

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 12262**

(54) Procédé d'isomérisation des ortho- et para-bromophénols ou de leurs éthers en metabromophénols et éthers correspondants.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 43/225, 39/27, 41/18.

(22) Date de dépôt ..... 3 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 4-12-1981.

(71) Déposant : PCUK, PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, résidant en France.

(72) Invention de : Marie-Paule Jouannetaud, Jean-Pierre Gesson et Jean-Claude Jacquesy.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Edouard Grimaud, PCUK, Produits chimiques Ugine Kuhlmann,  
Tour Manhattan Cedex 21, 92087 Paris La Défense 2.

La présente invention concerne un procédé d'isomérisation des ortho- et para-bromophénols et de leurs éthers en metabromophénols et éthers correspondants, au sein d'un milieu superacide liquide.

5 Il est bien connu que l'halogénéation des phénols et de leurs éthers se fait essentiellement sur les positions ortho- et para- par rapport au groupement phénol ou éther de phénol. La substitution en méta- par un halogène est considérée comme difficile, et l'on doit le plus souvent  
10 faire appel à des méthodes indirectes, impliquant plusieurs étapes de réaction, et donc coûteuses. Pourtant les metabromophénols et leurs éthers sont des produits intéressants pour l'industrie chimique, pouvant servir notamment d'intermédiaires dans la fabrication de bactéricides et d'insecti-  
15 cides, dans la préparation de résines par condensation avec le formaldéhyde pour le traitement antifroisse des textiles, dans la préparation de lubrifiants, fluides hydrauliques, etc.

Récemment, il a été montré par J. C. JACQUESY,  
20 M. P. JOUANNETAUD et S. MAKANI (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1980, 110-111) que la bromation en milieu superacide (HF-SbF<sub>5</sub>), à basse température (- 45°C) de para-crésols, de 2,4- ou 3,4-xylénols, et de leurs éthers conduit avec de  
bons rendements aux dérivés bromés en méta de la fonction  
25 phénol ou éther. Dans les conditions utilisées par ces auteurs, le phénol ordinaire, l'ortho- et le méta-crésols, donnent essentiellement les dérivés para-bromés. L'article cité précise aussi que la formation des dérivés metabromés, dans le cas des para-crésols et des xylénols ou de  
30 leurs éthers, ne résulte pas d'une isomérisation de composés ortho- ou para-bromés, puisque, par exemple, le bromo-2-méthyl-4-phénol ou le bromo-4-diméthyl-2,6-phénol ou leurs éthers sont récupérés inchangés lorsqu'on les traite avec un super-acide HF-SbF<sub>5</sub> à - 45°C.

D'une façon tout-à-fait inattendue, la demande-  
resse a maintenant découvert que si l'on traite, à des tem-  
pératures voisines de la température ambiante, les dérivés  
ortho- ou para-bromés de phénols ou d'éthers de phénols par  
5 un superacide liquide, ces dérivés s'isomérisent, souvent  
avec d'excellents rendements, en dérivés méta-bromés.

Par superacides liquides on entend des comple-  
xes liquides au voisinage de la température ambiante, tels  
que par exemple "l'acide magique"  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ , l'acide fluo-  
10 roantimonique  $\text{HF-SbF}_5$  ou le complexe de l'acide trifluoro-  
méthanesulfonique avec le pentafluorure d'antimoine,  
 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-SbF}_5$ . Ces superacides ont des acidités, estimées  
sur l'échelle logarithmique de Hammett, qui atteignent  
environ - 25, alors que pour l'acide sulfurique à 100 %  
15 l'acidité n'est que de - 11 et que pour l'acide fluorhydri-  
que à 100 % l'acidité n'est que de - 10. Les acidités des  
superacides liquides sont donc jusqu'à  $10^{14}$  fois plus éle-  
vées que les acidités des acides forts minéraux habituels.

L'isomérisation des dérivés ortho- ou para-bromés  
20 des phénols ou de leurs éthers par ces superacides liquides  
se fait très simplement par mise en contact du dérivé bromé  
avec une quantité suffisante de superacide pour assurer un  
milieu homogène. La durée de réaction peut varier d'une heure  
environ à plusieurs jours. Avec certains éthers de phénols,  
25 l'isomérisation en méta- s'accompagne d'un clivage partiel  
de la fonction éther, avec formation du phénol correspon-  
dant.

La réaction semble spécifique des dérivés bromés,  
car, dans les mêmes conditions, les dérivés chlorés corres-  
30 pondants ne subissent aucune isomérisation. On observe seu-  
lement parfois l'élimination de l'atome de chlore, surtout  
à température élevée.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent  
divers aspects de mise en oeuvre de l'invention.

EXEMPLE 1

Dans un récipient en poly(tétrafluoréthylène) on met en contact pendant 55 heures à température ambiante 2,9 millimoles de parabromo-anisole et 15 cm<sup>3</sup> de superacide HF-SbF<sub>5</sub> 1,7 M. L'analyse chromatographique des produits de la réaction montre qu'il s'est formé avec un rendement de 65 % un mélange de metabromo-phénol (25 %) et de metabromo-anisole (40 %).

EXEMPLE 2

10 On opère comme dans l'exemple 1, mais en utilisant 2,9 millimoles de parabromo-phénol. La réaction est presque terminée au bout de 24 heures. Après 48 heures de réaction à température ambiante, il s'est formé 90 % de metabromo-phénol.

15 EXEMPLE 3

On opère comme dans l'exemple 1, mais en utilisant 2,9 millimoles de méthyl-3-bromo-4-phénol. Après 48 heures de réaction à la température ambiante, il s'est formé 80 % de méthyl-3-bromo-5-phénol.

20 EXEMPLE 4

On opère comme dans l'exemple 1, mais en utilisant 2,9 millimoles d'ortho-bromo-phénol et en limitant à 8 heures le temps de réaction à la température ambiante. L'analyse du milieu réactionnel montre qu'il reste 13 % d'ortho-bromo-phénol non transformé et qu'il s'est formé 4 % de parabromophénol et 28 % de metabromophénol.

EXEMPLE 5

On laisse en contact pendant 24 heures à la température ambiante un mélange de 2,9 millimoles de parabromo-phénol et de 15 g d'acide fluorhydrique préalablement saturé en BF<sub>3</sub> à - 40°C. L'analyse montre qu'il reste 22 % de parabromo-phénol non transformé, et qu'il s'est formé :

- 3 à 4 % de métabromophénol
- 50 % de phénol
- 24 % de phénol dibromé

EXEMPLE 6

5 On opère comme dans l'exemple 1, mais en utilisant 2,9 millimoles d'ortho-bromoanisole. Après 60 heures de réaction à température ambiante, on obtient 27 % de méta-bromoanisole et 37 % de métabromophénol.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé d'isomérisation des ortho- et para-bromo-phénols ou de leurs éthers en dérivés méta-bromés correspondants, caractérisé en ce que l'on met en contact le dé-  
5 rivé ortho- ou para-bromé avec un milieu superacide liquide, à une température voisine de la température ambiante.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu superacide liquide est constitué par l'acide fluoro-antimonique  $\text{HF-SbF}_5$ .
- 10 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu superacide liquide est constitué par le complexe  $\text{HF-BF}_3$ .
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la durée de réaction est comprise  
15 entre environ 1 heure et 72 heures.