



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.IX.1964 (P 105 801)

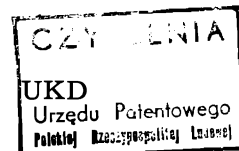
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 11.IV.1967

Kl. 12 o, 23/01

MKP C 07 c

149/30



Twórca wynalazku: Zvi Enrico Jolles

Właściciel patentu: Berk Limited, Londyn (Wielka Brytania)

**Sposób wytwarzania siarczku heksabromo-, tetrabromo-,
tetrabromodwuchloro — lub dwubromodwuchlorodwufenylowego**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania chlorowcowanych siarczków dwufenylowych o właściwościach ognioodpornych.

Nowymi związkami wytworzonymi sposobem według wynalazku są: siarczek tetrabromodwufenylowy, siarczek heksabromodwufenylowy, siarczek tetrabromodwuchlorodwufenylowy i dwubromodwuchlorodwufenylowy, przy czym korzystnie lecz nie konieczne związki te są symetryczne, posiadając w dwóch pierścieniach benzenowych takie same ilości podstawników chlorowcowanych.

Symetryczną postać tych związków oraz siarczku dwubromodwuchlorodwufenylowego, przedstawia wzór ogólny, podany na rysunku, w którym x oznacza 0 lub 1, a n oznacza 2 lub 3, wówczas gdy x oznacza 0, albo oznacza 1 lub 2 kiedy x oznacza 1.

Korzystnymi ze względu na łatwość ich wytwarzania związkami o powyższym wzorze ogólnym są związki, których chlorowce znajdują się w pozycjach orto i (albo) para pierścienia fenyłowego w stosunku do atomu siarki, czyli w pozycjach 2,2', 4,4' w przypadku cztero-podstawionego siarczku dwufenylowego i w pozycjach 2,2', 4,4', 6,6', w przypadku związku sześć-podstawionego.

Nowe bromowane siarczki dwufenylowe wytwarza się przez bromowanie siarczku dwufenylowego w celu wprowadzenia 4 lub 6 atomów bromu,

2

do pierścieni. Bromowanie prowadzi się korzystnie w rozpuszczalniku obojętnym, na przykład w czterochlorku węgla, w obecności katalizatora bromowania pierścienia, takiego jak sproszkowane żelazo, niewielkim nadmiarem molowym bromu, w podwyższonej temperaturze. Te bromowane związki wytwarza się również drogą chloro-bromowania, za pomocą niewielkiego nadmiaru molowego bromu, w obecności chloru w ilości wystarczającej do utleniania utworzonego bromowodoru do bromu, przy czym mieszanina reakcyjna zawiera zawsze więcej bromu niż chloru. Chloro-bromowanie prowadzi się w temperaturze 10°—160°C bez stosowania katalizatora.

Wyżej wspomniane nowe bromochlorowane siarczki dwufenylowe wytwarza się również w sposób podobny do bromowania pierścieni z tym, że stosuje się oczywiście mieszaninę bromu z chlorem wraz z katalizatorem chlorowcowania, takim jak sproszkowane żelazo.

Poniższe przykłady służą wyłącznie do pełniejszego objaśnienia wynalazku.

Przykład I. Reakcję prowadzono w reaktorze 1-litrowym zaopatrzonym w płaszcz grzejny i wyposażonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zamkniętą u góry rurką, prowadzącą do zbiornika kwasu bromowodorowego, termometr i lejek, który zawierał początkowo 300 g (1,87 mola) bromu. Do reaktora wprowadzono 5 ml bromu i 1,5 g sproszkowanego żelaza, po 5 minutach

3 dodano 225 ml czterochlorku węgla, a następnie 83,8 g (0,45 mola) siarczku dwufenylowego.

Uruchomiono mieszadło i pozostałą część bromu wprowadzono powoli z lejka w ciągu 65 minut, po czym ogrzewano mieszaninę do temperatury 45°C i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, po upływie których przestał wydzielać się kwas bromowodorowy. Następnie wypłukano mieszaninę dwiema porcjami rozcieńczonego kwasu solnego (w stosunku 1:1) i odpędzono czterochlorek węgla. Otrzymane 234 g surowego czarnego lepkiego oleju rozpuszczono w około 100 ml eteru, dodano węgiel drzewny i odsączono. Po odparowaniu uzyskano olej, z którego natychmiast wykryształizowało 203 g (89,7%) jasnożółtego krystalicznego, stałego siarczku tetrabromodwufenylowego o temperaturze topnienia 71°—73°C.

Dla $C_{12}H_6SBr_4$ wyliczono: Br — 7,97 milirównoważników/g (63,8%)
znaleziono: Br — 7,94 milirównoważników/g (63,5%)

Przykład II. Zastosowano reaktor podobny do stosowanego w przykładzie I, lecz o pojemności 700 ml. Lejek zawierał początkowo 198 g (1,24 mola) bromu, z czego 10 ml wraz z 1 g sproszkowanego żelaza wprowadzono do reaktora. Po 5 minutach dodano 100 ml czterochlorku węgla i 37,2 g (0,2 mola) siarczku dwufenylowego oraz uruchomiono mieszadło. Pozostałą część bromu dodawano z lejka w ciągu 135 minut, po czym rozpoczęto ogrzewanie. Otrzymaną mieszaninę mieszano i ogrzewano w temperaturze 50°C, a po upływie 1 godziny, gdy mieszanina zestaliła się, dodano dalsze 125 ml czterochlorku węgla.

Po 40 minutach przestał wydzielać się kwas bromowodorowy, po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej odsączono stałą substancję i przemyto 2×100 ml rozcieńczonego kwasu solnego (w stosunku 1:1), a następnie wodą aż do uwolnienia produktu od kwasu. Po wysuszeniu w temperaturze 75°C, otrzymano 83 g siarczku heksabromodwufenylowego (63%), o temperaturze topnienia 176°—182°C. Po odparowaniu przesączu z czterochlorku węgla, przemyciu osadu eterem i wysuszeniu w temperaturze 75°C, otrzymano 5,5 g stałego produktu.

Dla $C_{12}H_6SBr_6$ wyliczono: Br — 9,09 milirównoważników/g (72,7%)
znaleziono: Br — 8,88 milirównoważników/g (71,04%)

Przykład III. Do 93 g (0,5 mola) siarczku dwufenylowego rozpuszczonego w 400 g czterochlorku węgla dodano 1,5 g sproszkowanego żelaza. Mieszając szybko, dodawano w ciągu 80 minut równocześnie 160 g bromu i 70 g chloru, a następnie dalsze 71 g chloru. Po zakończeniu reakcji zmieszano całość w temperaturze pokojowej z 71 g 20% roztworu wodorosiarczyny sodowego, zdekantowano warstwę wodną, warstwę organiczną przemyto najpierw 110 g 20% wagiowo roztworu węglanu sodowego, a następnie wodą do uzyskania obojętnej reakcji na papierek lakmusowy. Po wysuszeniu produktu, odsączeniu i usunięciu rozpuszczalnika, otrzymano 244 g siarczku tetrabromodwuchlorodwufenylowego, co odpowiada wydajności 81% w stosunku do ilości wyjściowego siarczku dwufenylowego.

Dla $C_{12}H_4SBr_4Cl_2$

wyliczono: Br — 53%; Cl — 11,8%

znaleziono: Br — 52,4%; Cl — 12,4%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarczku heksabromo-, tetrabromo-, tetrabromodwuchloro- lub dwubromodwuchlorodwufenylowego, **znamienny tym**, że siarczek dwufenylowy poddaje się bromowaniu, ewentualnie z jednoczesnym chlorowaniem za pomocą bromu lub mieszaniny chloru i bromu, ewentualnie w obecności katalizatora takiego jak sproszkowane żelazo, w celu wprowadzenia odpowiednio 4 lub 6 atomów chlorowca do pierścieni, przy czym w przypadku jednoczesnego bromowania i chlorowania, dwa z wprowadzonych atomów chlorowcowych stanowią chlor.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania siarczku tetrabromo- lub heksabromodwufenylowego bromowanie prowadzi się przy użyciu niewielkiego nadmiaru bromu, w obecności chloru w ilości wystarczającej do utlenienia utworzonego bromowodoru do bromu, przy czym mieszanina reakcyjna zawiera znacznie więcej bromu niż chloru.

