykład IV. W 25 częściach objętościowych bezwodnego toluenu zawieszono 3 części wagowe frakcji pyłu magnezowego o wymiarze ziarn od 90 do 63 mikronów, a następnie dodano 25 części objętościowych bromku etylu. Ogrzewano do wrzenia w atmosferze azotu, mieszając w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu dodano 17 części wagowych chlorku rtęciowego oraz 25 części objętościowych toluenu. Mieszano ogrzewając w ciągu 1 godziny. Po wylaniu

do mieszaniny lodu i kwasu solnego otrzymano 16,5 części wagowych produktu o temperaturze topnienia 190—192°C.

Przykład V. Do zawiesiny 6 części wagowych pyłu magnezowego, o wymiarze ziarn mniejszych od 63 mikronów, w 50 częściach objętościowych bezwodnego toluenu dodano 0,01 części wagowych jodu i 73 części objętościowe bromku etylu. Ogrzewano do wrzenia w atmosferze azotu mieszając w ciągu 1,5 godzin. Po ochłodzeniu dodano 68 części wagowych chlorku rtęciowego i 70 części objętościowych toluenu, kontynuując mieszanie w ciągu 1 godziny. Produkty wyosobniono przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do lodu i kwasu solnego. Otrzymano 50 części wagowych haloidku etylortęciowego, który po oczyszczeniu przez krystalizację z alkoholu posiadał temperaturę topnienia 190—192°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania haloidek alkilo- i arylo-rtęciowych, znamienny tym, że wprowadza się w reakcję z solami rtęci produkty reakcji haloidek alkilowych lub arylowych z rozdrobnionym magnezem, otrzymane w rozpuszczalniku niezawierającym ugrupowania eterowego wobec lub bez katalitycznych ilości alkoksylanu glinu, magnezu, sodu lub potasu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnym w obecności lub bez obecności gazu obojętnego.

Zygmunt Eckstein
Zdzisław Ejmocki
Wiesław Sobótka