

1714
Brevet N° 82699
du 8 août 1980
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 PPG INDUSTRIES, INC., One Gateway Center, Pittsburgh, Pennsylvania, USA (1)
représentée par Monsieur A. Zewen, ing.-conseil en propriété industrielle,
agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce huit août 1980 quatre-vingt (3)
à 15⁰⁰ 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 :

"Compositions herbicides contenant un éther diphenylique comme principe actif" (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

M. William Strayer GROVE, 560 Summit Street, Doylestown, Ohio USA (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de Pittsburgh
3. la description en langue Pennsylvania, USA le 23 juillet 1980
4. / planches de dessin, en française de l'invention en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 4 août 1980
(6) revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
brevets déposée(s) en (7) E....

le 10 août 1979 sous le no. 65 480 et le 27 juin 1980 sous le no. 163 460 (8)

au nom de William Strayer GROVE, dont la demanderesse est ayant droit (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

4, place Winston Churchill, Luxembourg (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 6 mois.

Le mandataire

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 :

8 août 1980

à 15⁰⁰ 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.

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 nom de la

PPG INDUSTRIES, INC.

pour:

"Compositions herbicides contenant un
éther diphénylique comme principe actif"

C.I. Priorité des demandes de brevets

américains No 65 480 et No. 163 460

déposées le 10 août 1979 et le

27 juin 1980 au nom de William Strayer

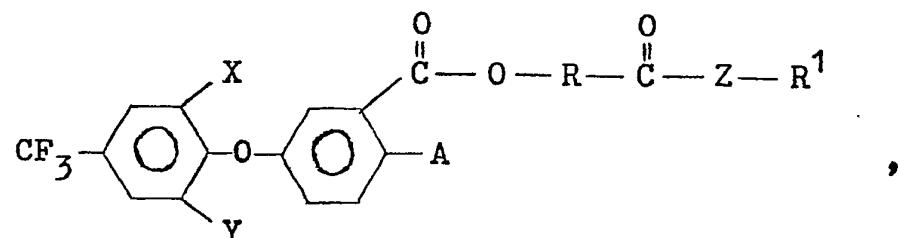
GROVE, dont la demanderesse est l'ayant
droit.

B. 73.929

DP - AM

La présente invention concerne certains éthers diphényliques substitués qui possèdent une activité herbicide. L'invention concerne aussi la préparation de ces composés, comme aussi la lutte contre les mauvaises herbes à l'aide des éthers précités.

L'invention concerne, de manière plus particulière, des éthers diphényliques substitués qui, selon l'une des formes de réalisation de l'invention, sont représentés par la formule de structure générale



dans laquelle:

A représente un radical nitro;

X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène;

Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe cyano, trifluorométhyle ou alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone;

Z représente un atome d'oxygène ou de soufre;

R représente un groupe alkylidène ou alkylidène mono-substitué contenant de 1 à 3 atomes de carbone, où

le substituant est choisi parmi les radicaux alkyle, oxoalkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone , et

R^1 est choisi parmi les ions agronomiquement acceptables, l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyle ou alcoxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone, cycloalkyle contenant de 3 à 8 atomes de carbone, phényle ou phényle mono-, di- ou tri-substitué, où le ou les substituants sont choisis parmi les halogènes, les radicaux alkyle et alcoxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone, cyano, nitro ou trifluorométhyle.

L'invention concerne également les éthers diphényles substitués qui, selon une autre forme de réalisation de l'invention, sont représentés par la formule précitée, dans laquelle X, Y, Z, R et R^1 possèdent les significations précédemment indiquées, mais dans laquelle A représente un atome d'halogène ou un radical cyano.

Comme exemples d'halogènes qui conviennent aux fins de la présente invention, on peut citer, par exemple, le brome, le chlore, l'iode et le fluor, de préférence le brome ou le chlore. A titre d'exemples illustratifs de radicaux alkyle et cycloalkyle qui conviennent aux fins de la présente invention, on peut citer, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, isobutyle, n-butyle, t-butyle, n-amyle, heptyle, octyle, iso-octyle, nonyle, décyle, cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle et analogues. Comme groupes alcoxy, oxoalkyle et hydroxyalkyle appropriés, on peut citer, par exemple,

les radicaux méthoxy, éthoxy, butoxy, octoxy, oxoéthyle, oxopropyle, oxobutyle, hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle et analogues. Les groupes méthylidène, éthylidène et propylidène constituent des exemples de radicaux alkylidène convenables. A titre d'exemples d'ions agronomiquement acceptables, on peut mentionner ceux des métaux alcalins tels que le sodium, le potassium et le lithium ; ceux des métaux alcalino-terreux, tels que le baryum et le calcium; les ions ammonium, alkylammonium et alanolammonium contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Les composés préférés conformes à l'invention sont ceux dans lesquels Z représente un atome d'oxygène, A représente un groupe nitro, R¹ représente un groupe alkyle allant jusqu'à 4 atomes de carbone, X représente un atome d'hydrogène et Y représente un atome d'halogène.

Les composés de la formule susmentionnée sont supposés exercer une activité herbicide conformément à l'invention. A titre d'exemples spécifiques de composés qui répondent à la formule précitée et qui, conformément à la présente invention, constituent des substances préférées, on peut citer ceux qui suivent:

5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle ; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonylméthyl)éthyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 2'-(éthoxycarbonyle ; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 2'-(éthoxycarbonyl)-éthyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhyl-

phénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)-méthyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-2-oxopropyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)-butyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(phénoxy carbonyl)éthyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxy carbonyl)propyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-3'-méthylbutyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-bromobenoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)-2'-hydroxypropyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-cyanobenoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle; 5-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle; 5-(2-chloro-6-bromo-4-trifluorométhylphénoxy)-2-cyanobenoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle et 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(thioéthylcarbonyl)éthyle.

Il faut, bien entendu, comprendre que la portée de la présente invention s'étend également aux stéréoisomères et aux isomères optiques des composés représentés par la formule précitée.

Les composés conformes à l'invention sont synthétisés, de manière typique, en faisant, par exemple, réagir un halogénure de benzoyle substitué de façon convenable sur un alcool ou un ester α -hydroxycarboxylique substitué de manière appropriée ou en faisant réagir un acide benzoïque substitué de façon convenable sur un ester

α -halocarboxylique substitué de manière appropriée par mise en oeuvre de techniques bien connues des spécialistes. Les halogénures de benzoyle substitués (ou les acides correspondants) et les esters α -hydroxy (ou α -halo)carboxyliques substitués peuvent s'obtenir à partir de sources commerciales ou peuvent se préparer suivant des techniques connues. De manière plus particulière, on ajoute au moins une quantité stoechiométrique d'halogénure de benzoyle substitué à l'acide α -hydroxy-carboxylique substitué, sous agitation, de préférence en présence d'un accepteur d'acide, tel que, par exemple, la triéthylamine, la pyridine, la N,N- diméthylaniline et analogues. Etant donné que la réaction est typiquement exothermique, on ajoute l'halogénure de benzoyle substitué par fractions successives, de façon que la température du mélange réactionnel n'excède pas appréciablement environ 35°C. Lorsque l'on prépare les composés conformes à l'invention en faisant réagir un acide benzofique substitué sur un ester α -halocarboxylique, on ajoute de préférence ce dernier au premier en présence d'un composé azoïque tel que, par exemple, le 1,5-diazobicyclo (5.4.0)undéc-5-ène (DBU). Quel que soit le procédé de synthèse, la réaction peut, si on le souhaite, être réalisée en présence d'un solvant inerte tel que, par exemple, le benzène, le chlorure de méthylène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane et analogues. Après l'achèvement de l'addition d'halogénure de benzoyle substitué à l'ester α - hydroxy-carboxylique (ou après l'achèvement de l'addition de l'ester α -halocarboxylique à l'acide benzoïque substitué),

on chauffe le mélange réactionnel au reflux et on le maintient au reflux jusqu'à ce que la réaction atteigne le degré d'achèvement voulu. On refroidit ensuite le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante et on le lave typiquement successivement avec un acide dilué, une base diluée et de l'eau et on laisse ensuite une séparation de phases se dérouler. On récupère l'éther diphénylique substitué de la phase organique par mise en oeuvre de n'importe quelle technique connue, telle que, par exemple, l'évaporation, la cristallisation, le séchage sous vide et analogues. Si on le souhaite, le produit, à savoir l'éther diphénylique substitué, peut être davantage purifié, par exemple par recristallisation.

Les exemples I à XII qui suivent illustrent la synthèse de certains éthers diphényliques substitués spécifiques, conformes à la présente invention.

Dans ces exemples, RMN = spectre de résonance magnétique nucléaire.

EXEMPLE I

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle

Dans un ballon à trois cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 1,18 g (0,01 mole) de lactate d'éthyle et 0,79 g (0,01 mole) de pyridine dans 30 millilitres de benzène. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté, goutte à goutte, 3,79 g (0,01 mole) de chlorure de 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyle dans 20 millilitres de benzène. On a observé le déroulement d'une réaction exothermique. Après l'achèvement de l'addition, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 6 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans un entonnoir séparateur et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'hydroxyde de sodium 1 Normal et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de manière à obtenir 2,89 g d'une huile jaune clair, identifiée comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)-éthyle:

RMN (acétone, D_6) 7,3 - 8,3δ (multiplet complexe, 6H)
5,35δ (quartet, H);
4,28δ (quartet, 2H);
1,62δ (doublet, 3H);
1,25δ (triplet, 3H).

EXEMPLE II

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonylméthyl)éthyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 1,32 g (0,01 mole) de 3-hydroxybutyrate d'éthyle et 1,1 g (0,01 mole) de triéthylamine dans 30 millilitres de benzène. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté, goutte à goutte, 3,69 g (0,01 mole) de chlorure de 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyle dans 20 millilitres de benzène. Un fois l'addition achevée, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 6 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans un entonnoir séparateur et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'hydroxyde de sodium 1 Normal et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée sur un évaporateur rotatif à 55°C, de façon à obtenir 3,75 g d'une huile brune identifiée comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonylméthyl)-éthyle:

RMN (acétone d_6) 7,2 - 8,3δ (multiplet complexe, EH);

5,5δ (quartet, 1H);

4,15δ (quartet, 2H);

2,75δ (doublet, 2H);

1,3δ (doublet chevauchant triplet, 6H).

EXEMPLE III

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 2'-éthoxycarbonyle

On a introduit 2,70 g (0,03 mole) d'acide 3-hydroxypropionique et 2,38 g (0,03 mole) de pyridine dans 100 millilitres de chlorure de méthylène dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 250 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique. A la solution agitée, on a ajouté à la température ambiante (environ 20°C) et goutte à goutte 11,37 g (0,03 mole) de chlorure de 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyle dans 30 millilitres de chlorure de méthylène. On a observé le déroulement d'une réaction exothermique. Une fois l'addition achevée, on a porté le mélange réactionnel au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 22 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans un entonnoir séparateur et on l'a lavé à deux reprises avec des fractions de 100 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal et une fois avec 100 millilitres d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de manière à obtenir 11,8 g d'une huile jaune visqueuse identifiée comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 2'-éthoxycarbonyle :

RMN (acétone d₆) 7,2 - 8,4δ (multiplet complexe, 6H)
4,3δ (triplet, 2H);
2,67δ (triplet, 2H).

EXEMPLE IV

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 2'-(éthoxycarbonyl) éthyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 20 millilitres d'éthanol et 5 millilitres de pyridine dans 30 millilitres de chlorure de méthylène. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté goutte à goutte 2,26 g (0,005 mole) de 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 2'-(chlorocarbonyl) éthyle dans 15 millilitres de chlorure de méthylène. Après l'achèvement de l'addition, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 42,5 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel et on l'a concentré dans un évaporateur rotatif à 55°C. On a repris le résidu concentré dans 100 millilitres de chlorure de méthylène, on l'a transféré dans un entonnoir séparateur et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'une solution aqueuse à 7 pourcent d'hydroxyde d'ammonium et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de façon à obtenir 1,3 g d'une huile jaune identifiée comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 2'-(éthoxycarbonyl)éthyle :

RMN (chloroforme) 7,0 - 8,1δ (multiplet, 6H);
4,3δ (multiplet, 4H);
2,65δ (triplet, 2H);
1,3δ (triplet, 3H).

EXEMPLE V

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)méthyle

On a introduit 1,25 g (0,012 mole) de glycolate d'éthyle et 0,80 g (0,01 mole) de pyridine dans 35 millilitres de chlorure de méthylène dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté goutte à goutte 3,79 g (0,01 mole) de chlorure de 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyle dans 20 millilitres de chlorure de méthylène. On a observé un chauffage exothermique. Une fois l'addition achevée, on a chauffé le mélange réactionnel au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 42,5 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans une ampoule à brome et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'une solution aqueuse à 7 pourcent d'hydroxyde d'ammonium et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de façon à obtenir 3,5 g d'une huile jaune identifiée comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)méthyle :

RMN (chloroforme) 7,0 - 8,4 δ (multiplet, 6H);
4,82 δ (singlet, 2H);
4,25 δ (quartet, 2H);
1,31 δ (triplet, 3H).

EXEMPLE VI

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-2'-oxopropyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 3,61 g (0,01 mole) d'acide 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoïque et 1,53 g (0,01 mole) de 1,5-diazobicyclo (5.4.0.) undéc-5-ène (DBU) dans 50 millilitres de benzène. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté 1,65 g (0,01 mole) de 2-chloroacétoacétate d'éthyle. On a ensuite chauffé le mélange réactionnel jusqu'au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 20,5 heures. On a alors refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans un entonnoir séparateur et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'une solution aqueuse à 7 pourcent d'hydroxyde d'ammonium et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C de façon à obtenir 3,1 g d'une huile brune identifiée comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-2'-oxopropyle:

RMN (acétone, d_6) 7,2 - 8,2 δ (multiplet, 6H);
5,8 δ (singlet, 1H);
4,2 δ (quartet, 2H);
2,3 δ (singlet, 3H).

EXEMPLE VII

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)butyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 3,61 g (0,01 mole) d'acide 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoïque et 1,53 g (0,01 mole) de DBU dans 50 millilitres de benzène. A la solution agitée et à la température ambiante, on a ajouté 2,19 g (0,01 mole) de 2-bromovalérate d'éthyle. On a ensuite chauffé le mélange réactionnel jusqu'au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 22 heures. On a alors refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans un entonnoir séparateur et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'une solution aqueuse à 7 pourcent d'hydroxyde d'ammonium et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C de façon à recueillir 2,2 g d'une huile brune identifiée comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhyl)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)butyle:

RMN (acétone d_6) 7,2 - 8,2 δ (multiplet, 6H);
5,25 δ (triplet, 1H);
4,28 δ (quartet, 2H);
0,8 - 1,9 δ (multiplet, 10H).

EXEMPLE VIII

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(phénoxycarbonyl)éthyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 3,61 g (0,01 mole) d'acide 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoïque et 1,53 g (0,01 mole) de DBU dans 50 millilitres de benzène. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté 2,29 g (0,01 mole) de 2-bromoacétate de phényle. On a ensuite chauffé le mélange réactionnel au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 22,5 heures. On a alors refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans une ampoule à brome et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'hydroxyde de sodium 1 Normal et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de manière à obtenir 2,58 g d'un liquide sirupeux vert clair, identifié comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(phénoxycarbonyl)éthyle :

RMN (acétone, d_6) 7,0 - 8,25 δ (multiplet, 11H);
5,5 δ (quartet, 1H);
1,68 δ (doublet, 3H).

EXEMPLE IX

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)propyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100

millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 3,61 g (0,01 mole) d'acide 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoïque et 1,53 g (0,01 mole) de DBU dans 35 millilitres de benzène. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté, goutte à goutte, 1,95 g (0,01 mole) de 2-bromobutyrate d'éthyle dans 15 millilitres de benzène. On a observé le déroulement d'une réaction exothermique. Après l'achèvement de l'addition, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 24 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans une ampoule à brome et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'une solution aqueuse à 7 pourcent d'hydroxyde d'ammonium et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium, on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de façon à obtenir 1,2 g d'un liquide sirupeux brun clair identifié comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)propyle:

RMN (acétone, d_6) 7,2 - 8,2 δ (multiplet, 6H);
5,15 δ (triplet, H);
4,2 δ (quartet, 2H);
1,9 δ (quartet, 2H);
0,8 - 1,3 δ (triplets chevau-chants, 6H).

EXEMPLE X

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-3'-methylbutyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 1,60 g (0,01 mole) d' α -hydroxyisocaproate d'éthyle et 0,79 g (0,01 mole) de pyridine dans 40 millilitres de chlorure de méthylène. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté goutte à goutte 3,79 g (0,01 mole) de chlorure de 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoyle dans 10 millilitres de chlorure de méthylène. On a observé le déroulement d'une réaction exothermique. Après achèvement de l'addition, on a chauffé le mélange réactionnel au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 46,5 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans un entonnoir séparateur et on l'a lavé successivement avec des fractions de 25 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'une solution aqueuse à 3,5 pourcent d'hydroxyde d'ammonium et d'eau. On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de manière à obtenir 3,99 g d'une huile brune et visqueuse, identifiée comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-3'-methylbutyle:

RMN (acétone, d_6) 7,2 - 8,3 δ (multiplet, 6H);
5,2 δ (triplet, 1H);
4,2 δ (quartet, 2H);
1,8 δ (multiplet, 3H);
0,8 - 1,4 δ (multiplet, 9H).

EXEMPLE XI

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-2'-hydroxypropyle

Dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 500 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique, on a introduit 19,56 g (0,04 mole) de 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-2'-oxopropyle (préparé de la manière décrite à l'Exemple VI) dans 100 millilitres de méthanol. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C) on a ajouté 3,14 g (0,05 mole) de cyanoborohydure de sodium et quelques gouttes d'un indicateur à base de méthyl-orange. On a ajouté goutte à goutte et à un débit suffisant pour maintenir la couleur de l'indicateur une solution d'acide chlorhydrique 2N et de méthanol 75:25 v/v. On a ensuite chauffé le mélange réactionnel au reflux et on l'a maintenu au reflux pendant 20 heures, puis on a refroidi le mélange réactionnel et on l'a concentré dans un évaporateur rotatif à 55°C. On a repris le résidu de la concentration dans 200 millilitres d'éther diéthylique, on a transféré la solution dans une ampoule à brome et on l'a lavée successivement avec des fractions de 100 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'hydroxyde de sodium 1 Normal et d'eau. On a ensuite séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium

et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de manière à obtenir 18,1 g d'un liquide sirupeux jaune, identifié comme étant du 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-2'-hydroxypropyle :

RMN (acétone, d_6) 7,2 - 8,3 δ (multiplet, 6H);
4,2 δ (multiplet, 3H);
3,2 δ (quartet, 2H);
1,3 δ (doublet chevauchant triplet, 5H).

EXEMPLE XII

5-(2-Chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-bromobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle

On a introduit 1,18 g (0,01 mole) de lactate d'éthyle et 0,79 g (0,01 mole) de pyridine dans 50 millilitres de chlorure de méthylène dans un ballon à 3 cols, d'une contenance de 100 millilitres, équipé d'un entonnoir d'addition, d'un condenseur à reflux et d'une barre d'agitation magnétique. A la solution agitée et à la température ambiante (environ 20°C), on a ajouté goutte à goutte 2,07 g (0,005 mole) de chlorure de 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-bromobenzoyle dans 10 millilitres de chlorure de méthylène. On a observé le déroulement d'une réaction exothermique. Après l'achèvement de l'addition, on a porté le mélange réactionnel au reflux et on l'a maintenu à la température de reflux pendant 66 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel, on l'a transféré dans une ampoule à brome et on l'a lavé successivement avec des fractions de 30 millilitres d'acide chlorhydrique 1 Normal, d'eau, d'une solution aqueuse à 7 pourcent d'hydroxyde d'ammonium et d'eau.

On a séché la phase organique lavée sur du sulfate de magnésium et on l'a concentrée dans un évaporateur rotatif à 55°C, de façon à recueillir 2,2 g d'un liquide sirupeux visqueux jaune, identifié comme étant le 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-bromobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle:

RMN (acétone, d_6) 7,0 - 8,0 δ (multiplet, 6H);
5,25 δ (quartet, 1H);
4,18 δ (doublet, 3H);
1,68 δ (doublet, 3H);
1,18 δ (triplet, 6H).

Bien que l'on ait illustré ci-dessus des synthèses des composés conformes à la présente invention, avec un certain détail dans les exemples I à XII qui précédent, il faut bien comprendre que n'importe quel composé conforme à l'invention peut être préparé par les spécialistes de la technique en faisant simplement varier le choix des matières de départ et en utilisant les techniques illustrées ou d'autres techniques convenables.

On a constaté que les composés conformes à l'invention convenaient pour réguler la croissance d'un certain nombre de plantes indésirables, c'est-à-dire les mauvaises herbes, lorsqu'on les appliquait en une quantité efficace du point de vue herbicide au milieu de croissance, avant l'émergence des mauvaises herbes ou sur les mauvaises herbes après leur émergence du milieu de croissance. L'expression "quantité efficace du point de vue herbicide" définit la quantité de composé ou de mélange de composés qui est nécessaire pour nuire ou pour endommager les mauvaises herbes au point de rendre ces

mauvaises herbes incapables de récupérer après l'application. La quantité d'un composé particulier ou d'un mélange particulier de composés appliquée afin de faire preuve d'un effet herbicide satisfaisant, peut varier entre de larges limites et dépend de toute une série de facteurs, comme, par exemple, la résistance d'une espèce de mauvaise herbe particulière, l'ampleur de l'infestation par les mauvaises herbes, les conditions climatiques, la nature de la terre ou du sol, le procédé d'application et analogues. De manière typique, on utilise une quantité aussi faible qu'environ 225 g à 11,2 kg de composé ou d'un mélange de composés par hectare. Bien évidemment, l'efficacité d'un composé particulier vis-à-vis d'une espèce particulière de mauvaise herbe peut être aisément déterminée par un essai en champ ou en laboratoire, relativement direct, ainsi que les spécialistes de la technique le savent parfaitement bien.

On peut utiliser les composés conformes à la présente invention tels quels ou en combinaison avec des adjuvants agronomiquement acceptables, des véhicules inertes, d'autres herbicides ou d'autres composés agricoles couramment employés, par exemple des pesticides, des stabilisants, des agents de sécurité, des fertilisants et analogues. Les composés conformes à la présente invention, qu'ils soient ou non en combinaison avec d'autres matières agronomiquement acceptables, s'appliquent typiquement sous la forme de poussières, de granules, de poudres mouillables, de solutions, de suspensions, d'aérosols, d'émulsions, de dispersions et analogues, d'une manière bien connue des spécialistes de la technique

Lorsque l'on combine les composés conformes à la présente invention à d'autres matières agronomiquement acceptables, typiquement utilisées, la quantité du ou des composés conformes à la présente invention présente dans la composition de combinaison, peut varier entre de larges limites, par exemple d'environ 0,05 à environ 95 pourcent en poids du poids de la composition. De manière typique, de telles compositions contiennent d'environ 5 à environ 75 pourcent en poids du ou des composés selon l'invention.

On a constaté que les composés conformes à la présente invention étaient efficaces pour combattre toute une série de mauvaises herbes à larges feuilles et gazonneuses, en doses d'application de 2,24 kg /hectare ou moins, avant ou après l'émergence, sans pour autant endommager notablement les plantes vivrières souhaitables, par exemple le maïs, le blé, le riz et le soya . A titre d'exemples de mauvaises herbes que l'on peut combattre de manière efficace par l'application des composés conformes à la présente invention, on peut citer les suivantes : *Brassica kaber*, *Setaria glauca*, *Digitaria sanguinalis*, *Sesbania spp.*, *Abutilon theophrasti*, *Sorghum halepense*, *Echinochloa crusgalli*, *Datura stramonium*, *Sida spinosa*, *Ipomoea purpurea (Roth)*, etc.

On a testé certains des composés préparés conformément aux procédés décrits dans les exemples I à XII en ce qui concernait leur activité herbicide contre certaines espèces de mauvaises herbes, dans des conditions de laboratoire réglées de lumière, de température et

d'humidité. On a planté les semences des mauvaises herbes choisies dans des parterres. Pour les essais relatifs à la pré-émergence, on a traité les parterres par le composé choisi immédiatement après la plantation. Pour les essais relatifs à la post-émergence, on a traité les parterres par le composé choisi après une période de germination de deux semaines. On a appliqué le composé aux parterres par pulvérisation d'une solution du composé dans un solvant, à la dose d'application indiquée. On a observé l'état de croissance des mauvaises herbes et on a évalué l'effet toxique du composé périodiquement après son application.

On a résumé ci-dessous, sous forme de tableau, les mauvaises herbes (identifiées par leurs noms latins) et les composés appliqués (indiqués par un "X" et identifiés par référence à l'exemple dans lequel on en a décrit la préparation) à l'espèce de mauvaise herbe. Dans chaque cas, on a appliqué le composé préalablement à l'émergence à la dose de 2,24 kg de composé par hectare.

Mauvaise herbe	Composé									
	I	II	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
<i>Sida spinosa</i>	X	X	X	X						
<i>Datura stramonium</i>	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
<i>Brassica kaber</i>		X	X	X	X	X	X	X	X	
<i>Setaria glauca</i>	X	X	X	X	X	X	X	X		
<i>Digitaria sanguinalis</i>	X	X	X	X	X		X	X	X	
<i>Sorghum halepense</i>	X	X	X	X	X	X	X			
<i>Sesbania spp.</i>		X	X	X	X		X			
<i>Abutilon theophrasti</i>	X	X	X	X	X					
<i>Ipomoea purpurea</i>	X	X	X	X	X					
<i>Avena fatua</i>		X		X			X			
<i>Echinochloa crusgalli</i>	X	X	X	X	X			X		

Dans chacun des tests susmentionnés, on a observé que toutes les mauvaises herbes soumises à l'essai ont été tuées ou qu'elles avaient subi un endommagement tel qu'elles n'avaient pas encore récupéré dans les 21 à 22 jours suivant l'application du composé particulier.

Dans le Tableau qui suit, on a appliqué le composé spécifié après l'émergence à l'espèce de mauvaise herbe indiquée à la dose de 2,24 kg de composé par hectare.

Mauvaise herbe	Composé									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
<i>Sida spinosa</i>	X			X	X				X	
<i>Datura stramonium</i>	X	X	X	X	X	X		X	X	X
<i>Brassica kaber</i>	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>Sétaria glauca</i>	X			X	X	X		X	X	X
<i>Digitaria sanguinalis</i>	X									
<i>Sorghum halepense</i>	X		X	X	X					
<i>Sesbania spp.</i>	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>Abutilon theophrasti</i>	X		X	X	X			X	X	
<i>Ipomoea purpurea</i>	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
<i>Avena fatua</i>	X		X	X	X					
<i>Echinochloa crusgalli</i>	X			X	X					
<i>Xanthium pensylvanicum</i>	X		X	X	X					

Dans chacun des essais précités, on a observé que toutes les mauvaises herbes avaient été tuées ou qu'elles avaient subi un préjudice tel qu'elles n'avaient pas encore récupéré dans les 21 à 22 jours suivant l'application du composé particulier.

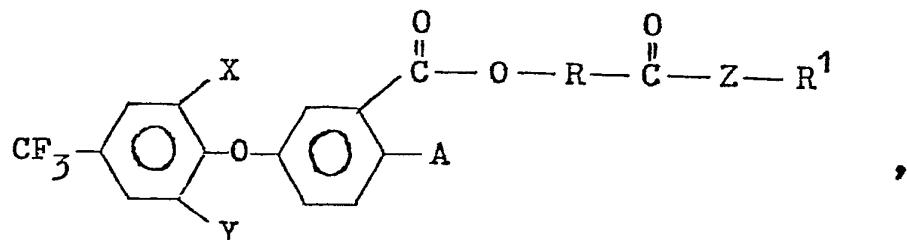
On a observé que les composés conformes à l'invention, dans lesquels le substituant " A " est autre qu'un groupe nitro, par exemple un atome d'halogène et, plus spécifiquement, un atome de brome (tel qu'illustre par le composé préparé conformément au mode opératoire

décrit à l'exemple XII), présentaient une activité herbicide quelque peu meilleure lorsqu'on les appliquait après l'émergence plutôt qu'avant l'émergence, en doses inférieures à environ 5,60 kg par hectare, par exemple à raison d'environ 2,24 kg par hectare ou moins encore. On a constaté que les composés conformes à l'invention, dans lesquels le substituant "A" représente un groupe nitro, étaient généralement efficaces, tant au cours de l'application en pré-émergence qu'au cours de l'application en post-émergence, en doses d'application de 2,24 kg/hectare ou moins encore.

Bien que l'on ait décrit l'invention ci-dessus avec de considérables détails concernant ses formes de réalisation illustratives, il est bien entendu que la portée de l'invention ne s'y limite nullement et que l'on peut apporter à ces détails et à ces formes de réalisation de nombreuses modifications et variantes sans pour autant sortir du cadre et de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1.- Composés représentés par la formule



dans laquelle:

A représente un atome d'halogène, un groupe cyano ou nitro;

X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène;

Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe cyano, trifluorométhyle ou alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

Z représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre;

R représente un groupe alkylidène ou alkylidène mono-substitué contenant de 1 à 3 atomes de carbone, où le substituant est choisi parmi les radicaux alkyle, oxoalkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ; et

R^1 est choisi parmi les ions agronomiquement acceptables, l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyle ou alcoxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone, cycloalkyle contenant de 3 à 8 atomes de carbone, phényle ou phényle mono-, di- ou tri-substitué, où le ou les substituants sont choisis parmi les halogènes, les radicaux alkyle et alcoxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone, cyano, nitro ou trifluorométhyle.

2.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que Z représente un atome d'oxygène .

3.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que R¹ représente un groupe alkyle contenant jusqu'à 4 atomes de carbone.

4.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que A représente un radical nitro.

5.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que A représente un atome d'halogène ou un groupe cyano.

6.- Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que A représente un radical nitro, Z représente un atome d'oxygène, R¹ représente un groupe alkyle possédant jusqu'à 4 atomes de carbone, X représente un atome d'hydrogène et Y représente un atome d'halogène.

7.- Composés suivant la revendication 1, choisis parmi les substances qui suivent: 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle ; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonylméthyl)-éthyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 2'-éthoxy-carbonyle ; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy-2-nitrobenzoate de 2'-(éthoxycarbonyl)éthyle ; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)méthyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl-2'-oxopropyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)butyle ; 5-(2-chloro-4-trifluorométhyl-

phénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(phénoxycarbonyl)éthyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)propyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-3'-méthylbutyle; 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-nitrobenzoate de 1'-éthoxycarbonyl-2'-hydroxypropyle, et 5-(2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy)-2-bromobenzoate de 1'-(éthoxycarbonyl)éthyle.

8.- Compositions herbicides contenant une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé ou d'un mélange de composés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9.- Procédé pour combattre la croissance de mauvaises herbes, caractérisé en ce que l'on applique une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé ou d'un mélange de composés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, soit au milieu de croissance avant l'émergence des mauvaises herbes, soit sur les mauvaises herbes après leur émergence de leur milieu de croissance.

R E S U M E

Compositions herbicides, contenant un composé de la formule ci-dessous, où A désigne un atome d'halogène, un groupe cyano ou nitro, X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, Y représente un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe cyano, trifluorométhyle ou alkyle, Z représente un atome d'oxygène ou de soufre, R représente un groupe alkylidène éventuellement monosubstitué et R¹ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, un ion agronomiquement acceptable ou un groupe phényle éventuellement mono-, di ou tri-substitué.

