



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 07 C 43/225

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



FASCICULE DU BREVET A5

11

620 665

21 Numéro de la demande: 2680/77

22 Date de dépôt: 03.03.1977

30 Priorité(s): 08.03.1976 US 664628

24 Brevet délivré le: 15.12.1980

45 Fascicule du brevet
publié le: 15.12.1980

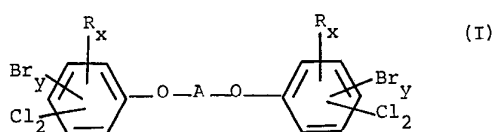
73 Titulaire(s):
Ferro Corporation, Cleveland/OH (US)

72 Inventeur(s):
Henry J. Barda, Bedford Heights/OH (US)

74 Mandataire:
E. Blum & Co., Zürich

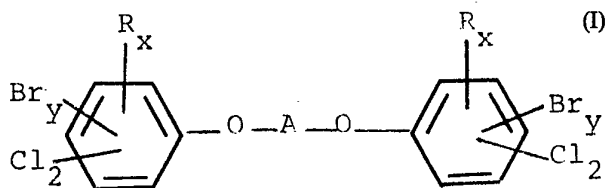
54 Procédé de préparation de bis-phénoxyalcane polybromés.

57 Les bis-phénoxyalcane polybromés de formule I - les symboles sont définis à la revendication 1 - sont obtenus, avec des rendements dépassant 77 % et sans scission des liaisons phénoxy-alkylène, lorsqu'on polybrome un phénoxyalcane correspondant qui peut déjà porter une partie des atomes de Cl et/ou Br du produit désiré, avec un excès de chlorure de brome en présence d'un acide de Lewis et d'un solvant inerte capable de dissoudre tous les participants à la réaction. Le chlorure de brome utilisé est un mélange de Cl₂, de Br₂ et de BrCl en équilibre. La réaction est assimilée à une synthèse selon Friedel et Crafts.



REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de bisphénoxyalcane de formule



dans laquelle A représente un radical alkylène en C₂ ou C₃, R représente un radical alkyle contenant jusqu'à 4 atomes de carbone, x est égal à 0, 1 ou 2, y est égal à 3, 4 ou 5 et z à 0, 1 ou 2, par bromation de bisphénoxyalcane sans coupure des liaisons phénoxy/alkylène, caractérisé en ce que l'on fait réagir un bisphénoxyalcane correspondant éventuellement en partie substitué par du chlore et/ou du brome, avec un excès de chlorure de brome en présence d'un catalyseur consistant en un acide de Lewis, et d'un solvant organique inerte et capable de dissoudre tous les composés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlorure de brome utilisé consiste en brome et chlore dans un rapport molaire de 0,7:1 à 1,3:1.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlorure de brome consiste en brome et chlore dans un rapport molaire de 0,9:1 à 1,1:1.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide de Lewis utilisé comme catalyseur est un halogénure métallique capable de provoquer une réaction de Friedel-Crafts.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide de Lewis utilisé comme catalyseur est choisi parmi les bromures et chlorures de l'aluminium, du fer, de l'antimoine et leurs mélanges.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide de Lewis utilisé comme catalyseur est un halogénure métallique choisi parmi les SbCl₃, SbCl₅, FeCl₃, AlCl₃, TiCl₄, TiBr₄, SnCl₂, SnCl₄, SnBr₄, AlBr₃, BeCl₂, CdCl₂, ZnCl₂, BF₃, BCl₃, BBr₃, GaBr₃, ZrCl₄, BiCl₃, UCl₄ et SeCl₄.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique inerte est un hydrocarbure aliphatique chloré ne contenant pas d'insaturation carbone-carbone.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique inerte est choisi parmi le sulfate de carbone, le nitrométhane, le nitroéthane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le tétrachloréthane, le chlorure de méthylène, le trichloréthane et le dibrométhane.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre -10 et +150°C.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une pression manométrique comprise entre 0 et 14 kg/cm².

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction de sorte à obtenir le produit recherché avec un rendement d'au moins 77%.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par la préparation du bis(pentabromophénoxy)éthane.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlorure de brome est utilisé suivant un excès molaire de 5 à 50% par rapport au bisphénoxyalcane.

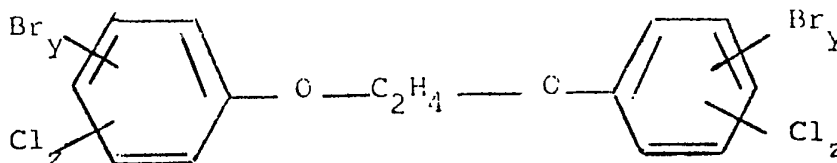
14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique inerte est pratiquement anhydre.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide de Lewis utilisé comme catalyseur est un acide de Lewis relativement fort consistant en un halogénure métallique, en ce que l'on ajoute au solvant, après formation du produit recherché, de l'eau qui désactive le catalyseur, et en ce que l'on recueille le produit recherché par distillation du solvant et de l'eau.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide de Lewis utilisé comme catalyseur est un acide de Lewis relativement faible consistant en un halogénure métallique, et en ce que l'on recueille le produit recherché par distillation du solvant.

17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est présent en proportions de 5 à 25% du poids de bisphénoxyalcane.

18. Procédé selon la revendication 1 pour la préparation d'un produit de formule



dans laquelle y est égal à 3, 4 ou 5 et z est égal à 0, 1 ou 2, avec un rendement d'au moins 77%, caractérisé en ce que l'on fait réagir un bisphénoxyalcane correspondant avec un excès de 5 à 50% en moles d'un chlorure de brome consistant en brome et chlore dans un rapport molaire de 0,7:1 à 1,3:1, en présence d'un catalyseur qui est un acide de Lewis consistant en un halogénure métallique et capable de provoquer une réaction de Friedel-Crafts, et en présence d'un solvant organique chloré inerte et capable de dissoudre tous les susdits composés, ladite réaction étant effectuée à une température de -10 à +150°C et à une pression manométrique comprise entre 0 et 14 kg/cm².

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le chlorure de brome consiste en brome et chlore dans un rapport molaire de 0,9:1 à 1,1:1.

20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le produit obtenu est le bis(pentabromophénoxy)éthane.

21. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le solvant organique inerte est pratiquement anhydre.

22. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'acide de Lewis utilisé comme catalyseur est choisi parmi les bro-

mures et chlorures de l'aluminium, du fer, de l'antimoine, et leurs mélanges.

23. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le catalyseur est présent en proportions de 5 à 25% du poids du bisphénoxyalcane.

La présente invention se rapporte à un procédé pour polybromer les bisphénoxyalcane sans risque de coupure des liaisons phénoxy/alkylène.

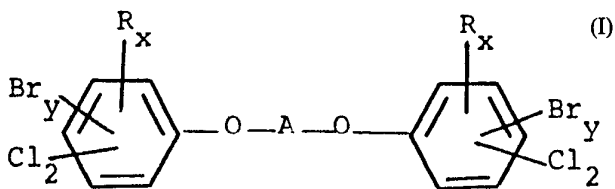
Les oxydes d'aryle et d'alkyle fortement bromés peuvent être utilisés comme agents ignifugeants de matières organiques résineuses polymères. En règle générale, le composé constitue un agent ignifugeant d'autant plus efficace que la bromation du groupe aryle est plus profonde. Jusqu'à maintenant, dans le cas des bisphénoxyalcane, il était difficile d'introduire 3 atomes de brome par groupe phényle et extrêmement difficile, sinon impossible, de bromer complètement le groupe phényle sans couper l'une des liaisons phénoxy/alkylène ou même les deux.

Ainsi par exemple, lorsqu'on utilise le brome élémentaire comme agent bromant, il y a formation en sous-produit du brome d'hydrogène qui attaque le produit bromé. On a également constaté que l'utilisation d'acides de Lewis comme catalyseurs de bromation conduisait à une décomposition du produit. Dans les deux cas, il se produit une coupure de la liaison phénoxy/alkylène. Le bromure d'hydrogène conduit à la formation de phénols et les acides de Lewis favorisent la formation de phénates. Ainsi par exemple, lorsqu'on chauffe de l'anisole pendant 2 h à 100°C avec du chlorure d'aluminium, il y a dégagement de chlorure de méthyle et on obtient $\text{Cl}_2\text{Al OC}_6\text{H}_5$ (G. Beddeley, « J. Chem. Soc. », 1944, 330). Lorsqu'on catalyse la bromation de l'anisole par le chlorure d'aluminium (Bonneaud, « Bull. Soc. Chim. Fr. », 47, 776) ou par l'iode (A.I. Hashem, « J. Appl. Chem. Biotechnol. », 24, 59, 1974) on n'obtient que le pentabromophénol. Ainsi donc, les anisoles ne résistent pas à des conditions de bromation sévères.

Le chimiste cherchant à préparer des oxydes d'aryle et d'alkyle fortement bromés est donc confronté à un dilemme: s'il observe des conditions opératoires conduisant logiquement à une bromation profonde, utilisant par exemple des acides de Lewis forts et travaillant à une température relativement élevée, il y a décomposition du produit et coupure de la liaison phénoxy/alkylène. Si, pour éviter cette attaque, il travaille dans des conditions plus ménagées, par exemple sans catalyseur ou avec un acide de Lewis faible et à température relativement basse, le taux de bromation est faible et insuffisant.

Un procédé permettant de parvenir à des bisphénoxyalcane fortement bromés, avec des rendements relativement élevés, sans décomposition du produit ni coupure de la liaison phénoxy/alkylène, constituerait donc un progrès technique important.

La présente invention concerne précisément un procédé pour la préparation de bisphénoxyalcane polybromés de la formule:



dans laquelle A est un radical alkylène en C_2 ou C_3 , R est un radical alkyle contenant jusqu'à 4 atomes de carbone, x est égal à 0, 1 ou 2, y est égal à 3, 4 ou 5 et z est égal à 0, 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on bromé un bisphénoxyalcane correspondant éventuellement en partie substitué par Cl et/ou Br, à l'aide d'un excès, par rapport à la quantité stœchiométrique, de chlorure de brome en présence d'un catalyseur consistant en un acide de Lewis, et d'un solvant organique inerte capable de dissoudre tous les composés. On notera que, sur les deux groupes phényle de la formule ci-dessus, R, x, y et z peuvent avoir des significations identiques ou différentes.

De préférence, l'acide de Lewis utilisé comme catalyseur est un halogénure métallique capable de provoquer une réaction de Friedel-Crafts, et le solvant organique inerte chimiquement est un hydrocarbure aliphatique chloré. En général, on préfère les solvants qui ne contiennent pas d'insaturation carbone-carbone. L'opération peut être effectuée à une température comprise dans l'intervalle de -10 à $+150^\circ\text{C}$ et à une pression manométrique qui peut aller de 0 à 14 kg/cm^2 . On parvient normalement à des rendements d'au moins 77% et, en fait, les rendements de 90% et plus sont courants. Le produit préféré auquel on parvient conformément à l'invention est le bis(pentabromophénoxy)éthane.

Le procédé de l'invention comprend l'utilisation, comme catalyseurs, des acides de Lewis relativement forts et des acides de Lewis relativement faibles. Lorsqu'on utilise des acides de Lewis relativement forts, on ajoute de l'eau au solvant pour détruire le catalyseur après formation et avant isolement du produit.

On décrira maintenant plus en détail, et à titre d'exemple, les produits de départ et les conditions opératoires du procédé selon l'invention. On ne peut utiliser que les bisphénoxyalcane contenant 2 ou 3 atomes de carbone dans la partie alkylène. On a constaté qu'avec les bisphénoxyalcane dans lesquels le radical alkylène contenait un seul atome de carbone ou plus de 3 atomes de carbone, il y avait toujours coupure à la liaison phénoxy/alkylène. Les bisphénoxyalcane mis en œuvre peuvent porter des substituants alkyle et le chloro tels que représentés par exemple dans la formule I ci-dessus. De même, le produit mis en œuvre peut déjà être bromé en partie, mais naturellement pas au taux auquel on parvient conformément à l'invention.

L'agent bromant est le chlorure de brome, étant entendu qu'on désigne sous ce nom un mélange de chlore et de brome. Le chlorure de brome est probablement un mélange en équilibre de brome, de chlore et de chlorure de brome. De préférence, le chlorure de brome est utilisé en milieu anhydre. Il y a bromation, à l'exclusion pratiquement de toute chloration. La plus grande partie ou la totalité du chlore présent dans l'agent bromant est convertie en HCl qui s'échappe à l'état gazeux. La titulaire pense que l'utilisation du chlorure de brome comme agent bromant contribue dans une très grande mesure à éviter la coupure de la liaison phénoxy/alkylène. Avec ce réactif, on peut opérer dans des conditions plus ménagées, par exemple à température plus basse, qu'avec le brome seul. En fait, on peut opérer à température ambiante. Le chlorure de brome permet également d'utiliser comme catalyseurs des acides de Lewis moins forts, ce qui contribue également à éviter la coupure de la liaison phénoxy/alkylène.

On prépare le chlorure de brome selon des procédés connus. On peut ainsi mélanger le brome et le chlore dans un récipient fermé et séparer le chlorure de brome formé de la phase liquide. Le brome et le chlore peuvent être utilisés dans un rapport molaire d'environ 0,7:1 à 1,3:1 et de préférence d'environ 0,9:1 à 1,1:1. Si l'on dépasse ces rapports, on parvient au résultat recherché, mais il y a formation d'HBr en sous-produit. Or, HBr est plus coûteux qu'HCl, de sorte que le dégagement d'HBr constitue une perte. Si l'on travaille à un rapport brome/chlore nettement inférieur à l'intervalle spécifié, il y a une chloration appréciable du bisphénoxyalcane, empêchant de parvenir au taux de bromation voulu. De préférence, on utilise le brome et le chlore dans un rapport molaire d'environ 1:1. Un excès de chlorure de brome par rapport à la quantité stœchiométrique permet d'écourter la réaction et de parvenir à une conversion complète. En règle générale, on travaille avec un excès d'environ 5 à 50% de chlorure de brome par rapport à la quantité théorique.

On peut utiliser dans l'opération, d'une manière générale, tous les acides de Lewis catalyseurs et par exemple l'iode. Cependant, on préfère les halogénures métalliques capables de provoquer une réaction de Friedel-Crafts. Parmi ces halogénures métalliques, on apprécie tout spécialement les bromures et chlorures de l'aluminium, du fer, de l'antimoine. Mais, on peut utiliser, entre autres, comme halogénures métalliques catalyseurs du type acides de Lewis: SbCl_3 , SbCl_5 , FeCl_5 , FeCl_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , SnCl_2 , SnCl_4 , SnBr_4 , AlBr_3 , BeCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , GaCl_3 , GaBr_3 , ZrCl_4 , BiCl_3 , UCl_4 et SeCl_4 .

On notera que, conformément au « Hack's Chemical Dictionary », 4^e édition 1969, p. 107, le bore est considéré comme un métal. Par ailleurs, tous les métaux indiqués, par exemple le fer, peuvent être ajoutés tels quels, c'est-à-dire sous la forme élémentaire, au mélange de réaction; il y a alors réaction du métal avec le brome ou le chlore du chlorure de brome, et formation du catalyseur recherché. Lorsqu'on travaille de cette manière, il faut évidemment régler la quantité de chlorure de brome en tenant compte de cette réaction.

Le catalyseur est utilisé en quantité efficace, laquelle peut être déterminée facilement par des essais préalables. Il semble qu'il y ait une relation entre la quantité de catalyseur et la quantité de chlorure de brome; lorsqu'on diminue la quantité de catalyseur, il

faut augmenter la quantité de chlorure de brome pour parvenir au même taux de bromation, et inversement. Cependant, en règle générale, on peut utiliser le catalyseur en quantités de 5 à 25% et de préférence de 15 à 20% du poids du bisphénoxyalcane.

On peut utiliser dans le procédé selon l'invention des acides de Lewis relativement faibles ou des acides de Lewis relativement forts. Cependant, on préfère les acides de Lewis relativement faibles ou de force moyenne comme SbCl_3 , SbCl_5 , SnCl_4 et TiCl_4 . Toutefois, on peut utiliser des acides de Lewis relativement forts comme AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 , FeBr_3 et BCl_3 si on détruit cet acide avant d'isoler le produit du mélange de réaction. On peut provoquer cette destruction en ajoutant de l'eau au mélange après bromation, mais avant isolement du produit bromé. L'eau, en effet, désactive le catalyseur. Finalement, on isole le produit bromé par distillation du chlorure de brome, du solvant organique et de l'eau éventuelle. Si l'on ne détruisait pas l'acide de Lewis fort, une partie du produit de réaction serait convertie en substances goudroneuses au cours de la distillation. On peut observer la précaution qui consiste à détruire le catalyseur même lorsqu'on utilise comme catalyseurs des acides de Lewis relativement faibles. Si l'on n'ajoute pas d'eau pour détruire le catalyseur, on peut isoler le produit de réaction par d'autres techniques, par exemple par filtration du mélange de réaction, lavage et séchage du gâteau de filtration.

Le solvant organique doit dissoudre les composants du mélange de réaction et il doit être inerte chimiquement vis-à-vis de ces composants. Les solvants organiques exempts d'insaturation carbone-carbone se sont révélés appropriés, spécialement les hydrocarbures aliphatiques chlorés et saturés. En premier lieu, l'absence d'insaturation carbone-carbone du solvant se justifie par le risque d'halogénéation. Toutefois, il n'est pas indispensable que le solvant soit chloré. Parmi les solvants particuliers qu'on peut utiliser, on citera le sulfure de carbone, le nitrométhane, le nitroéthane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le tétrachloréthane, le chlorure de méthylène, le trichloréthane, le dibrométhane et les solvants analogues. De préférence, le solvant est pratiquement anhydre. En effet, l'eau détruit apparemment le catalyseur, d'où une réaction plus lente. On notera que dans tout le présent exposé, l'expression solvant s'applique également, le cas échéant, à l'un des réactifs répondant aux conditions exigées du solvant et expo-

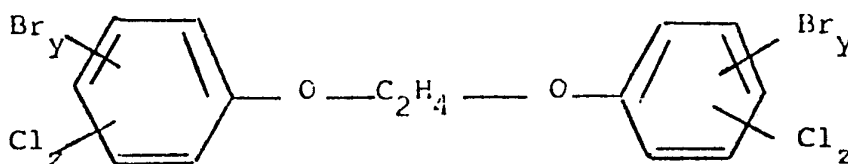
sées ci-dessus. Ainsi, par exemple, un excès de chlorure de brome peut servir de solvant.

Dans une mise en œuvre du procédé selon l'invention, on introduit d'abord le solvant dans un récipient de réaction puis, dans un ordre quelconque, le bisphénoxyéthane et l'acide de Lewis catalyseur, et finalement le chlorure de brome. L'agent bromant peut être formé *in situ* ou juste avant l'introduction dans le récipient de réaction par mélange à débits contrôlés de courants de brome gazeux et de chlore gazeux. Toutefois, on préfère utiliser du chlorure de brome formé au préalable qui conduit plus rapidement à l'équilibre et réduit les risques de réactions secondaires. La vitesse d'addition du chlorure de brome ne constitue pas un facteur critique pour autant que ce réactif soit présent en excès, au moins à la fin de la réaction, permettant de parvenir à une bromation aussi complète que possible. Ainsi, par exemple, on peut ajouter au bisphénoxyalcane un excès de chlorure de brome en une durée d'environ 30 mn à 4 h.

Les conditions opératoires observées pour la réaction en phase liquide ne constituent pas non plus des facteurs critiques, à l'exception de la pression qui ne doit pas être inférieure à la pression atmosphérique; une pression inférieure à la pression atmosphérique nuit aux résultats recherchés. Par contre, on peut opérer à une pression allant du voisinage de la pression atmosphérique jusqu'à, en principe, la limite de résistance de l'appareillage et, en pratique, environ 14 kg/cm². On opère de préférence à des pressions manométriques de 3,5 à 7 kg/cm². Si le récipient de réaction est fermé, la pression augmente d'elle-même. Si on le désire, on peut détendre légèrement de temps à autre sans nuire à la réaction de bromation. Aux fortes pressions, l'excès de chlorure de brome nécessaire diminue.

De même, quoique la température ne constitue pas un facteur critique puisqu'on peut opérer entre -10 et +150°C, on opère de préférence entre le voisinage de la température ambiante et 50°C. La réaction est complète en une durée qui peut aller d'environ 2 h jusqu'à 20 h selon les conditions opératoires et les réactifs utilisés. On parvient à des rendements d'au moins 77% et on atteint fréquemment des rendements de 93 à 98%.

Les composés obtenus par le procédé selon l'invention répondent à la formule I donnée en introduction. Une classe de composés particulièrement appréciés consiste en ceux qui répondent à la formule



dans laquelle y est égal à 3, 4 ou 5, z est égal à 0, 1 ou 2, x, y et z pouvant avoir des significations identiques ou différentes sur les deux noyaux. Le composé préféré est le bis(pentabromophénoxy)-éthane.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de pour-cent s'entendent en poids, sauf mention contraire.

Exemple 1:

Lorsqu'on traite le 1,2-diphénoxyéthane par le brome à 90°C en présence de fer servant de catalyseur et d'un solvant organique, on obtient le pentabromophénol avec un rendement de 90%. Lorsqu'on traite le diphénoxyéthane par le brome dans des conditions ménagées, à savoir à température ambiante avec du trichlorure d'antimoine comme catalyseur, on obtient du 1,2-bis(dibromophénoxy)éthane. Ainsi donc, dans cette deuxième réaction, il se produit une certaine bromation sans coupure du chaînon phénoxy/alkylène, mais le taux de bromation est relativement faible puis-

qu'on n'a fixé que deux atomes de brome par groupe phényle. Si, dans cette deuxième réaction, on porte la température à 90°C, on obtient un mélange complexe d'un certain nombre de produits dont, effectivement, une certaine proportion de 1,2-bis(tribromophénoxy)éthane.

Par contre, lorsqu'on traite le diphénoxyéthane conformément à l'invention, c'est-à-dire à température ambiante, en présence de trichlorure d'antimoine ou de trichlorure d'aluminium et d'un solvant organique saturé par un excès de chlorure de brome à proportions équimoléculaires de Br et de Cl, on obtient le 1,2-bis-(pentabromophénoxy)éthane avec un rendement de 93%.

Exemple 2:

Dans cet exemple, on décrit en détail un mode de réalisation du procédé selon l'invention.

Pour la préparation du chlorure de brome, on introduit 106,5 g de tétrachloréthane, solvant, dans un ballon de 200 ml qu'on refroidit entre 0 et 5°C environ sous agitation. On ajoute ensuite

53,2 g de brome puis, à l'aide d'un barboteur, 31,2 g de chlore au débit de 11 g/h. Dans un autre ballon, on introduit 127,5 g de tétrachloréthane et 8,6 g de 1,2-diphénoxyéthane qu'on dissout sous agitation. On élimine une petite quantité d'insolubles par filtration. On ajoute ensuite 1,2 g de trichlorure d'antimoine, acide de Lewis catalyseur.

On introduit le filtrat et le catalyseur dans un récipient de réaction dans lequel on ajoute ensuite 167,6 g de la solution de chlorure de brome préparée ci-dessus, à débit régulier, en 3 h environ, en maintenant à une température d'environ 18 à 30°C. On poursuit l'agitation pendant encore 3 h à température ambiante.

Deux facteurs gouvernent le débit d'introduction du chlorure de brome: l'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction et les pertes minimales d'agent bromant avec l'HCl qui s'échappe. La bromation doit consister en une substitution électrophile du bisphénoxyalcane sans coupure de la liaison phénoxy/alkylène. Le chlorure de brome permet d'effectuer la réaction dans des conditions relativement ménagées (à température ambiante et au-dessous) en présence d'un catalyseur consistant en un acide de Lewis faible tel que le trichlorure d'antimoine ou un pentahalogénure d'antimoine qui n'attaque pas le produit dans le tétrachloréthane bouillant (147°C). D'autre part, le chlorure de brome constitue une solution économique par rapport à l'utilisation du brome seul. Le procédé selon l'invention évite l'oxydation du bromure d'hydrogène obtenu en sous-produit dans les procédés antérieurs de bromation en brome élémentaire qu'on recycle dans une nouvelle opération de bromation.

Après la réaction donnant le produit polybromé recherché, on chauffe le mélange de réaction à une température suffisante pour distiller l'excès de chlorure de brome avec une certaine proportion du solvant dans un piège de type classique contenant le même solvant. Au cours de la distillation, la température de tête de colonne augmente peu à peu jusqu'à la température d'ébullition du solvant qui est d'environ 147°C. On arrête la distillation lorsqu'on a recueilli au total 60 ml dans le piège. A ce stade, il n'y a plus ni brome ni chlore dans le récipient de réaction. L'absence de vapeurs rouges dans le récipient de réaction ou la colonne peut être prise comme indice de fin de distillation. On refroidit alors le mélange de réaction à température ambiante, on filtre, on lave le gâteau de filtration par 128 g de tétrachloréthane et on filtre à nouveau. Au cours de cette opération, le solvant doit être protégé d'un contact avec l'humidité, car il contient toujours du catalyseur actif.

Le résidu de ces opérations de filtration est séché à l'étuve à 100°C environ. Le produit sec est le produit recherché. Les rendements vont d'environ 92 à 94% et plus. Le produit blanchâtre fond à 312-316°C.

Dans l'opération décrite dans cet exemple, on peut remplacer le catalyseur, le solvant et les autres réactifs utilisés par l'un quelconque des autres composants correspondants décrits précédemment.

Exemple 3:

On prépare une solution à partir de 65 ml de 1,1-tétrachloréthane, 8,6 g (0,04 mol) de diphénoxyéthane et 0,25 ml de pentachlorure d'antimoine. On refroidit la solution au bain de glace et

on ajoute en 30 mn une solution contenant 53 g de 1,1,2,2-tétrachloréthane, 26,9 g (0,34 atome-gramme) de brome et 13,4 g (0,38 atome-gramme) de chlore. On agite au bain de glace pendant 40 mn puis à température ambiante pendant 2½ h. On recueille 29,4 g d'une substance solide fondant à 212-218°C et contenant 72,4% de brome.

Exemple 4:

On prépare une solution en ajoutant 432 g (5,4 atomes-grammes) de brome, 211 g (5,9 atomes-grammes) de chlore et 22 ml de pentachlorure d'antimoine à 540 ml de 1,1,2,2-tétrachloréthane. On prépare par ailleurs une solution de 77,4 g (0,36 mol) de 1,2-diphénoxyéthane dans 260 ml de 1,1,2,2-tétrachloréthane. On refroidit la solution des halogènes au bain de glace et on ajoute la solution du diphénoxyéthane en 37 mn. On agite encore 15 mn au bain de glace puis 2 h au voisinage de la température ambiante et on abandonne une nuit. On filtre le précipité qui s'est formé, on le lave jusqu'à élimination des halogènes d'abord avec du 1,1,2,2-tétrachloréthane puis avec du méthanol, et on le sèche. On obtient 3456,7 g d'un produit fondant à 316-319°C (rendement: 95,3%, calculé sur le décabromodiphénoxyéthane).

Exemple 5:

Dans cet exemple, on utilise 4,3 g (0,02 mol) de diphénoxyéthane, 21,7 ml de tétrachloréthane, 0,6 g de chlorure d'aluminium et 0,30 mol de chlorure de brome dans 30 ml de tétrachloréthane.

On ajoute la solution de chlorure de brome, en 1 h 38 mn, au diphénoxyéthane refroidi à la glace. On chauffe le mélange pendant 1 h à 40°C, on ajoute 10 ml d'eau et on agite à température ambiante pendant 30 mn. On distille l'excès de chlorure de brome. On entraîne le solvant à la vapeur d'eau; on obtient finalement une dispersion du produit de réaction dans l'eau. On ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à une concentration 5N d'acide chlorhydrique dans l'eau et on porte la dispersion au reflux pendant 1 h; on filtre et on lave à l'eau. On obtient 19,3 g d'une substance solide fondant à 308-313°C (rendement: 96% calculé sur le décabromodiphénoxyéthane).

Exemple 6:

On prépare une solution contenant 178,5 g de 1,1,2,2-tétrachloréthane, 9,69 g (0,04 mol) de 1,2-bis-(o-tolyloxy)éthane et 1,82 g (0,008 mol) de trichlorure d'antimoine. On refroidit au bain d'eau et on ajoute en 2 h une solution contenant 77,5 g de 1,1,2,2-tétrachloréthane, 38,4 g de brome (0,48 atome-gramme) et 17,3 g de chlore (0,49 atome-gramme). On agite pendant 2 h à température ambiante. On distille l'excès de chlorure de brome, on refroidit et on filtre. On obtient 24,3 g d'une substance solide fondant à 218-246°C. Cette substance contient 78,8% de brome; le rendement, par rapport au 1,2-bis(tétabromo-o-tolyloxy)éthane, s'élève à 69,6%.

Il est clair que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'exemples, et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications sans pour autant sortir de son cadre.