

Brevet N° **80635**  
 du **11 décembre 1978**  
 Titre délivré : **27 JAN 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société française dite: PHILAGRO, 14-20 rue Pierre Baizet, (1)  
 69009 Lyon, France, représentée par Monsieur Charles Munchen,  
 conseil en brevets à Luxembourg, agissant en qualité de (2)  
 mandataire

dépose ce onze décembre 1900 soixante-dix-huit (3)  
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:  
 "Nouveaux dérivés de uráido-3 (thio) chromones et compositions (4)  
 herbicides les contenant."

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l(es) inventeur(s) est (sont):  
 Monsieur Raymond GIRAUDON, 5 rue des Colverts, 77330 Lésigny, (5)  
 France.

2. la délégation de pouvoir, datée de Lyon le 20 novembre 1978  
 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 11 décembre 1978

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
 (6) brevet d'invention déposée(s) en (7) France  
 le 12 décembre 1977 sous le no 77 33152 (8)

au nom de la déposante (9)  
 élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
 11a, boulevard Prince-Henri (10)

sollicite 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.

Le mandataire  
*Charles Munchen*

### II. Procès-verbal de Dépôt

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

11 décembre 1978

à 15.00 heures

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



A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu, représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du  
 dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité  
 — (7) pays — (8) date — (9) déposant original — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Brevet N° **80635**  
du **11 décembre 1978**  
Titre délivré : .....

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société française dite: PHILAGRO, 14-20 rue Pierre Baizet, (1)  
69009 Lyon, France, représentée par Monsieur Charles Munchen,  
conseil en brevets à Luxembourg, agissant en qualité de (2)  
mandataire

dépose ce onze décembre 1900 soixante-dix-huit (3)  
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Nouveaux dérivés de uréido-3 (thio) chromones et compositions (4)  
herbicides les contenant."

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
Monsieur Raymond GIRAUDON, 5 rue des Colverts, 77330 Lésigny, (5)  
France.

2. la délégation de pouvoir, datée de Lyon le 20 novembre 1978  
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 11 décembre 1978

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
(6) brevet d'invention déposée(s) en (7) France  
le 12 décembre 1977 sous le no 77 38152 (8)

au nom de la déposante (9)  
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
11a, boulevard Prince-Henri (10)

sollicite 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.

Le Mandataire

*Charles Munchen*

### II. Procès-verbal de Dépôt

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

11 décembre 1978

à 15.00 heures

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




A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du  
dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité  
— (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

2.4128

Revendication de la priorité  
de la demande correspondante  
déposée en France  
le 12 décembre 1977  
sous le no 77 38152



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 PHILAGRO

pour:

"Nouveaux dérivés de uréido-3 (thio)

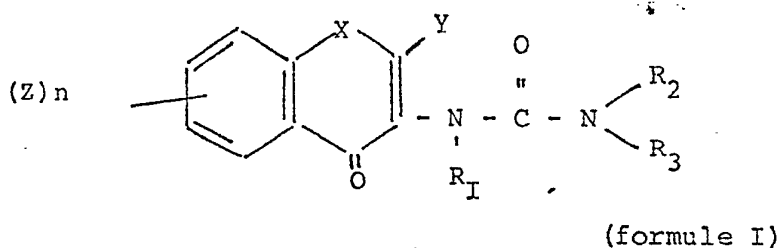
chromones et compositions herbicides

les contenant."



La présente invention concerne de nouveaux dérivés de ureido-3-(thio) chromones, ainsi que la préparation de ces composés. Elle concerne également les compositions herbicides contenant comme matière active au moins un de ces dérivés, ainsi que les traitements de désherbage sélectif effectués au moyen de ces compositions.

Les composés selon l'invention répondent à la formule générale :



dans laquelle :

X : représente un atome d'oxygène ou de soufre,

Y : représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

Z : représente un atome d'halogène ou un radical alcoyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, cycloalcoyle contenant de 5 à 7 atomes de carbone, alcoxyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou phényle.

n : est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3. Lorsque n est égal à 2 ou à 3, les substituants Z peuvent être identiques ou différents.

R<sub>I</sub> : représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, alcoxyle comportant de 1 à 6 atomes de carbone, alcényle comportant de 2 à 4 atomes de carbone, ou alcynyle comportant

tant de 2 à 4 atomes de carbone,  
 ou forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés  
 un hétérocycle comportant de 5 à 6 chaînons et contenant éventuel-  
 lement, en plus de l'atome d'azote, un deuxième hétéroatome choisi  
 parmi les atomes d'oxygène et de soufre.

L'invention concerne de préférence les  
 composés selon la formule I  
 dans laquelle :

X : représente un atome d'oxygène ou de soufre,

n est égal à 0 ou 1

Z : représente un radical alcoyle contenant de 1 à 6 atomes de  
 carbone ou un atome d'halogène,

R<sub>1</sub> : a la même signification que dans la formule I

R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> identiques ou différents, représentent chacun un atome  
 d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes  
 de carbone.

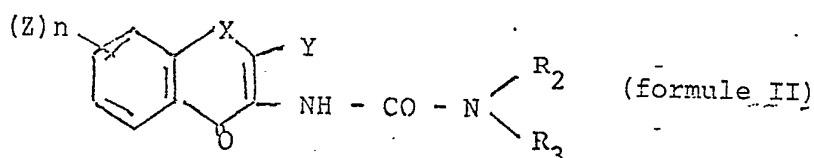
Certains dérivés de chromones ont déjà été décrits dans la  
 littérature. Ainsi le brevet américain 3 906 005 décrit des  
 nitro-3 chromones éventuellement substituées qui présentent des  
 propriétés antifongiques et sont utilisables plus particulièrement  
 pour le traitement des maladies cutanées.

Par ailleurs, la demande de brevet français No 2 259 589  
 revendique des dérivés N-carbonylés d'amino-2 chromones parmi  
 lesquels des dérivés d'uréido-2 chromones et indique que ces  
 composés présentent de remarquables propriétés analgésiques,  
 antiinflammatoires et cardiostimulantes et qu'ils sont utilisables  
 comme médicaments. Les composés selon l'invention sont clairement  
 différents de ceux revendiqués dans les deux documents mentionnés  
 ci-dessus. De plus, ils présentent une excellente activité  
 herbicide et leur utilisation est donc bien différente de celle  
 des composés revendiqués dans ces deux documents.

Les composés selon l'invention peuvent être préparés selon les procédés suivants :

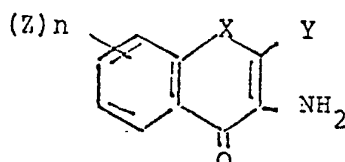
Procédé A

Les composés de formule générale :



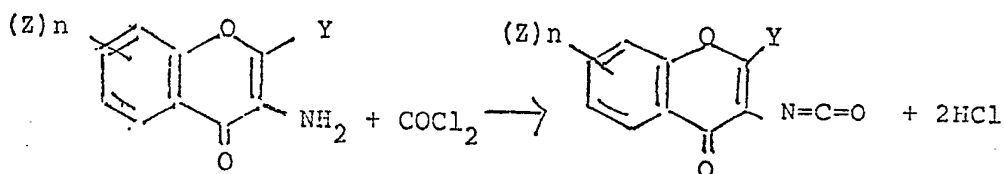
dans laquelle X, Y, Z, n, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ont même signification que dans la formule I peuvent être obtenus selon le procédé comprenant les étapes suivantes :

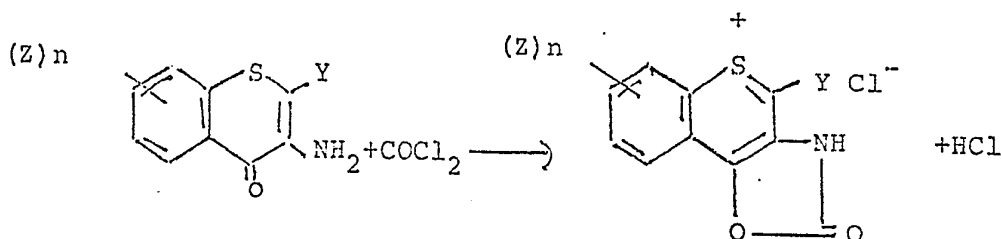
I - Action du phosgène sur une amino(thio)chromone de formule :



dans laquelle X, Y, Z et n ont même signification que dans la formule I, en opérant à température comprise entre 50 et 120°C environ, en milieu solvant organique inerte tel qu'un hydrocarbure aromatique comme par exemple le toluène.

Selon que le composé de départ est une aminochromone (X = O) ou une aminothiochromone (X = S), le schéma réactionnel intervenant est respectivement le premier ou le second des schémas réactionnels décrits ci-dessous :





dans lesquels Y, Z et n ont même signification que dans la formule I

2 - Action d'un composé de formule  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{smallmatrix}$  dans laquelle R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ont même signification que dans la formule I, sur le composé résultant de l'étape précédente.

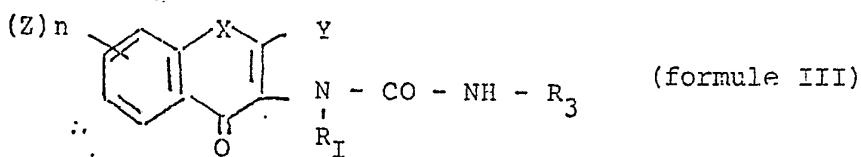
La réaction s'effectue à température comprise entre 20 et 120°C environ, en milieu solvant organique inerte anhydre tel qu'un hydrocarbure aromatique comme par exemple le toluène.

Dans le cas des composés pour lesquels X représente un atome d'oxygène, on utilise de préférence des quantités sensiblement équimoléculaires du composé de formule  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{smallmatrix}$  et de l'isocyanato-3 chromone résultant de la première étape.

Dans le cas des composés pour lesquels X représente un atome de soufre, on utilise un excès molaire du composé de formule  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{smallmatrix}$  par rapport au composé résultant de l'étape I. De préférence, on utilise au moins deux équivalents molaires du composé de formule  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{smallmatrix}$  par équivalent molaire du composé résultant de la première étape.

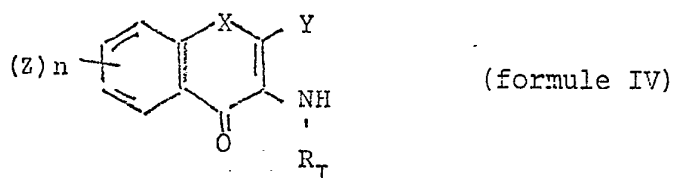
#### Procédé B

Les composés de formule générale :



dans laquelle X, Y, Z, n et R<sub>I</sub> ont même signification que dans la formule I et R<sub>3</sub> représente un radical alcoyle contenant de 1 à 6

atomes de carbone, alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone, peuvent être obtenus en faisant réagir un isocyanate de formule  $\text{CCN}-\text{R}_3$  dans laquelle  $\text{R}_3$  a même signification que précédemment sur un composé de formule :

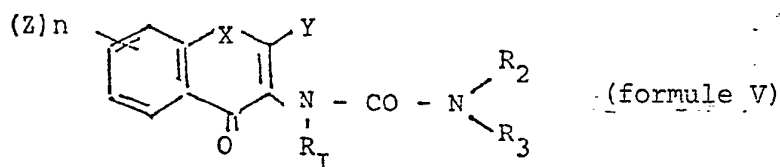


dans laquelle  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Z}$ ,  $n$  et  $\text{R}_\text{I}$  ont même signification que dans la formule I.

La réaction s'effectue en milieu solvant organique inerte anhydre tel qu'un hydrocarbure aromatique comme par exemple le toluène, à une température comprise entre 20 et 150°C environ, en opérant éventuellement sous pression.

#### Procédé C

Les composés de formule générale :



dans laquelle  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Z}$ ,  $n$ ,  $\text{R}_\text{I}$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  ont même signification que dans la formule I peuvent être obtenus selon le procédé comportant les étapes successives suivantes :

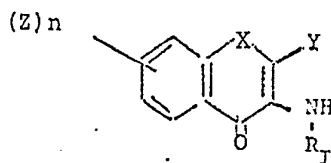
1 - action du phosgène sur la triéthylamine pour donner le complexe phosgène/triéthylamine.

La réaction s'effectue en milieu solvant organique inerte tel qu'hydrocarbure aromatique comme par exemple le toluène, à température comprise entre 0 et 20°C environ et de préférence inférieure à 5°C.

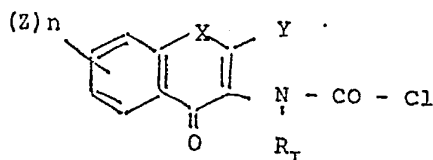
2 - action du complexe résultant de l'étape précédente sur un



composé de formule :



dans laquelle X, Y, Z, n et  $R_I$  ont même signification que dans la formule I pour donner un composé de formule :



La réaction s'effectue à température comprise entre 0 et 20°C environ, en milieu solvant organique inerte tel qu'hydrocarbure aromatique, toluène par exemple.

3 - action du composé résultant de l'étape précédente sur un composé de formule  $\text{HN} \begin{matrix} \diagup R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix}$  dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  ont même signification que dans la formule I.

La réaction est effectuée à température comprise entre 0 et 20°C environ, en milieu solvant organique inerte tel qu'hydrocarbure aromatique.

Ce procédé C permet en particulier la préparation des composés selon la formule I pour lesquels  $R_I$ ,  $R_2$  et  $R_3$  ne représentent pas un atome d'hydrogène.

Les amino-3(thio) chromones substituées selon la formule IV, utilisables comme matière de départ dans le cas des procédés A, B et C décrits plus haut peuvent être préparées selon les procédés suivants :

#### Procédé I

Les composés selon la formule IV pour lesquels X représente un atome d'oxygène et  $R_I$  un atome d'hydrogène peuvent être obtenus par réduction des nitro-2 chromones correspondantes, selon la méthode décrite dans Tetrahedron letters No 9 - p.719-20 (1976), dans le cas de la préparation de l'amino-3-chromone. Cette méthode est également décrite dans le brevet américain No 3 906 005.

#### Procédé 2

Les composés selon la formule IV, pour lesquels Y et  $R_I$  représentent un atome d'hydrogène peuvent être obtenus par hydrogénation catalytique des halogéno-2 amino-3 (thio) chromones.

correspondantes dont la préparation est décrite dans Chem. Ber. IO9 - p. 3462-3472 (1976).

### Procédé 3

Les composés selon la formule IV, pour lesquels Y et R<sub>I</sub> représentent un atome d'hydrogène peuvent également être préparés en chauffant dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique une acétamido-3 (thio) chromone éventuellement substituée, elle-même obtenue en chauffant en présence de triphénylméthanol et d'acide trifluoracétique une acétamido-3 (thio) chromanone-4 éventuellement substituée. L'acétamido-3 (thio) chromanone de départ est préparée selon le procédé décrit dans Evr. J. Med. Chem. Chim. Ther. II (2) - p. I45-54 - 1976 dans le cas de l'acétamido-3 chromanone-4.

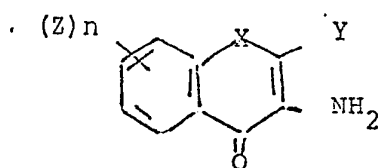
### Procédé 4

Les composés selon la formule IV pour lesquels X représente un atome de soufre, R<sub>I</sub> un atome d'hydrogène et Y un radical alcoyle peuvent être obtenus par traitement par le nitrite d'isoamyle de l'alcoyl-2 thiochromanone correspondant et réduction de l'oxime ainsi obtenu, par hydrogénation catalytique.

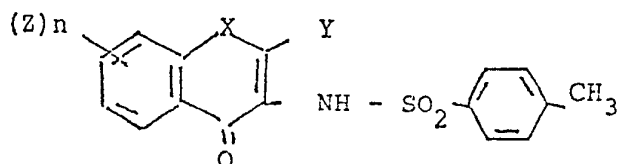
### Procédé 5

Les composés selon la formule IV pour lesquels R<sub>I</sub> représente un radical alcoyle peuvent être obtenus selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

a - action d'un composé de formule  $\text{Cl-SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ , en présence de pyridine sur une amino(thio)chromone de formule :

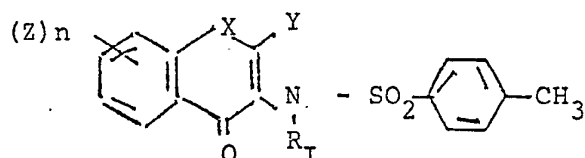


pour donner un composé de formule :



selon la méthode décrite dans Methoden der Organischen Chemie de Houben Weyl Volume 9, p. 6II.

b - action d'un iodure de formule  $I R_I$ , sur le composé résultant de l'étape précédente, en présence d'un agent alcalin, pour donner un composé de formule :



selon la méthode décrite dans Methoden der Organischen Chemie de Houben Weyl volume 9, p. 624.

c - action d'un acide fort sur le composé résultant de l'étape précédente selon la méthode décrite dans Methoden der Organischen Chemie de Houben Weyl volume II/I page 94I.

Les exemples ci-après illustrent la préparation des composés selon l'invention ainsi que leurs propriétés herbicides.

Exemple I : Préparation de la (diméthyl-3, 3 uréido)-3 chromone (composé 1) selon le procédé A

Dans 150 ml d'une solution à 2 moles/litre de phosgène dans le toluène, on charge 14,5 g d' amino-3 chromone et on chauffe jusqu'à reflux dans un ballon équipé d'un réfrigérant à carboglace. On remplace le réfrigérant à carboglace par un réfrigérant à eau pour finir le dégazage. On laisse revenir à température ambiante et filtre sur verre fritté. Après lavage par 100 ml de toluène et séchage sous vide, on obtient 13 g d'isocyanato-3 chromone de PF 130°C, soit un rendement de 77,4 %.

A une solution de 13 g d'isocyanato-3

chromone dans 50 ml de toluène, on ajoute rapidement une solution de 7,5 g de diméthylamine anhydre dans 100 ml de toluène sec. La température du mélange réactionnel s'élève rapidement de 20 à 47 °C puis une cristallisation se produit. On agite encore 20 minutes jusqu'à ce que la température du milieu réactionnel redescende vers 25°C. Après essorage et recristallisation dans 1 000 ml d'ether isopropylique et séchage, on obtient 5,4 g de (diméthyl-3,3 uréido)-3 chromone fondant à 148°C.

Analyse centésimale

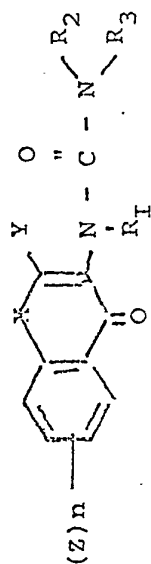
	<u>% calculé</u>	<u>% trouvé</u>
C	62,06	62,10
H	5,21	5,25
N	12,06	11,95

L'amino-3 chromone de départ, fondant à 124°C a été obtenue par réduction de la nitro-3 chromone par l'hydrosulfite de sodium en milieu aqueux, selon la méthode décrite par Tetrahedron Letters No 9 p. 719-20 1976 (procédé I).

La nitro-3 chromone est préparée selon la méthode décrite dans cet article à partir de l'hydroxy-2' nitro-2 acétophénone.

Exemple II

En opérant selon le procédé décrit dans l'exemple I à partir des matières premières convenables, les composés 2 à 19 suivants ont été préparés. Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-après dans lequel les chiffres figurant entre parenthèses dans la colonne Z indiquent, lorsque n est différent de 0, la position du ou des substituants Z sur le noyau (thio) chromone. Lorsque n est égal à 0, aucune indication ne figure dans cette colonne Z.



Composé No	X	Y	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Rendement %	PF°C	Analyse centésimale	
									% calculé	% trouvé
2	O	H	Cl(6)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	88	211	N 10,50 Cl 13,29	10,20 13,47
3	O	H	CH <sub>3</sub> O(7)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61	200	N 10,68	10,62
4	O	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(6)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	62	144	N 9,71 C 66,65 H 6,99 O 16,65	9,52 66,40 6,90 16,67
5	O	H		H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		77,5	97	N 10,29 C 66,16 H 5,92 O 17,63	10,23 65,70 6,05 17,25
6	O	H	Cl(6)Cl(8)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60	200	N 9,30 Cl 23,55	8,90 23,90
7	O	H	CH <sub>3</sub> (6)	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	52	143	N 10,68	10,80
8	O	H	CH <sub>3</sub> (6)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	55	170	N 11,37	11,45
9	O	H	CH <sub>3</sub> (6)	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		43	135	N 9,79	9,87
10	O	H	CH <sub>3</sub> (6)	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		35	189	N 9,71	9,82
11	O	H		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52	70	N 10,76	10,45
12	O	H		H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	44,9	106	N 11,38	11,0

## II

Les amino-3 chromones utilisées comme matière de départ pour la préparation des composés 2 à 12, ont été préparées selon le procédé I décrit plus haut :

Exemple III: Préparation de la (méthyl-3 uréido)-3 chromone (composé 13), selon le procédé B

A une suspension de 12 g d' amino-3 chromone dans 80 ml de toluène anhydre, on ajoute 4,2 g d' isocyanate de méthyle /monte/ La température du milieu réactionnel lentement de 20°C à 32°C environ. Au bout de 12 heures, on filtre le précipité cristallisé et on le lave par deux fois 30 ml d' acétonitrile. Après recristallisation dans 76 ml de diméthylformamide à 100°C, essorage et séchage sous pression réduite, on obtient 8,5 g de (méthyl-3 uréido)-3 chromone fondant à 254°C, avec un rendement de 52,7 %

Analyse centésimale

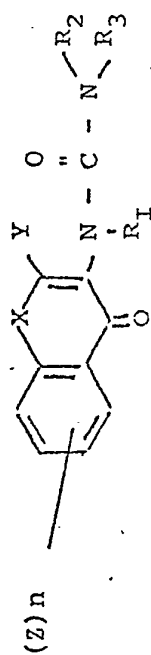
	<u>% calculé</u>	<u>% trouvé</u>
C	60,55	60,10
H	4,62	4,25
O	21,99	22,70
N	12,84	12,95

L' amino-3 chromone de départ a été préparée selon le procédé I décrit plus haut.

Exemple IV : Composés No 14 à 21

En opérant selon le procédé décrit dans l' exemple III, à partir des matières premières convenables, les composés suivants ont été préparés.

...



Composé No	X	Y	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	rendement %	PF°C	Analyse centésimale		
									% calculé		% trouvé
I 4	O	CH <sub>3</sub>		H	H	CH <sub>3</sub>	59,5	218	C 62,06 H 5,21 O 20,67 N 12,06		62,30 5,35 20,25 11,95
I 5	S	H		H	H	CH <sub>3</sub>	40,6	230	N 11,96 S 13,69		11,30 13,45
I 6	S	H	Cl (6)	H	H	CH <sub>3</sub>	38,6	361	N 10,42 Cl 13,19 S 11,93		10,30 13,10 11,90
I 7	S	H	CH <sub>3</sub> (6)	H	H	CH <sub>3</sub>	77	270	N 11,28 S 12,91		10,50 12,85
I 8	S	H	CH <sub>3</sub> (6)	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	202	N 10,68 S 12,22		10,20 12,25
I 9	S	H		CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	35	232	N 11,28 S 12,91		11,25 12,50





Les amino-3 (thio) chromones utilisées comme matière de départ ont été préparées selon le procédé I pour le composé I4 et selon le procédé 2 pour les composés I5-I8.

La méthylamino-3 thiochromone utilisée comme matière de départ pour la préparation du composé I9 a été préparée selon le procédé 5 décrit plus haut.

Pour cela, on met en suspension 7,4 g d' amino-3 thiochromone dans 25 ml de pyridine anhydre, on refroidit vers 10°C, et on ajoute alors sous agitation 8,6 g de paratoluène sulfochlorure. Après dilution par 100 ml d'eau distillée, précipitation, essorage, lavage par l'éthanol et séchage, on obtient 13 g de p. toluènesulfonylamino-3 thiochromone fondant 212°C.

On charge dans 125 ml d'acétonitrile 12,9 g du produit obtenu précédemment, 7,1 g d'iodure de méthyle et 6,9 g de carbonate de potassium anhydre, et l'on chauffe à reflux pendant 5 heures. Après refroidissement à température ambiante, le précipité formé est essoré sur verre fritté, lavé par 50 ml d'acétonitrile, concentré sous vide puis repris par 100 ml d'eau distillée.

Après décantation, on triture avec 50 ml d'un mélange 20/80 d'éther anesthésique et d'éther de pétrole. Le produit cristallise et on le lave par l'éthanol (3 x 5 ml) puis on le sèche. On obtient ainsi 12,7 g de (N-p-toluène sulfonyl, N-méthyl amino)-3 thiochromone fondant à 102°C.

On charge ensuite 12,7 g du produit résultant de l'opération précédente dans un mélange d'acide acétique (40 ml) et d'acide sulfurique de densité 1,83 (13 ml) et l'on chauffe pendant 3 heures à 85°C.

Après refroidissement à température ambiante, on verse le mélange sur de la glace pilée, puis on dilue par 100 ml d'eau et on neutralise par un excès de bicarbonate de potassium.

La phase aqueuse est extraite par 2 x 500 ml d'ether anesthésique et décantée.

Les extraits sont ensuite séchés, filtrés et le résidu cristallisé est repris par 2 x 20 ml d'ether isopropylique.

Après filtration et séchage, on obtient ainsi 5,3 g de méthylamino-3 thiochromone fondant à 134°C.

Exemple y : Préparation de la (triméthyl-I, 3,3 uréido)-3 méthyl-6 chromone (composé 22) selon le procédé C

Dans une solution de 2,3 g de phosgène dans du toluène sec, refroidie à 5°C, on ajoute 4,15 ml de triéthylamine sans dépasser 5°C. On note l'apparition d'un précipité cristallin. On additionne peu à peu, en maintenant la température au voisinage de 5°C, une solution de 5,6 g de méthylamino-3 méthyl-6 chromone dans 20 ml de chlorure de méthylène. L'addition est achevée en 20 minutes environ. On agite le milieu réactionnel pendant encore 30 minutes en maintenant la température entre 0° et 5°C. Puis on ajoute, en se maintenant dans les mêmes limites de température, une solution de 2,7 g de diméthylamine dans 41,5 ml de toluène sec. On agite encore 1 heure entre 0 et 5°C, puis 1 heure à une température voisine de 20°C.

On dilue le milieu réactionnel par 100 ml

de chlorure de méthylène puis on lave par 25 ml d'eau.

La phase organique décantée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu pesant 6,5 g est soumis à une chromatographie sur colonne de silice (180 g) avec comme solvant éluant l'acétate d'éthyle.

On obtient ainsi 4,2 g d'une huile qui cristallise par trituration avec 10 cm<sup>3</sup> d'éther anesthésique. Après séchage des cristaux, on obtient ainsi 2,4 g de (triméthyl-1,3,3 uréido)-3 méthyl-6 chromone fondant à 104°.

Rendement : 31 %.

Analyse centésimale.

	<u>% calculé</u>	<u>% trouvé</u>
N	10,76	10,72

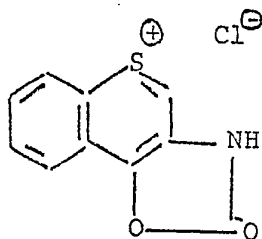
La méthylamino-3 méthyl-6 chromone de départ fondant à 118-120°C a été préparée selon le procédé 5 décrit plus haut.

Exemple VI : Préparation de la (diméthyl-3,3 uréido)-3 thiochromone (composé 23) selon le procédé A

On chauffe progressivement une suspension de 9,3 g d'amino-3 thiochromone dans 129 ml d'une solution toluénique de phosgène 2 M environ, au reflux du réfrigérant à carboglace jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Cette opération nécessite un chauffage prolongé (12 heures). On chasse ensuite l'excès de phosgène par chauffage au reflux (réfrigérant à eau). Après refroidissement on essore le précipité jaune verdâtre et on le lave par 2 fois 50 ml de chlorure de méthylène.

Après séchage, on obtient ainsi 10,0 g de chlorure de dihydro-2,3 benzothiopyrano [ 3,4 d ] oxazole-ium - 5

de formule :



Rendement 83,6 %. Point de fusion environ 160°C.

A une suspension de 9 g de produit obtenu précédemment dans 50 ml de toluène sec, on ajoute goutte à goutte une solution de 2,25 g de diméthylamine anhydre dans 41 ml de toluène sec. La température du milieu s'élève progressivement jusqu'à 35° en fin d'addition. On agite la suspension pendant 2 heures puis on élimine le solvant sous pression réduite. On obtient un résidu pesant 9 g ; il est repris sous agitation par 1 litre d'acétate d'éthyle. Après élimination d'un léger insoluble par filtration, la solution est décolorée au noir absorbant puis par concentration à 100 ml, le milieu cristallise. On essore le précipité, concentre à nouveau les eaux-mères jusqu'à 50 ml, on obtient ainsi un deuxième jet de cristaux qui est joint au premier.

Après séchage, on obtient 5,8 g de (diméthyl-3,3-uréido)-3 thiochromone fondant à 108° avec une deuxième fusion à 128°C.

Rendement : 58,5 %

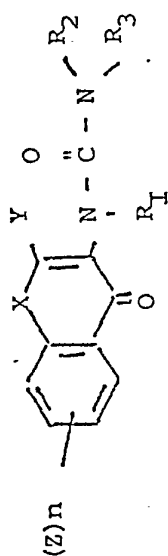
Analyse centésimale

	<u>% calculé</u>	<u>% trouvé</u>
N	11,28	10,95
S	12,91	12,95

Exemple VII: composés No 24-33

En opérant selon les conditions indiquées dans l'exemple VI, à partir des matières premières convenables, les composés suivants ont été préparés :





Composé No	X	Y	Z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Rendement	PF°C	Analyse centésimale	
									% calculé	% trouvé
27	S	H		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61,8 %	61	N 10,14 S 11,60	10,05 11,90
28	S	H		H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	62,1 %	58	N 9,65 S 11,04	9,80 11,20
29	S	H		H	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	79,0	88	N 10,14 S 11,60	9,82 11,49
30	S	H		H	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56,0	108	N 10,14 S 11,60	10,0 11,60
31	S	H		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	62,0	58	N 9,65 S 11,04	9,67 11,05
32	S	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(6)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	33,0	142	N 9,20 S 10,53	9,07 10,50
33	S	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(6)	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55,0	91	N 8,42 S 9,64	8,27 9,47

Les amino-3 thiochromones substituées utilisées comme matière de départ pour la préparation des composés No 24 à 3I ont été préparées selon le procédé 2.

L' amino-3 tertiobutyl-6 thiochromone , matière de départ pour la préparation des composés No 32 et 3I a été préparé selon le procédé 5, en opérant selon les conditions suivantes :

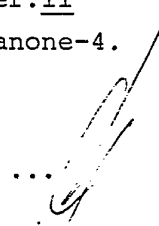
Une suspension de 44,6 g d'acétamido-3 tertiobutyl-6 thiochromanone-4 et de 46,8 g de triphénylméthanol dans 40 ml d'acide trifluoracétique est portée progressivement à 100°C en agitant, puis maintenue à cette température pendant 2 heures et demie. Après refroidissement, le milieu réactionnel cristallise. Il est repris par 900 ml de chlorure de méthylène et traité par une solution aqueuse de bicarbonate de potassium jusqu'à cessation du dégagement de CO<sub>2</sub>.

Après séchage, la solution chlorométhylénique est soumise à une chromatographie sur colonne de silice. On obtient ainsi 3I,5 g d'acétamido-3 tertiobutyl-6 thiochromone fondant à 215°C.

Une solution de 3I g d'acétamido-3 tertiobutyl-6 thiochromone dans 350 ml de méthanol chlorhydrique 2N est chauffé progressivement au reflux et maintenu 2 heures à cette température (70°C). Après refroidissement, on verse le milieu réactionnel sur une solution aqueuse de bicarbonate de potassium à 10 % en excès. Il précipite un solide jaune que l'on essore, lave à l'eau et sèche. On obtient ainsi 26,2 g d' amino-3 tertiobutyl-6 <sup>/thiochromone</sup> fondant à 168°C.

L'acétamido-3 tertiobutyl-6 thiochromanone-4 a été préparée selon la méthode décrite dans Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther. II

(2) - p. 145-5I - 1976 dans le cas de l'acétamido-3 chromanone-4.



EXEMPLE VIII

Activité herbicide en serre, en prélevée et postlevée.

On prépare une solution ou dispersion de la matière à tester ayant la composition suivante :

matière à tester .....	400 mg
polyoxyéthylène monooléate de sorbitan .....	50 mg
acétone .....	5 ml
eau distillée renfermant I pour 1000 d'un produit de condensation de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur une mole d'octyl phénol .....	q.s.p. 40 ml

La solution ou dispersion ainsi obtenue est ensuite diluée par de l'eau pour obtenir la dose voulue.

L'activité herbicide des produits de formule générale I est mise en évidence de la façon suivante :

Des graines des différents espèces suivantes : blé (*Triticum sativum*), lentille (*Lens culinaris*), radis (*Raphanus sativus*), betterave (*Beta vulgaris*) et vulpin des champs (*Alopecurus agrestis*) sont semées dans des pots de matière plastique de 180 ml contenant sur 6 cm de hauteur un mélange composé de 1/3 de terre franche, 1/3 de terreau et 1/3 de sable de rivière, à raison de 30 graines environ par pot.

Pour chaque dose de matière active à tester, on utilise deux pots dans le cas du blé et quatre pots pour chacune des autres espèces.

Dans le cas du traitement en prélevée, le traitement est effectué par pulvérisation de la solution ou dispersion à la dose voulue, sur la surface de la terre, chaque pot recevant 1 ml de la solution ou suspension. On laisse sécher la surface ensemencée et on la recouvre sur 1 cm de hauteur par le même



mélange terreux.

Deux fois par jour, on procède à un arrosage des pots par aspersion et on les maintient en serre (température 22-24°C, humidité relative 70 à 80 %) sous un éclairage artificiel apportant 5 000 à 6 000 lux au niveau des plantes pendant 17 heures par jour.

Dans le cas du traitement en post-levée, le semis est effectué en serre une semaine avant le début de l'essai de façon à ce que les plantules soient au stade suivant au moment du traitement.

blé et vulpin : à 3 feuilles

lentille : à 3 feuilles

betterave et radis : à 2 feuilles cotylédonaire bien développées.

Le traitement est effectué en pulvérisant 1 ml de la solution ou suspension, à la dose voulue, par pot. On laisse sécher les plantules et on humidifie le mélange terreux en plaçant la base des pots dans un plateau contenant de l'eau. Les pots sont maintenus en serre selon les mêmes conditions que pour le traitement en prélevée. Dans les deux cas, les doses de matière active appliquées sont de 1 et 10 kg/ha.

Trois semaines après le traitement, on dénombre les plantules dans chaque pot et on compare aux résultats obtenus dans le cas de pots témoins comprenant les mêmes cultures mais traitées par de l'eau distillée, et on exprime les résultats en pourcentage par rapport aux témoins.

Un pourcentage égal à 100 % indique qu'il n'y a eu aucune destruction de l'espèce végétale considérée. Un pourcentage de 0 % indique qu'il y a eu destruction complète de l'espèce végétale considérée.

Les résultats observés sont indiqués dans le tableau ci-après selon le barème suivant:

<u>Pourcentage par rapport aux témoins</u>	<u>Notation correspondante</u>
0 à 9 % des témoins	0 activité herbicide complète
10 à 19 %	1
20 à 39 %	2
40 à 59 %	3
60 à 79 %	4
80 à 100 %	5 activité herbicide nulle

Compo- sé No	Dose kg/ha	PRELEVÉE					POST-LEVÉE				
		blé	len- tille	radis	bette rave	vul- pin	blé	len- tille	radis	bette rave	vul- pin
1	I	5	5	2	3	4	5	5	2	0	5
	IO	5	5	0	0	2	0	0	0	0	0
2	I	5	5	1	0	2	5	4	2	2	5
	IO	5	4	0	0	2	4	0	0	0	3
3	IO	5	5	5	2	2	5	5	5	5	5
4	I	5	5	1	2	2	5	2	2	1	3
	IO	5	5	0	0	2	5	2	0	0	2
6	IO	5	5	5	5	5	2	5	4	4	3
7	I	5	5	5	5	5	5	5	5	0	5
	IO	5	5	4	0	3	5	5	0	0	5
8	I	5	5	5	0	3	5	5	1	0	5
	IO	3	4	0	0	2	5	5	0	0	4

Compo- sé No	dose kg/ha	PRELEVÉE					POST-LEVÉE				
		blé	len- tille	radis	bette rave	vul- pin	blé	len- tille	radis	bette rave	vul- pin
9	I	5	5	5	5	5	5	5	4	0	5
	IO	5	5	5	5	5	5	5	0	0	5
10	I	5	5	5	5	5	5	5	0	0	5
	IO	5	5	5	5	5	5	5	0	0	5
11	I	5	5	5	0	2	5	5	2	3	4
	IO	3	0	0	0	2	3	0	0	0	2
12	I	5	5	2	0	4	4	3	0	2	2
	IO	5	4	0	0	I	3	I	0	0	0
13	I	3	5	0	0	I	5	2	0	2	4
	IO	2	2	0	0	I	3	I	0	0	I
15	I	4	5	4	3	4	3	4	0	I	0
	IO	2	5	0	0	2	3	4	0	0	0
16	IO	5	5	5	5	5	5	5	2	0	5
18	IO	5	5	4	0	2	5	2	0	0	2
19	IO	5	5	5	5	5	5	5	2	0	5
21	I	5	5	3	2	4	5	5	0	I	4
	IO	4	4	2	0	2	3	2	0	0	0
23	I	3	0	0	0	2	3	0	0	0	3
	IO	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
24	I	5	5	5	3	4	5	4	4	0	4
	IO	4	5	0	0	2	5	2	0	0	0

5

Compo- sé No	dose kg/ha	PRELEVÉE					POST-LEVÉE				
		blé	len- tille	radis	bette rave	vul- pin	blé	len- tille	radis	bette rave	vul- pin
25	I	5	5	5	5	5	5	4	4	3	4
	IO	3	5	2	3	5	5	0	0	0	I
26	I	3	4	5	0	I	5	4	I	0	2
	IO	2	2	0	0	0	5	4	0	0	0
27	I	5	5	5	2	3	3	I	0	2	I
	IO	3	5	0	0	2	2	0	0	0	0
28	I	5	5	5	5	5	4	4	0	3	5
	IO	5	5	0	5	2	3	0	0	2	3
29	I	5	5	5	5	5	4	5	0	2	5
	IO	5	5	0	0	4	3	0	0	0	2
30	I	5	5	5	5	5	5	5	0	2	4
	IO	5	5	0	0	4	2	I	0	0	0
32	I	5	5	5	5	5	5	5	0	0	5
	IO	5	5	5	5	5	4	4	0	0	4
33	I	5	5	5	5	5	5	5	I	0	5
	IO	5	5	5	5	5	5	4	0	0	5



Exemple IX: Activité herbicide et sélectivité  
en serre, en prélevée

Cet essai a été effectué au moyen d'une poudre mouillable ayant la composition suivante :

composé à tester .....	500 g
alcoylnaphtalène sulphonate de sodium .....	30 g
sel de sodium d'un produit de condensation de l'acide naphtalène sulfonique .....	50 g
kaolinite .....	420 g

Dans cet essai, on utilise des pots en acier inoxydable, de forme carrée (28,5 cm de côté) et d'une profondeur de 9 cm. Ces pots sont remplis sur une hauteur de 6 cm avec un mélange composé de 1/3 de terre franche, 1/3 de terreau et 1/3 de sable de rivière.

Dans chaque pot on sème plusieurs espèces de plantes cultivées et d'adventices à raison d'un rang par espèce végétale et on utilise trois pots par concentration de produit.

On prépare une suspension aqueuse de la composition décrite plus haut, que l'on dilue par de l'eau pour obtenir la concentration désirée.

Le traitement se fait par pulvérisation

de la suspension de matière à tester sur la surface de la terre, à la concentration voulue, au moyen d'une rampe de pulvérisation animée d'un mouvement de va et vient.

Après traitement, les pots sont maintenus en serre (22 à 24°C, humidité relative 70 à 80 %) sous un éclairage artificiel apportant 5 000 à 6 000 lux au niveau des plantes pendant 17 heures consécutives par jour. On procède à un arrosage quotidien des pots par aspersion.

34 jours après le traitement, on dénombre les plantules dans chaque pot et on compare aux résultats obtenus dans le cas de pots témoins contenant les mêmes espèces végétales, mais traitées par de l'eau distillée et on exprime les résultats selon la même notation due dans l'exemple VIII.

Le chiffre 0 indique une activité herbicide complète sur l'espèce considérée, et le chiffre 5 indique l'absence d'activité herbicide.

Les résultats observés sont indiqués dans le tableau ci-après :

	<u>Composé No 27</u>			<u>Composé No 23</u>			<u>Composé No I3</u>			<u>Composé No II</u>
Dose en Kg/ha	I	2	4	I	2	4	I	2	4	4
<u>CULTURES</u>										
Maïs (Zea mays)	5	5	5	5	4	4	5	3	2	5
Coton (Gossypium hirsutum)	5	5	5	5	5	5	5	5	2	5
Feverolle (Vicia Fabia equina)	-	5	5	5	5	5	5	4	2	5
Soja (glycine max)	5	5	5	5	4	0	4	0	0	4
Tournesol (Helianthus annus)	-	5	5	4	I	0	0	0	0	I
Riz (Oryza sativa)	5	3	2	5	4	2	3	3	2	5

Dose en Kg/ha	Composé No 27			Composé No 23			Composé No 13			Composé No II
	I	2	4	I	2	4	I	2	4	4
<u>ADVENTICES</u>										
Digitaire (Digitaria sanguinalis)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Panisse (Echinochloa crus-galli)	I	0	0	0	0	0	0	0	0	I
Folle avoine (Avena fatua)	4	2	0	0	0	0	I	0	0	I
Sétaire (Setaria viridis)	0	0	0	I	I	0	0	0	0	0
Vulpin (Alopecurus agrestis)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	I
Chénopode (Chenopodium sp)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	I
Stelleraire (Stellaria media)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Ces résultats montrent la bonne activité herbicide des composés No II, 13, 23, 27 vis-à-vis des adventices testées ainsi que leur sélectivité, en prélevée, vis-à-vis des principales cultures testées.

Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus dans le cas de la (diethyl-3,3 uréido)-3 thiochromone (composé No 27) qui présente une excellente activité herbicide sur la plupart des adventices testées, dès la dose de I kg/ha et qui est bien tolérée par les cultures telles que maïs, coton, soja, tournesol et fèverolle à la dose de 4 Kg/ha.

Les composés selon l'invention peuvent être utilisés pour le désherbage sélectif des cultures telles que maïs, soja, coton, tournesol, riz, fèverolle en pré- ou postlevée de ces dernières. La dose d'utilisation peut varier selon le composé utilisé et la culture concernée, mais est généralement comprise entre 0,5 et 4 Kg/ha.

Pour leur emploi dans la pratique, les composés selon l'invention ne sont généralement pas utilisés seuls. Le plus souvent, ils font partie de compositions qui comprennent, en général, en plus de la matière active selon l'invention, un support et/ou un agent tensio-actif. La teneur en matière active de ces compositions peut varier dans de grandes limites. En pratique, cette teneur en matière active est de préférence comprise entre 5 et 95 % en poids.

Le terme "support" au sens de la présente description désigne une matière, organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le

sol, ou son transport, ou sa manipulation. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, résines, cires, engrais solides ...) ou fluide (eau, alcools, cétones, fraction de pétrole, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés).

5 L'agent tensio-actif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant pouvant être ionique ou non ionique. On peut citer, par exemple, des sels d'acides polyacryliques, d'acides ligninesulfonique, condensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras, acides gras ou amines grasses.

10 Les compositions selon l'invention peuvent être préparées sous la forme de poudres mouillables, de poudres pour poudrage, de solutions, de concentrés émulsionnables, d'émulsions, de concentrés en suspension et d'aérosols.

15 Les poudres mouillables selon l'invention peuvent être préparées, par exemple, par broyage de la matière active avec le support solide, de manière qu'elles contiennent de 20 à 95 % en poids de la matière active et elles contiennent habituellement de 3 à 10 % en poids d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % en poids d'un ou de stabilisants  
20 et/ou d'autres additifs comme agents de pénétration, des adhésifs ou des agents antimottants, colorants, etc ...

A titre d'exemple, voici la composition d'une poudre mouillable, les pourcentages étant exprimés en poids :

	- matière active (composé No 27 .....	50 %
25	- ligninesulfonate de calcium (déflocculant) .....	5 %
	- isopropylnaphtalène sulfonate (mouillant) .....	1 %
	- silice antimottante .....	5 %
	- charge kaolin .....	39 %

30 Les poudres pour poudrages sont habituellement préparées sous la forme



- 5 d'un concentré en poussière ayant une composition similaire à celle d'une poudre mouillable, mais sans agent dispersant : et elles peuvent être diluées sur le lieu d'utilisation à l'aide d'une quantité complémentaire de support fluide de manière qu'on obtienne une composition pouvant enrober commodément les grains
- 10 à traiter et contenant habituellement de 0,5 à 10 % en poids de matière active.

A titre d'exemple, voici la composition d'une poudre pour poudrages, les pourcentages étant exprimés en poids :

- matière active : composé No 27 ..... 50 %
- 15 - agent mouillant anionique ..... 1 %
- silice antimottante ..... 6 %
- kaolin (charge) ..... 43 %

- Les concentrés émulsionnables applicables après dilution dans l'eau en pulvérisation contiennent habituellement
- 20 la matière active en solution dans un solvant et, en plus du solvant, et, quand c'est nécessaire, un co-solvant, de 10 à 50 % en poids/volume de matière active, de 2 à 20 % en poids/volume d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, et des colorants et des adhésifs.

- 25 A titre d'exemple, voici la composition d'un concentré émulsionnable, les quantités étant exprimées en g/litre :

- matière active : composé No 23 ..... 125 g/l
- dodécylbenzène sulfonate ..... 24 g/l
- 30 - nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules d'oxyéthyle ..... 16 g/l
- cyclohexanone ..... 200 g/l
- solvant aromatique ..... q.s.p. 1 litre

Les concentrés en suspension, également applicables en pulvérisation, sont préparés de manière qu'on

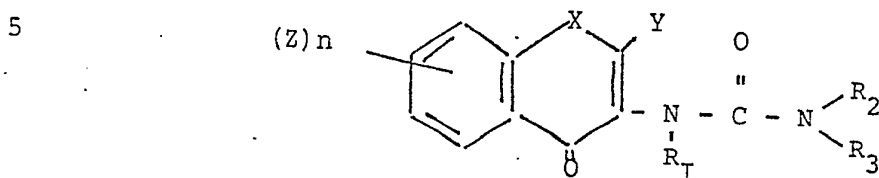
obtienne un produit fluide, stable, ne se déposant pas et ils contiennent habituellement de 10 à 75 % en poids de matière active, de 0,5 à 15 % en poids d'agents tensio-actifs, de 0,1 à 10 % en poids d'agents anti-sédiment comme des colloïdes protecteurs et des agents thixotropes, de 0 à 10 % en poids d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs, et comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est sensiblement insoluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Des dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, à raison de 10 à 100 g de matière active par hectolitre d'eau, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Ces émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou du type huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

Les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres ingrédients, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs ou épaississants, des agents thixotropes, des stabilisants ou sequestrants ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides, en particulier insecticides ou fongicides.

RE V E N D I C A T I O N S

I - Dérivé d'uréido-3(thio)chromone,  
caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :



dans laquelle :

X représente un atome d'oxygène, ou de soufre,

10 Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant de I à 4 atomes de carbone,

Z représente un atome d'halogène ou un radical alcoyle contenant de I à 6 atomes de carbone, cycloalcoyle contenant de 5 à 7 atomes de carbone, alcoyle contenant de I à 4 atomes de carbone ou

15 phényle

n est un nombre entier pouvant avoir les valeurs suivantes 0, I, 2 et 3. Lorsque n est égal à 2 ou 3, les radicaux Z peuvent être identiques ou différents.

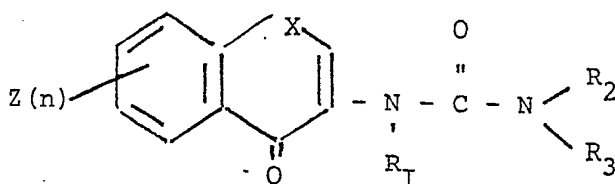
20 R<sub>I</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant de I à 4 atomes de carbone,

R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant de I à 6 atomes de carbone, alcoyle contenant de I à 6 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 4 atomes de carbone, alcynyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone, ou forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle comportant de 5 à 6 chaînons, et contenant éventuellement, en plus de l'atome d'azote, un deuxième hétéroatome choisi parmi les atomes d'oxygène et de soufre.

30

2 - Composé selon la revendication I),

caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :



dans laquelle :

X représente un atome d'oxygène ou de soufre,

n est un nombre entier pouvant être égal à 0 ou à 1,

Z représente un atome d'halogène ou un radical alcoyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone,

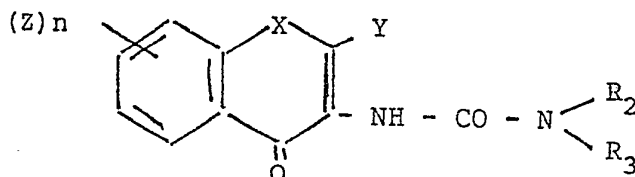
R<sub>I</sub> a la même signification que dans la revendication I,

R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

3 - Composition herbicide à usage agricole, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active au moins un composé selon la revendication I).

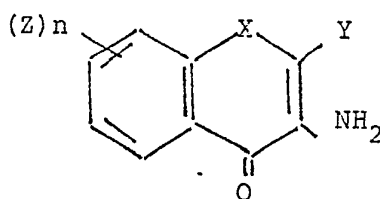
4 - Composition selon la revendication 3), caractérisée en ce que la teneur en matière active est comprise entre 0,5 et 95 % en poids et en ce que ladite composition comprend au moins un support et/ou un agent tensio-actif acceptable pour les plantes.

5 - Procédé pour la préparation d'un composé selon la revendication I) répondant à la formule générale :



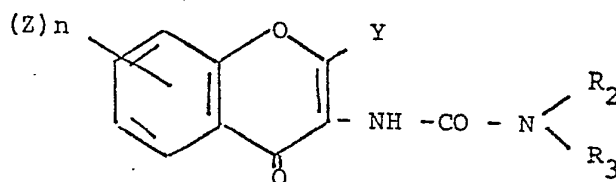
dans laquelle X, Y, Z, n, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ont même signification que dans la revendication I), caractérisé en ce que, en une première étape,

on fait réagir le phosgène sur un composé de formule :

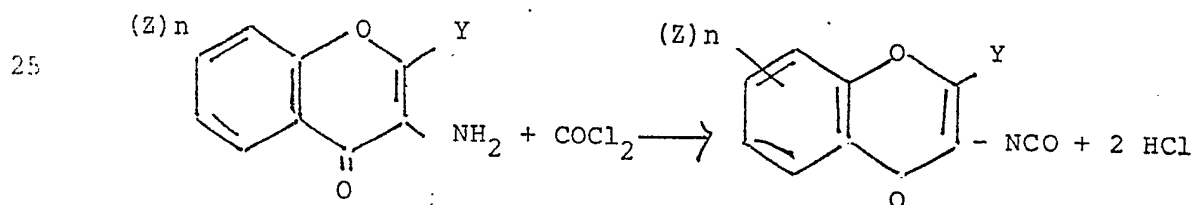


dans laquelle X, Y, Z et n ont même signification que dans la revendication I), en opérant à température comprise entre 50 et 120° C en milieu solvant organique inerte, et en ce que, en une seconde étape, on fait réagir un composé de formule  $\text{HN} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{matrix}$  dans laquelle R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ont même signification que dans la revendication I, sur le composé résultant de l'étape précédente, en opérant à température comprise entre 20 et 120°C en milieu solvant organique inerte anhydre.

6 - Procédé selon la revendication 5) pour la préparation d'un composé répondant à la formule générale :

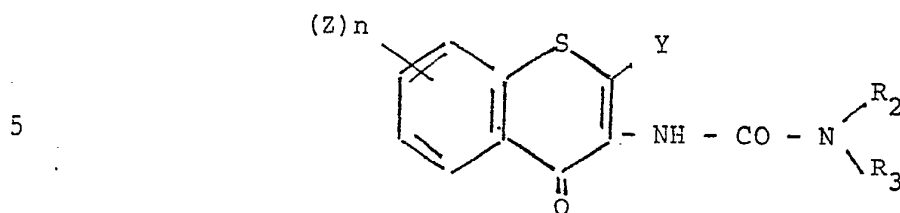


dans laquelle Y, Z, n, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ont même signification que dans la revendication I, caractérisé en ce que, dans la première étape, l'action du phosgène sur l'amino-3 chromone de départ est effectuée selon le schéma réactionnel suivant :

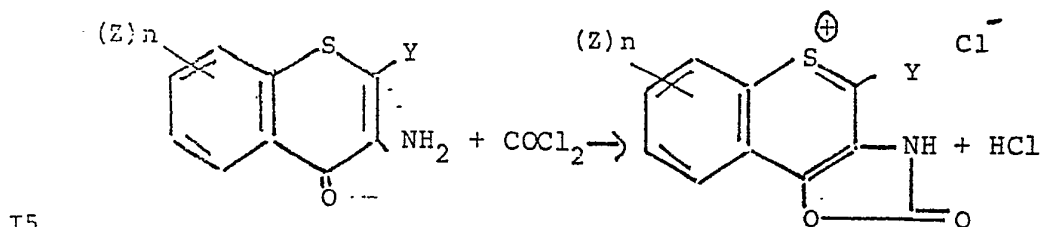


Sans lequel Z, n et Y ont même signification que dans la revendication I.

7 - Procédé selon la revendication 5), pour la préparation d'un composé répondant à la formule générale :



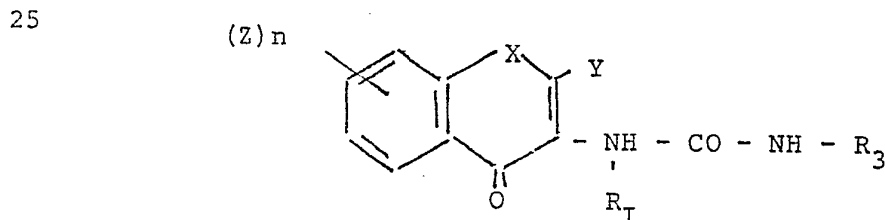
dans laquelle Y, Z, n, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ont même signification que dans la revendication I, caractérisé en ce que, dans la première étape, l'action du phosgène sur l'amino-3 thio chromone de départ est effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



dans lequel Y, Z et n ont même signification que dans la revendication I.

8 - Procédé selon la revendication 7), caractérisé en ce que dans la deuxième étape on utilise des quantités de chacun des deux réactifs telles que le rapport molaire composé de formule  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{smallmatrix}$  / composé résultant de la première étape soit au moins égal à 2.

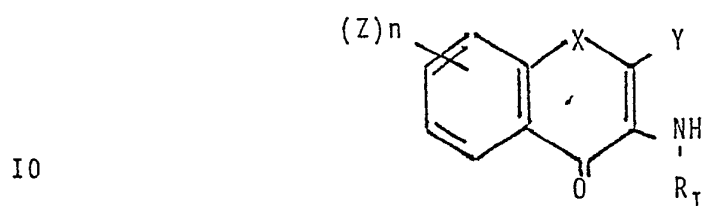
9 - Procédé pour la préparation d'un composé selon la revendication I) répondant à la formule générale :



dans laquelle : R<sub>I</sub>,

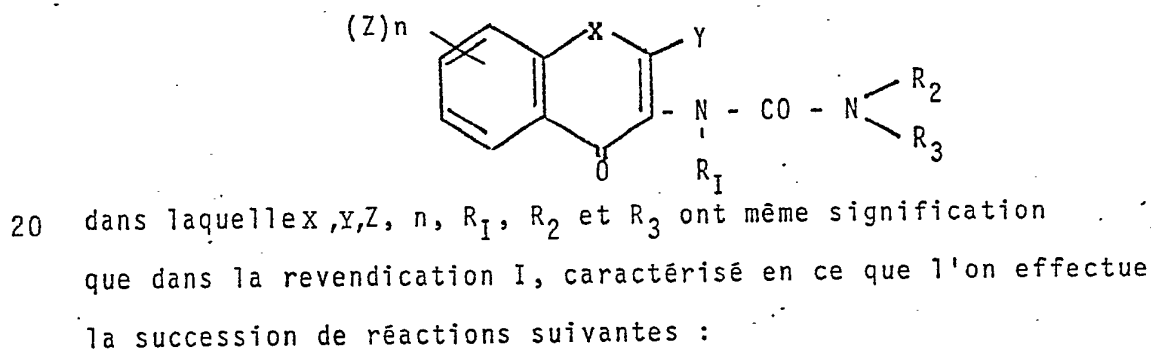
30 X, Y et n ont même signification que dans la revendication I

et  $R_3$  représente un radical alcoyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, alcoyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 4 atomes de carbone ou alcynyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone, caractérisé en ce que l'on fait réagir un isocyanate de formule  $OCN - R_3$  dans laquelle  $R_3$  a même signification que précédemment sur une amino-3(thio)chromone de formule :



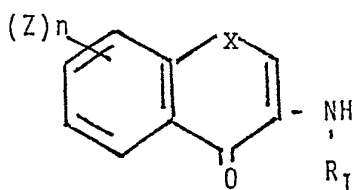
dans laquelle  $R_I$  a même signification que dans la revendication I, en opérant à température comprise entre 20 et 150° C, en milieu solvant organique inerte anhydre, éventuellement sous pression.

10 - Procédé pour la préparation d'un composé selon la revendication I répondant à la formule générale :

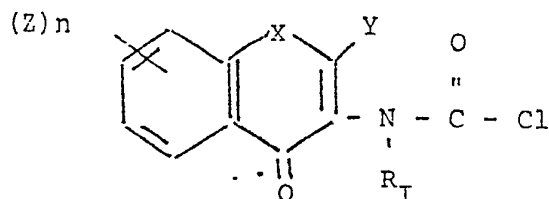


a - action du phosgène sur la triéthylamine pour donner le complexe phosgène/triéthylamine en opérant à température comprise entre 0 et 20°C, en milieu solvant organique inerte.

b - action du complexe résultant de l'étape précédente sur une amino-3 chromone de formule générale :



dans laquelle  $X, R_I, Y, Z$  et  $n$  ont même signification que dans la revendication I, pour donner un composé de formule :



5 en opérant à température comprise entre 0 et 20°C, en milieu solvant organique inerte..

c - action du composé résultant de l'étape précédente sur un composé de formule  $\text{HN} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$  dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  ont même signification que dans la revendication I, en opérant IO à température comprise entre 0 et 20°C en milieu solvant organique inerte.

Dessins : ..... planches

38 pages dont 4 page de garde

34 pages de description

6 pages de revendications

1 abrégé descriptif

Luxembourg, le 11 DEC. 1978

Le mandataire :

*Charles Munchen*  
Charles Munchen