

Orto-nitrofenil derivados de mercurio

POR
M. ARTIGAO

RESUMEN

Se discuten las distintas vías de preparación de bis(orto-nitrofenil)mercurio(II).

SUMMARY

The methods for obtaining bis(ortho-nitrophenyl)mercury(II) are discussed.

INTRODUCCION

Los organomercuriales, compuestos organometálicos de mercurio(II), se pueden obtener a través de las siguientes vías:

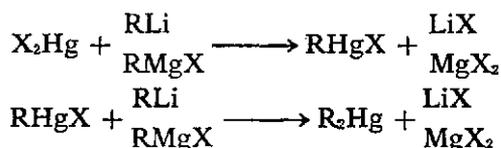
1) Reacción entre mercurio y halogenuros de alquilo según el proceso general



donde preferentemente $X=I$. Es este método el que Frankland describió, en 1853, para la preparación de iodo(metil)mercurio (1) que, sin embargo, tiene actualmente muy escasa aplicación.

2) Por reacción entre sales de mercurio y compuestos organolitados u organomagnesianos





Pfeiffer (2) fue el primero en usar, en 1904, un derivado de Grignard con este fin. Su aplicación actual es bastante amplia, principalmente para preparar organomercuriales del tipo R_2Hg . Su mayor inconveniente se deriva de la poca estabilidad de algunos reactivos de Li o Mg usados, así como de la gran reactividad de éstos frente a la humedad. En ocasiones se han usado derivados organometálicos de otros elementos como Na, Ag, Zn o Al.

3) Reacción entre amalgamas de sodio, litio, potasio o cadmio con derivados halogenados de hidrocarburos



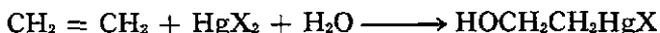
También usados, por primera vez, por Frankland (3) en 1864 permite rendimientos más importantes que el uso de derivados organolitados o magnesianos.

4) A través de reacciones de mercuriación. Se trata, en este caso, de la sustitución por mercurio de uno o varios átomos de hidrógeno en un compuesto orgánico, según



es, probablemente, el más importante método de síntesis de compuestos organomercuriales. Sin embargo, posee como principales inconvenientes el hecho de que se suelen obtener mezclas, no siempre fáciles de separar, y que su aplicación más general es sobre compuestos aromáticos.

5) Por adición de sales mercurícas a compuestos insaturados. Así, pueden adicionarse a olefinas según el proceso



o a compuestos acetilénicos según



6) Método Diazo. Por descomposición, en presencia de Cu, de sales dobles de mercurio y diazonio (4, 5) pueden obtenerse mercuriales del tipo RHgX según,



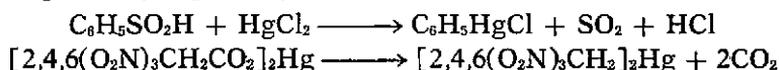
o del tipo R_2Hg según,



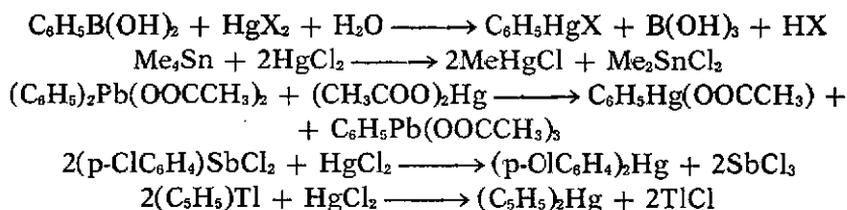
En general, R es un radical orgánico. La ventaja más importante de

este método frente a los anteriores radica en la posibilidad de obtener aril-derivados conteniendo sustituyentes tales como NO₂, COOH, SO₃H o COOCH₃, que no son inertes frente a los derivados organolitiados o magnesianos o frente a una amalgama de sodio, así como que el mercurio queda enlazado al átomo de carbono donde originalmente se encontraba el grupo -NH₂, evitando, de este modo, la formación de mezclas.

7) Por descomposición térmica de sales de ácidos sulfinicos y carboxílicos. Algunos ejemplos típicos son



8) Por uso de organometálicos de Boro, Estaño, Plomo, Antimonio o Talio, así



A través de cualquiera de los métodos reseñados es posible la introducción de átomos de mercurio sobre radicales orgánicos. Es posible, además, convertir los mercuriales del tipo RHgX en los del tipo R₂Hg (proceso de simetrización) o viceversa. En el primer caso se trata de desplazar el equilibrio



hacia la derecha, lo que puede lograrse: a) Si el producto HgX₂ es o puede transformarse en una especie insoluble, como SHg; b) en presencia de ligandos que den lugar con la sal HgX₂ a un complejo muy estable como HgI₄²⁻ o Cl₂Hg(PPh₃)₂ o c) si se provoca la reducción selectiva de la especie HgX₂ a Hg. En el primer caso se suelen usar como reactivos simetrizantes Na₂S o NaOH; en el segundo I⁻, CN⁻, SCN⁻, S₂O₃²⁻, NH₃ o PPh₃, y en el tercero Na, Hg/Na, Sn, Sn/Na, Cu, Zn, Mg, SnO₂Na₂ o N₂H₄.

La transformación inversa a la simetrización se logra con cierta facilidad por simple calentamiento de los reactivos R₂Hg y HgX₂.

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACIÓN DE BIS (O-NITROFENIL)MERCURIO (I)

Se disuelven 6 gr. (43.44 mmols.) de o-nitroanilina en una mezcla de

15 ml. de HCl concentrado y 7.5 ml. de H₂O destilada calentada a 90° C.

Al enfriarse a 25° C se añaden 25 gr. de hielo picado y se introduce la mezcla de reacción en un baño frío. Cuando se alcanza la temperatura de -20° C, y con agitación vigorosa, se adiciona rápidamente una disolución de NaNO₂ (3.65 gr.; 40.35 mmols.) en 7.2 ml. de H₂O destilada. El precipitado que se forma en principio se redisuelve rápidamente y al cabo de uno o dos minutos a la disolución se le añade otra de HgCl₂ (13.6 gr.; 50.09 mmols.) en HCl concentrado (8 ml.). Aparece un precipitado y en seguida todo el líquido se convierte en una masa pastosa de color blanco. Se filtra, se lava con un volumen mínimo de H₂O, etanol y éter etílico y se seca por succión quedando un sólido blanco de o-O₂NC₆H₄N₂Cl·HgCl₂ (14 gr.; 30.63 mmols.) (70 % de rto.).

10 gr. (21.88 mmols.) de esta sal doble se mezclan con 8 gr. (4125.90 mmols.) de polvo de Cu recién preparado (6).

Esta mezcla se enfría en un baño de nieve carbónica/acetona. Con agitación vigorosa se añaden, entonces, 50 ml. de acetona a -20° C y cinco minutos después de acabada la violenta reacción, que tiene lugar, se añade un volumen igual de disolución acuosa de amoníaco al 25 %.

La mezcla de reacción se mantiene en reposo durante 24 horas y se calienta entonces durante una o dos horas a la temperatura de reflujo. La adición de gran cantidad de agua a la mezcla refluida determina la precipitación cuantitativa del mercurial que aparece contaminado con cobre metal y algunas sales de color azulado.

El precipitado, una vez lavado con hexano y secado por succión, se extrae en un soxhlet con acetona hasta que el disolvente pasa incoloro. La disolución roja obtenida se pasa a través de una columna de gel de sílice quedando una disolución amarilla que se concentra a vacío hasta 10 ml. y se le añade hexano precipitando (I) como un sólido cristalino de color crema. Por recristalización de CH₂Cl₂/hexano se obtiene el producto puro con un rendimiento global del 18 % (1.74 gr.; 3.9 mmols.) P.F.=207° C (descrito en la literatura (7), 206-207° C).

SIMETRIZACIÓN DE CLORO(O-NITROFENIL)MERCURIO

A una suspensión de cloro(o-nitrofenil)mercurio (947 mg.; 2.64 mmols.) en acetona (8 ml.) se añade una disolución de NaI (792.9 mg.; 5.29 mmols.) en 7 ml. de acetona apareciendo inmediatamente un precipitado blanco. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante una hora añadiéndose seguidamente exceso de H₂O destilada.

La suspensión así obtenida se filtra y el sólido se lava con una mez-

cla H₂O/acetona (8 ml. de H₂O/12 ml. de acetona) y con éter etílico destilado secándose posteriormente por succión.

El espectro i.r. y el punto de fusión del sólido color crema así obtenido indican que se trata del bis(o-nitrofenil) mercurio(II). (Rto.: 92 %).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Nuestro interés en la síntesis de bis(orto-nitrofenil)mercurio(II) procede del uso de éste como intermedio en la preparación de orto-nitrofenil complejos de elementos de transición (8).

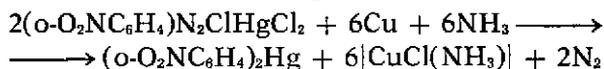
Dos son las comunicaciones existentes en la literatura sobre la preparación de cloro(orto-nitrofenil)mercurio(II):

i) Por mercuriación de nitrobenzono (9), usando acetato de mercurio como agente mercuriante y nitrobenzono como substrato y disolvente. Después de calentar la mezcla a 150° C y de tratarla con NaCl se puede obtener una mezcla de orto- y para (o-nitrofenil)mercurio(II) que es necesario separar por recristalización.

ii) A partir de orto-nitroanilina, usando el método diazo (5).

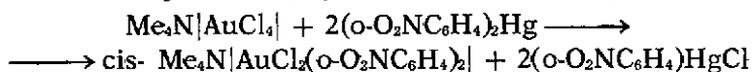
Para la preparación de bis(orto-nitrofenil)mercurio(II) todos los métodos descritos en la bibliografía parten del cloro (orto-nitrofenil)mercurio(II) que se simetriza usando metóxido de sodio (10) o cobre y piridina como disolvente (7).

En esta comunicación se describe la preparación directa de bis(orto-nitrofenil)mercurio(II) a través del proceso



lo que no sólo simplifica el método operativo, sino que aumenta el rendimiento del proceso, ya que, aunque la literatura (5) describe la preparación del cloro(orto-nitrofenil)mercurio(II) con un rendimiento del 41 % y su simetrización (7) con un 92 %, todos los intentos realizados para reproducir la primera etapa han conducido a rendimientos que nunca superan el 10 %.

Por otra parte, cloro(orto-nitrofenil)mercurio(II) es un subproducto en los procesos de transmetalación que se han ensayado previamente en la síntesis de órgano-complejos de Au(III) (8) según,



Dado el bajo rendimiento con que se obtiene bis(orto-nitrofenil)mercurio(II) resulta de interés la simetrización del cloro(orto-nitrofenil)mercurio(II) obtenido como subproducto. Se ha ensayado su simetriza-

ción con NaI, que no se encuentra descrita, obteniéndose el producto simétrico con un rendimiento del 92 %, superior al que se logra por uso del metóxido de sodio (10) e igual que cuando se utiliza Cu/piridina (7). Frente a éste, el método que se propone tiene la ventaja de su simplicidad operativa.

BIBLIOGRAFIA

1. E. FRANKLAND, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 85, 365 (1853).
2. P. PFEIFFER y P. TRUSKIER, *Ber. dt. Chem. Ges.*, 37, 1125 (1904).
3. E. FRANKLAND y B. F. DUPPA, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 130, 104 (1864).
4. A. N. NESMEYANOV, *Ber. dt. Chem. Ges.*, 62, 1010 (1929).
5. A. N. NESMEYANOV, N. F. GLUSHNEV, P. F. EPIFANSKII y A. M. FLEGONTOV, *Ber. dt. Chem. Ges.*, 67, 130 (1934).
6. A. N. NESMEYANOV y L. G. MAKAROVA, *Methods of Elements-organic Chemistry*, North Holland Publishing Co. Amsterdam, vol. 4, 230-5 (1967).
7. F. HEIN y K. WAGLE, *Ber. dt. Chem. Ges.*, 58, 1499 (1925).
8. J. VICENTE, M. T. CHICOTE, A. ARCAS y M. ARTIGAO, *Inorg. Chim. Acta*, 65, L 251 (1982).
9. O. DIMROTH, *Ber. dt. Chem. Ges.*, 35, 2032 (1902).
10. G. SACHS y K. FÜRST, *Mh. Chem.*, 53-54, 550 (1929).

