

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 11616

(54) Procédé de préparation de phénates substitués par des groupes halogénés ou des phénols correspondants.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 39/24, 37/02.

(22) Date de dépôt..... 29 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 30-12-1983.

(71) Déposant : Société dite : RHONE-POULENC AGROCHIMIE. — FR.

(72) Invention de : Serge Veracini.

(73) Titulaire :

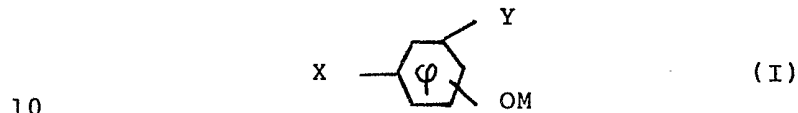
(74) Mandataire : Charles Brachotte, Rhône-Poulenc Agrochimie-PID,
BP 9163, 69263 Lyon Cedex 09.

- 1 -

PROCEDE DE PREPARATION DE PHENATES SUBSTITUES PAR DES GROUPES HALOGENES OU DES PHENOLS CORRESPONDANTS.

La présente invention concerne un procédé de préparation de phénates substitués par des groupes halogénés ou des phénols correspondants.

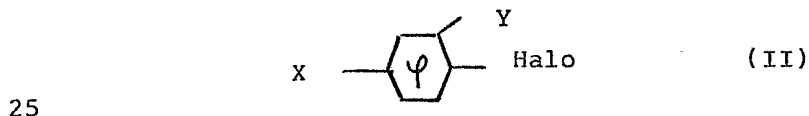
Plus précisément, l'invention concerne la préparation de phénols (ou phénates) de formule :



dans laquelle :

- X est un atome d'halogène ou un groupe CF_3 , X étant un atome d'halogène lorsque Y est CF_3 ,
- 15 - Y est l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe CF_3 ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- M est l'atome d'hydrogène ou un atome de métal alcalin ou alcalino terreux.

20 Dans la demande de brevet européen 19 388, on a décrit un procédé de préparation de tels phénates/phénols à partir d'un composé de formule :



dans laquelle X et Y ont les significations données ci-avant et halo est un atome d'halogène, ledit procédé consistant à faire réagir ce composé de formule (II) avec un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino terreux dans un système de solvants binaire comprenant :

- un solvant polaire aprotique ayant une constante diélectrique de 30 à 70 environ ;
- un solvant hydroxylé non nucléophile.

35 Un but de l'invention est de fournir un procédé de préparation de phénates de formule (I) plus simple que le procédé connu, notamment en ce qui concerne le

système solvant.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de préparation de phénates qui ne soit pas trop long à mettre en oeuvre.

- 5 Un autre but de l'invention est de fournir un procédé donnant de bons rendements en composés de formule (I).

Il a maintenant été trouvé que ces buts pouvaient être atteints grâce au procédé de l'invention.

- 10 Ce procédé est un procédé de préparation de composés de formule (I), caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule (II) avec une base de type hydroxyde de métal alcalino-terreux ou, de préférence, alcalin en présence d'un solvant polaire aprotique,
15 cet hydroxyde ayant une granulométrie inférieure à 4 mm, de préférence inférieure à 1,5 mm et plus spécialement inférieure à 0,5 mm.

La granulométrie est déterminée par passage à travers un tamis.

- 20 Le procédé de l'invention est généralement mis en oeuvre entre 50 et 120°C, de préférence entre 60 et 90°C.

- Comme solvant polaire aprotique, on utilise en pratique les solvants ayant une constante diélectrique
25 comprise entre 30 et 70. Comme solvant polaire aprotique utilisable, on peut citer l'hexaméthylphosphotriamide, le diméthylacétamide, et de préférence le diméthylsulfoxyde, l'hexaméthylphosphotriamide et la N-méthylpyrrolidone.

- 30 Comme hydroxydes utilisables, on peut citer les hydroxydes de calcium et de magnésium, mais on préfère les hydroxydes de sodium et potassium. Le rapport de la quantité d'hydroxyde mise en oeuvre par rapport au composé de formule (II) est généralement comprise entre
35 1 et 4, de préférence entre 2 et 3.

Le procédé selon l'invention peut aussi être mis en oeuvre en présence de catalyseur, en quantité

- 3 -

comprise par exemple entre 1 et 20 % (pourcentage molaire par rapport à l'hydroxyde engagé). Comme catalyseur, on peut citer les sels d'ammonium quaternaires, notamment ceux comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, ainsi que les éther-couronnes et les trispolyoxyalkylamines, tels que décrits dans le brevet européen n° 21 927.

Le phénate obtenu peut être isolé sous forme phénate ou phénol ou aussi couplé directement avec un composé halogéné de manière à obtenir des composés diphenyléthers ou des dérivés d'acides phénoxybenzoïques. Ces composés sont utilisables dans le domaine des herbicides.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en oeuvre.

Dans ces exemples, les rendements indiqués sont des rendements en produit final par rapport au réactif initialement mis en oeuvre.

Exemple 1 :

Dans 28 ml de diméthylsulfoxyde, on fait réagir pendant 7 h à 80°C un mélange de 30 millimoles de dichloro-3,4 trifluorométhylbenzène et de 70 millimoles de Na OH en poudre, préparée à partir de soude en pastilles, de titre pondéral égal à 98,5 %, broyée dans un broyeur mécanique et tamisée de manière à obtenir une granulométrie comprise entre 50 et 300 microns. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur tournant à une vitesse de 400 tours/minute et maintenu sous atmosphère inerte d'argon.

En fin de réaction, la masse réactionnelle est neutralisée à basse température (entre 0 et 10°C) par addition d'une solution aqueuse d'un acide comme HCl ou H₂SO₄, puis lavée avec de l'acétate d'éthyle.

On obtient ainsi du chlorotrifluorométhylphénol avec un taux de transformation de 45 % et un rendement de 95 % (répartition isomérique 87/13 des isomères

- 4 -

chloro-2 trifluorométhyl-4 phénol et chloro-2 trifluorométhyl-5 phénol).

Exemple 2 :

On reproduit l'exemple 1, mais on chauffe 7,5 h à 83°C. Le taux de transformation est de 62 % et le rendement en chloro trifluorométhylphénol est de 87 %.

Exemple 3 :

Dans 28 ml de diméthylsulfoxyde, on fait réagir pendant 8 h à 85°C un mélange de 30 millimoles de dichloro-3,4 trifluorométhyl benzène et de 70 millimoles de KOH (contenant 15 % d'eau) broyée dans un broyeur mécanique de manière à obtenir une granulométrie de KOH comprise entre 5 et 1500 microns. Le mélange réactionnel est agité en atmosphère inerte avec un agitateur tournant à 450 tours/minute.

En fin de réaction, on traite le milieu réactionnel comme à l'exemple 1.

On obtient les chlorotrifluorométhyl phénols avec un taux de transformation de 80 % et un rendement de 85 %.

Exemple 4 :

Dans 28 ml de diméthylsulfoxyde, on fait réagir pendant 23 h à 65°C un mélange de 28 millimoles de dichloro-3,4 trifluorométhylbenzène et de 64 millimoles de KOH en poudre, préparée à partir de potasse en pastilles, de titre pondéral égal à 85 %, broyée au mortier de manière à obtenir une granulométrie inférieure à 1 mm. On opère également en présence de 6 millimoles de tris (dioxo-3,6 octyl) amine à titre de catalyseur. La vitesse d'agitation est de l'ordre de 500 tours/minute.

On obtient les chlorotrifluorométhyl phénols avec un taux de transformation de 63 % et un rendement de 67 %.

Exemple 5 :

Dans 28 ml de diméthylsulfoxyde, on fait réagir pendant 23 h à 65°C, un mélange de 28 millimoles de

- 5 -

dichloro-3,4 trifluorométhylbenzène et de 64 millimoles de KOH en poudre identique à celle utilisée pour l'exemple 4. On opère également en présence de 6,5 millimoles de bromure de tétraoctylammonium à titre de catalyseur.

5 La vitesse d'agitation est de l'ordre de 500 tours/minute.

On obtient les chlorotrifluorométhyl phénols avec un taux de transformation de 53 % et un rendement de 67 %.

10 Exemple 6 :

Dans 28 ml de diméthylsulfoxyde, on fait réagir pendant 76 h à 66°C un mélange de 28 millimoles de dichloro-3,4 trifluorométhylbenzène et 54 millimoles de KOH en poudre identique à celle utilisée pour l'exemple 4. La vitesse d'agitation est de l'ordre de 500 tours/minute.

On obtient les chlorotrifluorométhyl phénols avec un taux de transformation de 77 % et un rendement de 71 %.

20 Exemple 6 bis :

A titre comparatif, on a reproduit cet exemple 6 en opérant avec de la potasse en pastilles (diamètre : 4-5 mm) et on chauffe 64 h à 65°C. Le taux de transformation est de 15 % et le rendement de l'ordre de 30 %.

Exemple 7 :

Dans 28 ml de diméthylacétamide, on fait réagir pendant 22 h 30 à 80°C un mélange de 30 millimoles de dichloro-3,4 trifluorométhylbenzène et de 68 millimoles de Na OH en poudre identique à celle utilisée à l'exemple 1. La vitesse d'agitation est de 400 tours/minute.

On obtient les chlorotrifluorométhyl phénols avec un taux de transformation de 31% et un rendement de 87 %.

35 Exemple 8 :

Dans 28 ml de N-méthylpyrrolidone, on fait réagir à 80°C pendant 23 h 30 un mélange de 30 millimoles de

- 6 -

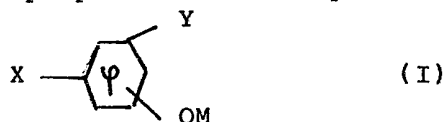
dichloro-3,4 trifluorométhylbenzène et de 70 millimoles de Na OH en poudre identique à celle utilisée pour l'exemple 1. La vitesse d'agitation est de 400 tours/minute.

- 5 On obtient les chlorotrifluorométhyl phénols avec un taux de transformation de 37 % et un rendement de 93 %.

- 7 -

REVENDICATIONS

1/ Procédé de préparation de composé de formule :



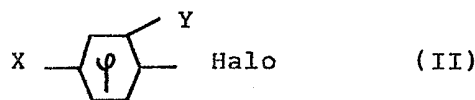
dans laquelle :

- X est un atome d'halogène ou un groupe CF_3 , X étant un atome d'halogène lorsque Y est CF_3 ;

10 - Y est l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe CF_3 ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- M est l'atome d'hydrogène ou un atome de métal alcalin ou alcalino terreux, .

15 caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule :



dans laquelle X et Y ont les significations données ci-avant et halo est un atome d'halogène, avec une base de type hydroxyde de métal alcalino-terreux ou de préférence alcalin en présence d'un solvant polaire aprotique, cet hydroxyde ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la granulométrie est inférieure à 1,5 mm.

30 3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la granulométrie est inférieure à 0,5 mm.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la température est comprise entre 50 et 120°C de préférence entre 60 et 90°C.

35 5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le solvant est le diméthylsulfoxyde.

6/ Procédé selon l'une des revendication 1 à 5,

- 8 -

caractérisé en ce que le rapport composé de formule (II) mis en oeuvre par hydroxyde est compris entre 1 et 4, de préférence entre 2 et 3.

7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6,
5 caractérisé en ce qu'on opère en présence d'un catalyseur.

DEPOSANT : Société dite "RHONE-POULENC AGROCHIMIE"

MANDATAIRE : Monsieur BRACHOTTE Charles