

1001
84/297
Brevet N°
du 26 juillet 1982
Titre délivré : 22 MARS 1984

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

2.4602 00



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

17 10 82
26 1. 1984
Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: RHONE-POULENC AGROCHIMIE, 14-20, rue Pierre (1)
Baizet, 69009 Lyon, France, représentée par Monsieur Charles (2)
Munchen, conseil en brevets à Luxembourg, 11a, boulevard (2)
Prince-Henri, agissant en qualité de mandataire
dépose(nt) ce vingt-six juillet 1980 quatre-vingt-deux (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Procédé de purification de dérivés d'acides phénoxybenzoïques"

2. la délégation de pouvoir, datée de Lyon le 24 juin 1982
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 26 juillet 1982
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Monsieur Thomas J. GIACOPPE, 17, Nassau Court, Stillman, NJ (5)
USA 0858
Monsieur Grace TSIEN, 78 Elm Street, Colonia, NJ USA 07067.

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet d'invention déposée(s) en (7) USA
le 27 juillet 1981 sous le numéro 286.996 (8)
au nom de s inventeurs (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10)
11a, boulevard Prince-Henri (10)
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)
Le *Charles Munchen*

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

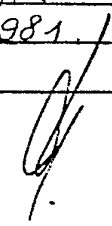
à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

2.4602

Revendication de la priorité
de(s) la demande(s) correspondante(s)
déposée(s) en U.S.A.
le 27 juillet 1981
sous le n° 286.996



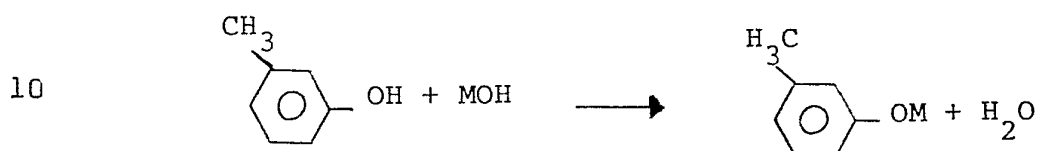
M E M O I R E D E S C R I P T I F
déposé à l'appui d'une demande de
B R E V E T D ' I N V E N T I O N
au Grand-Duché de LUXEMBOURG
au nom de RHONE POULENC AGROCHIMIE
pour: "Procédé de purification de
dérivés d'acides phénoxybenzoïques".



L'invention a pour objet un procédé pour récupérer et purifier certains composés herbicides du type acides phénoxybenzoïques et leurs dérivés. De tels composés ont une grande efficacité, notamment pour contrôler en post-émergen-

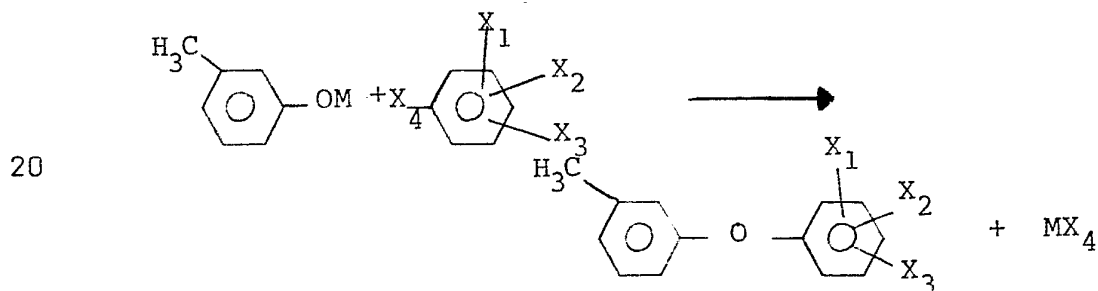
5 ce diverses mauvaises herbes présentes dans les cultures de soja ; ces composés herbicides peuvent être préparés en quatre étapes indiquées ci-après :

- Etape 1 : Formation de sel



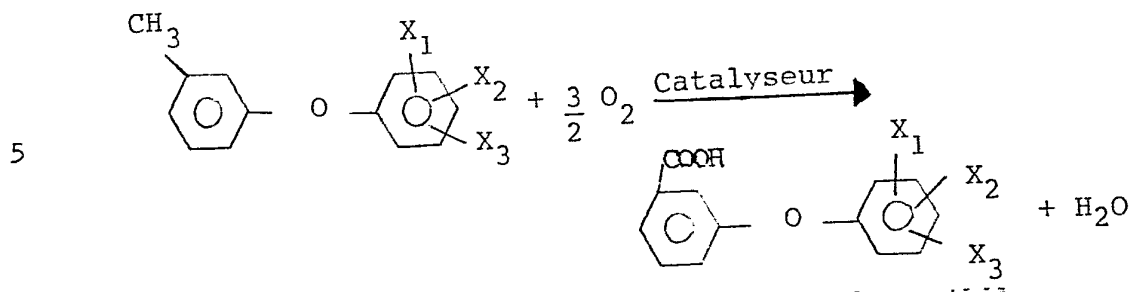
15 M est un métal alcalin ou un cation ammonium.

- Etape 2 : Couplage

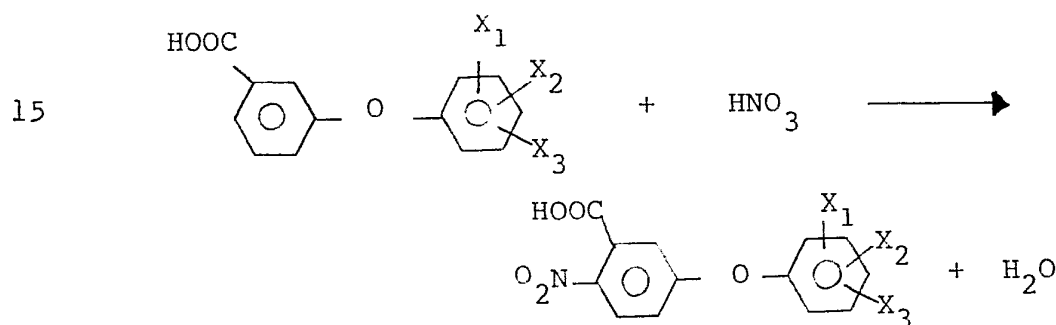


25 X_1 , X_2 et X_3 pouvant être chacun un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore, de brome ou CF_3 ou OCF_2CHZ_2 ($\text{Z} = \text{Cl}$, F ou Br), OCF_3 , CN , CO_2R ($\text{R} = \text{alkyle inférieur}$); C_6H_5 , O-alkyle , NO_2 ou SO_2R ($\text{R} = \text{alkyle inférieur}$) et X_4 peut être un atome de fluor, de chlore ou bien un atome de brome à condition qu'au moins l'un des symboles X_1 , X_2 et X_3 soit autre que l'atome d'hydrogène. Par radical inférieur on entend un radical ayant au plus 4

30 atomes de carbone.

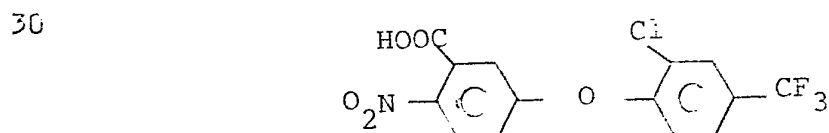
- Etape 3 : Oxydation

10 les différents symboles ayant les significations déjà indiquées.

- Etape 4 : Nitration

Le groupe carboxyle présent dans les composés de l'invention peut être introduit en vue d'une transformation ultérieure en divers autres dérivés, par exemple les sels, esters ou amides, par des procédés connus en soi. La

25 synthèse précédente en quatre étapes est particulièrement avantageuse pour la production d'acifluorfen, qui est l'acide 5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro-benzoïque, dont le sel de sodium est commercialisé comme herbicide. L'acifluorfen possède la structure suivante :



35 Dans le présent exposé, les composés chimiques sont désignés en utilisant la nomenclature française ; toutefois

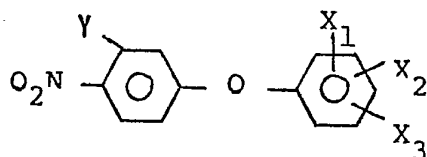
les chiffres indiquant la position des substituants sont placés avant les substituants, suivant les normes de la nomenclature anglosaxonne.

Cependant, dans la pratique, la réaction de couplage		
5	de l'étape 2 et la nitration de l'étape 4 conduisent à la formation d'un peu d'isomères et autres composés indésirables qui subsistent jusqu'à la fin du procédé. Ainsi, par exemple, les isomères et les impuretés secondaires indésirables suivantes ont été décelés en association avec	
10	l'acifluorfen commercial :	% en poids
	Acide 3-[2-chloro-5-(trifluorométhyl)	
	phénoxy]benzoïque	≤ 0,5
	Acide 3-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)	
	phénoxy]benzoïque	≤ 0,5
15	4-[2-chloro-4(trifluorométhyl)	
	phénoxy]nitrobenzène	≤ 0,5
	2-Nitro-5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)	
	phénoxy]toluène	≤ 0,5
	Acide 4-Nitro-5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)	
20	phénoxy]benzoïque	≤ 3
	Acide 2-Nitro-5-[2-chloro-5-(trifluorométhyl)	
	phénoxy]benzoïque	≤ 3
	Acide 2-Nitro-3-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)	
	phénoxy]benzoïque	≤ 16
25	Acide 2,4-dinitro-5 [2-chloro-4-(trifluorométhyl)	
	phénoxy]benzoïque	≤ 0,5

En conséquence, un besoin existe pour un procédé de récupération et de purification de dérivés du type acides phénoxybenzoïques en général et de l'acifluorfen en particulier.

Un objet de la présente invention est donc un procédé pour la récupération et la purification d'un dérivé d'acide phénoxybenzoïque brut de formule générale :





5 dans laquelle Y représente un groupe COOR ou COOH
(R ayant la signification donnée ci-après).

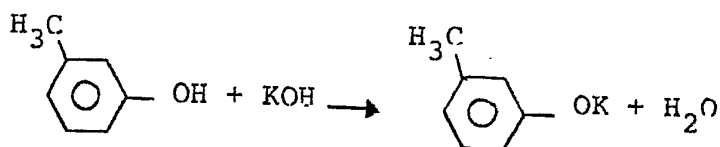
X_1 , X_2 et X_3 peuvent être chacun un
atome d'hydrogène, de fluor, de chlore, de brome ou CF_3 ou
OCF₂CHZ₂ (Z = Cl, F ou Br), OCF₃, CN, CO₂R (R =
10 alkyle inférieur), -C₆H₅, O-alkyle, NO₂, SO₂R (R =
alkyle inférieur), à condition qu'au moins un des substi-
tuants X_1 , X_2 et X_3 soit autre que H. Ce procédé com-
prend la mise en contact du dérivé brut du type acide
phénoxybenzoïque ou son sel avec un solvant inerte, qui
15 dissout sélectivement une quantité substantielle d'isomère
indésirable et/ou d'autre(s) produit(s) secondaire(s)
associé(s) à l'acide, et la séparation ultérieure de l'acide
phénoxybenzoïque ou son sel d'avec la solution d'isomère
et/ou d'autre(s) produit(s) secondaire(s) indésirable(s).

20 Le procédé susdécrit est simple et économique à
utiliser et fournit de hauts rendements en produit.

Le procédé de cette invention sera décrit ci-après
dans le cadre de la fabrication d'acifluorfen par la synthè-
se en quatre étapes décrites précédemment.

25 I - Synthèse d'acifluorfen

Etape 1 : Formation du sel

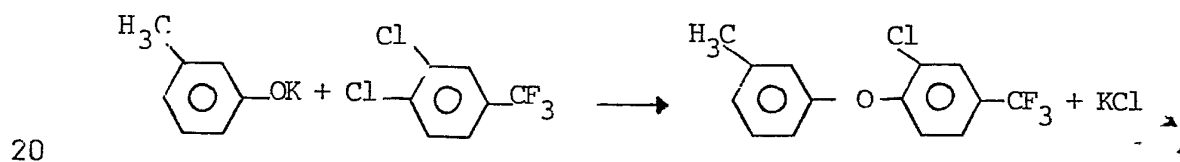


30

Du métacrésol (1 mole) est mis en réaction avec de l'hydro-
xyde d'ammonium ou un hydroxyde de métal alcalin, comme
35 l'hydroxyde de potassium aqueux à 50 % en poids (1 mole)
Après que 50-60 % environ de l'eau ait été chassée par

distillation à 102°C et sous 50 mm de mercure (66,6 millibars), on additionne en continu un cosolvant tel que le diméthylacétamide (DMAC). La concentration du DMAC est maintenue de l'ordre de 3 à 8 % en poids du mélange réactionnel, tout en chassant simultanément l'eau et le DMAC par distillation entre 80°C et 102°C sous une pression réduite (30 à 50 mm de Hg c'est-à-dire 40 à 67 millibars). Les vapeurs de DMAC/H₂O sont condensées et ensuite envoyées sur une colonne de fractionnement où les deux constituants sont séparés pour fournir du DMAC anhydre. Le mélange crésolate de potassium-DMAC (3 à 8 % en poids de DMAC) reste en tant que solution s'il est maintenu au-dessus de sa zone de fusion (30 à 50°C) et la viscosité est inférieure à 200 centipoises si la température est maintenue au-dessus de 70°C.

Etape 2 - Couplage



L'étape de couplage est réalisée en mettant en réaction du métacrésolate de potassium avec du 3,4-dichlorotrifluorométhylbenzène (3,4-DCTBF) dans le DMAC. Du métacrésolate de potassium sec (4 moles) est dissous dans du DMAC anhydre et du 3,4-DCTBF (1 mole) est ajouté tout en maintenant la température en-dessous de 80°C. Si le 3,4-DCTBF est ajouté alors que la température est au-dessus de 113°C, plusieurs pourcents en poids de produits secondaires indésirables, à hauts points d'ébullition, sont formés. Le rendement de la réaction de couplage est abaissé par la présence d'eau. Les rendements optima sont obtenus lorsque l'eau est absente de la solution réactionnelle.

35 La concentration d'eau maximum tolérée est d'environ 0,2 % et le rendement est réduit de 2 à 3 % en poids par

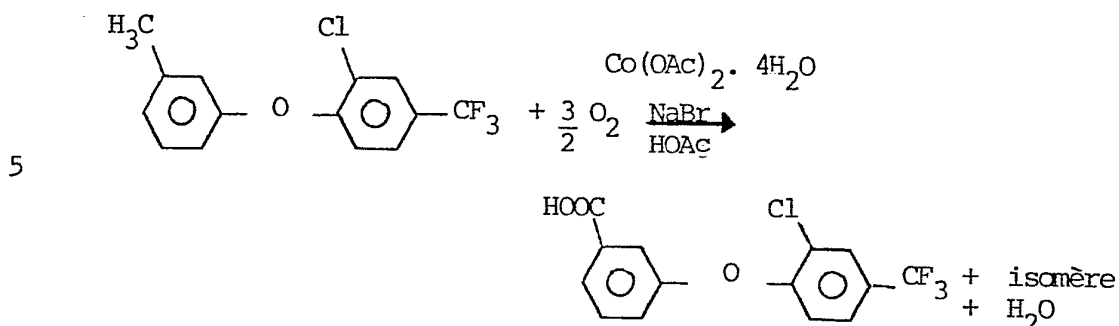
rapport à l'optimum lorsque l'eau est à cette concentration.

Cette solution est agitée et chauffée à 113°C-116°C, température à laquelle une forte exothermicité se manifeste. Le chauffage externe est arrêté et on laisse l'exothermicité porter la température du mélange réactionnel à 149°C-155°C. Après la baisse de l'exothermicité, la température est maintenue en chauffant à 149°C durant deux heures. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à 65°C en distillant le DMAC sous pression réduite.

Le chlorure de potassium est recueilli dans une centrifugeuse et le produit est lavé avec 0,75 à 1 kg de DMAC fraîchement préparé par kg de précipité humide. Ce lavage permet d'entraîner le phénoxytoluène intermédiaire qui imprègne le précipité. Ce chlorure de potassium humide est séché par chauffage dans un dessicateur à 180°C à pression atmosphérique ou à une température plus basse sous pression réduite.

Le phénoxytoluène intermédiaire est isolé en ajoutant les liqueurs mères au filtrat de lavage du chlorure de potassium et en chassant le DMAC par distillation (max. 110°C à 25-50 mm Hg soit 33 à 67 millibars). Le liquide intermédiaire restant après avoir chassé le DMAC est lavé avec une solution aqueuse diluée (8 % en poids) d'hydroxyde de potassium ou de sodium (0,33 kg/kg d'intermédiaire), ce qui permet d'extraire le métacrésol n'ayant pas réagi et les impuretés solubles dans l'eau. La solution aqueuse est rejetée aux eaux usées. La quantité de métacrésol présente dans le produit final ne représente généralement pas plus que 0,1 % en poids. Le rendement en phénoxytoluène intermédiaire à partir du métacrésol est de 90 à 92 %. Un isomère indésirable est également formé avec un rendement de 6 à 7 % en poids et constitue l'impureté majeure de l'intermédiaire désiré.



Etape 3 : Oxydation

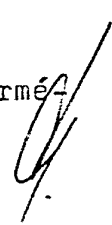
10 L'oxydation du phénoxytoluène intermédiaire de
 l'étape 2 en vue d'obtenir l'acide phénoxybenzoïque corres-
 pondant peut être réalisée en utilisant une source d'oxygène
 et un catalyseur d'oxydation. L'oxygène présent dans l'air
 est préférable pour des raisons économiques, pour la simpli-
 15 cité et la sécurité de la mise en oeuvre. Le réacteur est
 chargé, à la pression atmosphérique et à température ambian-
 te, en phénoxytoluène intermédiaire de l'étape 2 (1 mole),
 en acide acétique (7,3 mole), en acétate de cobalt tétrahy-
 draté (0,063 mole), en bromure de sodium (0,046 mole), en
 20 peroxyde d'hydrogène (0,19 mole).

Le rapport molaire entre l'intermédiaire cité et
 l'acide acétique (1/7,3) fournit une solution à environ 42 %
 en poids de dérivé d'acide benzoïque en fin d'oxydation.
 L'oxydation peut être effectuée de telle façon que la
 25 concentration finale soit supérieure à 42 % en poids, mais
 l'aptitude à recueillir le produit par centrifugation
 devient plus difficile aux concentrations plus élevées. De
 l'air est injecté dans ce mélange tout en portant et en
 maintenant la température à 94-96°C. Puisque la vitesse de
 30 réaction est proportionnelle à la pression partielle
 d'oxygène, le temps de conversion décroît avec l'augmenta-
 tion de la pression et de la concentration d'oxygène du gaz
 injecté. La pression réactionnelle peut être choisie dans un
 domaine compris entre la pression atmosphérique et une pres-
 35 sion absolue supérieure à 7,7 bars. La vitesse minimum
 d'injection de l'air est de 1,0 litre par minute et par

litre de solution réactionnelle (volumes gazeux mesurés dans les conditions normales de température et de pression). Le rendement en produit intermédiaire du type acide phénoxybenzoïque est de 98 à 99 %.

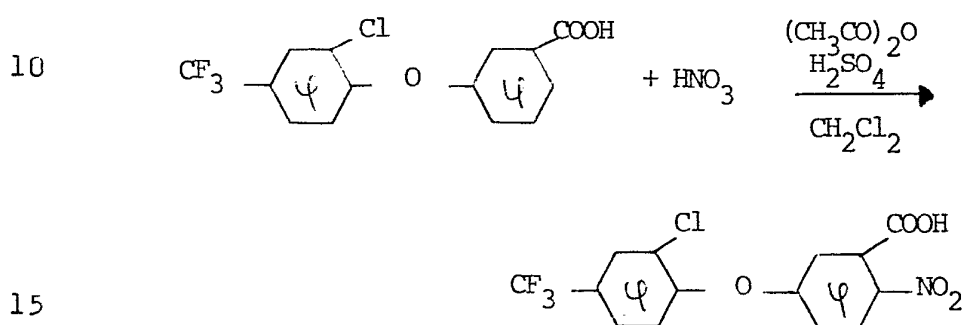
5 Les catalyseurs à base de cobalt et de bromure peuvent être recyclés en refroidissant le mélange réactionnel à 15-19°C, puis en recueillant le produit dans une centrifugeuse, enfin en recyclant les liqueurs mères qui contiennent les catalyseurs en vue d'une réutilisation. Les liqueurs
10 mères recyclées contiennent également environ 15 % en poids de produit intermédiaire du type acide phénoxybenzoïque. Ainsi, la quantité de cette charge intermédiaire pour les opérations suivantes est déduite de telle façon que la concentration en produit à la fin de l'oxydation reste à 42 %
15 en poids. L'eau de la réaction peut être chassée des liqueurs mères recyclées par des moyens connus en soi, comme par exemple la distillation fractionnée ou l'addition d'anhydride acétique. La teneur en eau est avantageusement égale ou inférieure à 1 % en poids des liqueurs mères recyclées et égale ou inférieure à 2 % en poids après l'addition.
20 de peroxyde aqueux. Le catalyseur et l'acide acétique qui imprègnent le précipité filtré d'acide phénoxybenzoïque peuvent être récupérés en dissolvant le "gâteau" dans le chlorure de méthylène (4,1 kg à 21°C par kg d'acide phénoxybenzoïque brut intermédiaire) et en extrayant cette solution
25 à l'eau (15 kg/100 kg de solution de chlorure de méthylène). L'acide acétique, l'acétate de cobalt, et le bromure de sodium passent dans la phase aqueuse qui peut être ajoutée aux liqueurs mères recyclées. Environ 88 % en poids d'acide acétique et plus de 95 % en poids de cobalt et de bromure
30 sont récupérés dans chaque recyclage.

L'acide phénoxybenzoïque intermédiaire est stocké préférentiellement en solution, par exemple, dans du CH_2Cl_2 , cette solution étant prête pour l'étape de
35 nitration suivante. CH_2Cl_2 est éliminé par distillation, à pression atmosphérique, de la solution de produit intermédiaire.



diaire dans CH_2Cl_2 jusqu'à ce que l'on obtienne une concentration de 2,67 kg de CH_2Cl_2 par kg de produit intermédiaire et d'isomères correspondants. On ajoute de l'anhydride acétique (1,4 mole/mole d'intermédiaire et d'isomères correspondants) ce qui permet d'accroître de 67 % en poids la solubilité du produit intermédiaire et ce qui empêche la formation de cristaux même à 2°C.

Etape 4 : Nitration



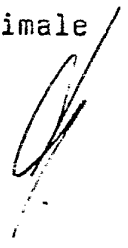
La nitration en acifluorfen de l'acide phénoxybenzoïque intermédiaire issu de l'étape 3 est effectuée par des procédés connus en soi, par exemple à l'aide d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique. De manière préférentielle on ajoute de l'anhydride acétique pour absorber l'eau produite au cours de la réaction et l'eau associée aux acides nitrique et sulfurique mis en oeuvre. Maintenir le système anhydre avec de l'anhydride acétique permet d'améliorer la sélectivité en acifluorfen. On charge un réacteur agité à l'aide d'une solution d'acide phénoxybenzoïque intermédiaire dans un mélange CH_2Cl_2 /anhydride acétique, ces 3 produits étant en proportions pondérales respectives (1/2,66/1,4). On ajoute alors en continu pendant 30 mn un mélange d'acide sulfurique (2 moles/mole d'acide phénoxybenzoïque intermédiaire ; concentration de l'acide sulfurique : 96 %) et d'acide nitrique (1,2 moles/mole d'acide phénoxybenzoïque intermédiaire ; concentration de cet acide : 95%). On laisse la température s'accroître depuis la température ambiante jusqu'à 45°C, température qui est ensuite maintenue pendant 3 h. On arrête l'agitation et laisse

décanner. On sépare les 2 couches liquides à 38-49°C. La couche supérieure (solution dans le chlorure de méthylène) est lavée deux fois à l'eau (0,8 kg/kg d'acifluorfen brut chaque fois). Le chlorure de méthylène est éliminé par distillation par exemple à pression atmosphérique. La distillation est arrêtée lorsque la température du mélange atteint 90°C. Il reste un mélange à deux phases : la phase supérieure aqueuse et une phase dense solide-liquide dont la viscosité est inférieure à 200 centipoises au-dessus de 70°C. Le rendement en acifluorfen est 84-85 %, le complément étant des isomères indésirables.

Sur un plan plus général, on indique ci-après les conditions générales relatives à la récupération et à la purification de l'acifluorfen.

On peut utiliser tout solvant inerte capable de dissoudre sélectivement les isomères et/ou autres produits associés avec le dérivé d'acide phénoxybenzoïque recherché. Parmi les solvants utilisables, on peut citer des hydrocarbures tels que le pentane, l'hexane, l'heptane, le cyclopentane, le cyclohexane, le cycloheptane, le benzène, le toluène, les xylènes, les mélanges de xylènes, l'éthylbenzène, le cumène, le pseudocumène, l'éthyltoluène, le triméthylbenzène et d'autres encore ; les hydrocarbures chlorés tels que le 1,2-dichloroéthane, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le chlorobenzène et d'autres. En général lorsque la quantité de solvant sélectif par rapport à l'acifluorfen brut s'accroît, la pureté de ce dernier s'accroît mais cela s'accompagne d'une perte du rendement. C'est pourquoi on préfère employer une quantité d'un solvant donné permettant un compromis optimal entre la pureté de l'acifluorfen récupéré et le rendement.

Pour les xylènes (ortho, méta, para ou leurs mélanges), qui sont les solvants préférés, la quantité optimale est d'environ 0,35 à 0,45 mole de xylène(s) par mole d'acifluorfen brut.



La dissolution sélective des isomères et autres sous-produits peut être effectuée sur une large zone de températures mais l'on préfère ou bien ajouter le solvant à la solution biphasique encore chaude issue de l'étape de nitration ou bien effectuer la dissolution à températures modérées. Par exemple, dans le cas du xylène, on obtient de bons résultats lorsque la température est comprise entre 65 et 122°C, de préférence entre 76 et 88°C.

Exemple 1 :

La récupération et la purification de la phase liquide-solide de l'étape de nitration comme indiqué ci-avant sont effectués à l'aide de xylène suivi de la récupération de l'acifluorfen à l'état solide. La sélectivité du xylène permet de dissoudre la plupart des isomères et autres sous-produits indésirables et laisse un acifluorfen à l'état de solide cristallin. Le xylène utilisé à raison de 0,115 kg de mélanges d'isomères par kg d'acifluorfen et d'autres sous-produits, est ajouté au mélange biphasique chaud (76-88°C) résultant de la nitration et ce mélange est agité puis refroidi à 25°C ; on maintient cette température pendant 1 heure. On recueille l'acifluorfen dans le panier d'une centrifugeuse. Avec cette technique on obtient une récupération de 96-97 %. La pureté de l'acifluorfen est de 82 % après élimination des matières volatiles, cette élimination étant effectuée à 65°C dans un évaporateur rotatif sous une pression absolue de 20 mm Hg (= 26 millibars).

Exemple 2 :

On mélange :

- 609 g du produit liquide-solide issu de la phase de nitration similaire à celui de l'exemple 1,
- 428 g de CH_2Cl_2 ,
- une trace d'acide acétique,
- 160 ml d'eau.

Le mélange est chauffé jusqu'à 40°C (point d'ébullition de CH_2Cl_2) pour éliminer ce solvant. Lorsque le mélange atteint 80°C, on ajoute 23,9 g de xylène et on agite

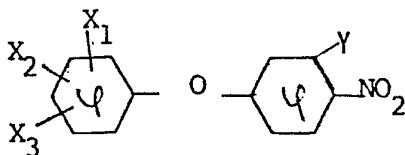
pendant 30 mn à 80-85°C puis l'on refroidit à température ambiante et on laisse séjourner 1 h. Le mélange refroidi apparaît comme une émulsion épaisse. L'acifluorfen solide est séparé par centrifugation. On obtient l'acifluorfen avec

5 un rendement de 82 % et une pureté de 80 %.



REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de récupération et de purification de dérivé
5 d'acide phénoxybenzoïque brut de formule générale :



- 10 ou ses sels, dans laquelle Y représente un groupe COOR ou COOH (R ayant la signification donnée ci-après).

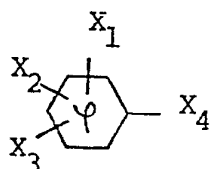
- X_1 , X_2 et X_3 peuvent être l'atome
d'hydrogène, de fluor, de chlore, de brome, CF_3 ou
OCF₂CHZ₂ (Z étant l'atome de chlore, de fluor ou de brome), OCF₃,
15 CN, COOR (R étant un radical alkyle inférieur), phényle,
alkoxyle, NO₂ ou alkylsulfonyle, l'un au moins des radi-
caux X_1 , X_2 , X_3 ayant une signification autre que
l'atome d'hydrogène,
ledit dérivé brut d'acide phénoxybenzoïque ou son sel étant
20 en mélange avec un ou plusieurs isomères et/ou sous produits
du procédé de fabrication dudit dérivé,
ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on met en contact
ce dérivé ou son sel avec un solvant inerte pouvant dissou-
dre sélectivement les isomères et/ou sous-produits indésira-
25 bles puis que l'on sépare le dérivé d'acide phénoxybenzoïque
ou son sel de la solution d'isomères et/ou sous-produits
indésirables.

- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
le dérivé d'acide phénoxybenzoïque est l'acifluorfen.
30 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractéri-
sé en ce que le solvant inerte est un hydrocarbure ou un
hydrocarbure chloré.
4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que
l'hydrocarbure est un xylène ou un mélange de xylènes.
35 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on
utilise entre 0,35 et 0,45 mole de xylène/mole d'acifluorfen

brut.

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la température de mise en contact est comprise environ entre 65 et 122°C.

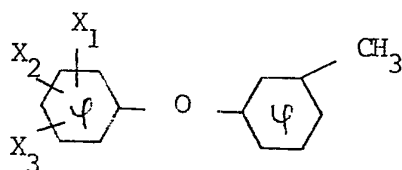
5 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dérivé brut d'acide phénoxybenzoïque est préparé par réaction du métacrésol avec un hydroxyde de métal alcalin ou d'ammonium de manière à obtenir un métacrésolate intermédiaire, ce métacrésolate étant mis en réaction avec
10 un composé de formule :



15

dans laquelle X_4 est un atome d'halogène et X_1 , X_2 ,
X ont les significations indiquées à la revendication 1,
de manière à obtenir un intermédiaire dérivé du phénoxyto-
luène de formule :

20

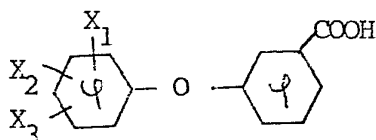


25

dans laquelle X_1 , X_2 , X_3 ont les significations déjà
indiquées,

et que cet intermédiaire dérivé du phénoxytoluène est mis en
réaction avec de l'oxygène en présence d'un catalyseur
d'oxydation de manière à obtenir un intermédiaire dérivé
d'acide phénoxybenzoïque de formule :

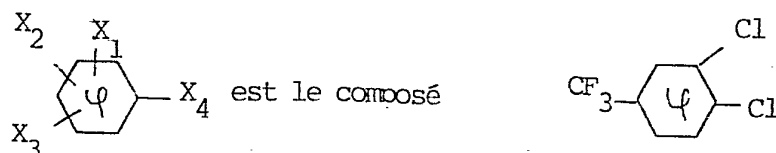
35



et que cet intermédiaire est nitré de manière à obtenir le dit dérivé brut d'acide phénoxybenzoïque.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que X_1 , X_2 , X_3 et X_4 sont tels que :

5



10

de manière que le dérivé d'acide phénoxybenzoïque final est l'acifluorfen.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, dans l'acifluorfen brut, est présent au moins un des composés choisis dans le groupe constitué par :

15

Acide 3-[2-chloro-5-(trifluorométhyl)
phénoxy]benzoïque

Acide 3-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)
phénoxy]benzoïque

20

4-[2-chloro-4(trifluorométhyl)
phénoxy]nitrobenzène

2-Nitro-5[2-chloro-4-(trifluorométhyl)
phénoxy]toluène

Acide 4-Nitro-5-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)

25

phénoxy] benzoïque

Acide 2-Nitro-5-[2-chloro-5-(trifluorométhyl)
phénoxy] benzoïque

Acide 2-Nitro-3-[2-chloro-4-(trifluorométhyl)
phénoxy] benzoïque

30

Acide 2,4-dinitro-5[2-chloro-4-(trifluorométhyl)
phénoxy]benzoïque

10) Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le solvant est le xylène ou un mélange de xylènes.

Dessins: — franches.

17 pages dont: 1 page de garde

12 pages de description

3 pages de revendications

1 abrégé descriptif.

Luxembourg, le 26 JUIL 1981
de mandataire:

Charles Muncken.
Charles Muncken

Société dite : RHONE-POULENC AGROCHIMIE

ABREGE DESCRIPTIF

5 PROCEDE DE PURIFICATION DE DERIVES D'ACIDES PHENOXYBENZOIQUES

Procédé de récupération et de purification de dérivé
d'acide phénoxybenzoïque brut ou ses sels en mélange avec un
ou plusieurs isomères et/ou sous-produits, ledit procédé
10 étant caractérisé en ce qu'on met en contact ce dérivé ou
son sel avec un solvant inerte pouvant dissoudre sélective-
ment les isomères et/ou sous-produits indésirables puis que
l'on sépare le dérivé d'acide phénoxybenzoïque ou son sel de
la solution d'isomères et/ou sous-produits indésirables.

