



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 898.127

Classif. Internat.: C07C/A01N

Mis en lecture le: 30-04-1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 28 octobre 1983 à 15 h. 15*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : MONSANTO COMPANY
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63167
(Etats-Unis d'Amérique),

repr. par Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Dérivés N-substitués de N-(phosphonométhyl)
aminoéthanal
(Inv. : R.K. Singh)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 1 novembre 1982,
n° 437.985 au nom de R.K. Singh dont elle est l'ayant cause.

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 30 avril 1984
PAR DELEGATION SPECIALE:
Le Directeur

L. WUYTS

MEMOIRE DESCRIPTIF
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE
BREVET D'INVENTION EN BELGIQUE

Dérivés N-substitués de N-(phosphonométhyl) aminoéthanal.

Société dite : MONSANTO COMPANY
Inventeur : Rajendra Kumar Singh

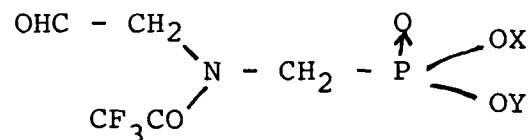
Priorité conventionnelle : demande de brevet d'invention
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 1 novembre 1982
sous le numéro 437 985, au nom de l'inventeur.

La présente invention concerne de nouveaux composés qui sont utiles comme herbicides de post-émergence, en particulier contre les mauvaises herbes à feuilles ^{larges}. Les composés sont des dérivés de la N-phosphonométhylglycine qui est elle-même un herbicide de post-émergence non-sélectif efficace comme il est entièrement décrit dans le brevet US No. 3 799 758.

L'activité herbicide organique d'un composé souvent n'est pas aisément prévisible, en grande partie parce que le mode précis de fonctionnement des herbicides organiques n'est pas entièrement connu. Il est par conséquent difficile de prévoir quelle combinaison de groupements fonctionnels sera efficace.

Un petit groupe de composés a maintenant été identifié qui, au contraire d'un nombre de composés étroitement associés, présente une activité herbicide de post-émergence, en particulier, contre les mauvaises herbes à feuilles larges.

Les nouveaux composés de la présente invention ont la formule générale :



où X et Y sont des groupements aryles ou alkaryles, halo-substitués ou non-substitués. Le groupement préféré est un groupement phényle mais un ou les deux groupements de X et Y peuvent être par exemple, un groupement chlorophényle, dichlorophényle, tolyle ou naphthyle.

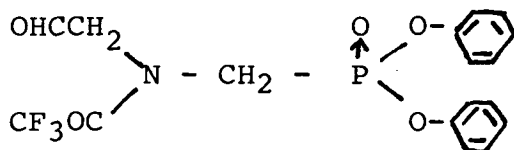
Un procédé préféré de fabrication des nouveaux composés de l'invention comprend la réaction d'un phosphite de diaryle (le groupement aryle étant choisi pour donner X et Y dans la formule ci-dessus) avec de la 1,3,5-triallylhexahydrosymtriazine dans de l'acétonitrile à une température d'environ 25°C pour donner de la N-phosphonométhylallylamine. On fait alors réagir celui-ci avec de l'anhydride trifluoroacétique habituellement à environ 0-5°C dans du

dichlorure de méthylène et en présence d'un accepteur de protons tel que la triéthylamine pour amener une substitution sur l'azote du groupement allylamine par un groupement trifluoroacétyle. Le composé de l'invention peut être créé à partir de ce composé intermédiaire par oxydation en aldéhyde par l'action de l'ozone à une température inférieure à -50°C et de préférence à environ -70 à -80°C dans un solvant d'alcool avec le méthanol .

La présente invention sera maintenant décrite davantage en se référant aux exemples suivants qui ont un but illustratif seulement et il est prévu qu'ils n'impliquent aucune limitation sur la portée essentielle de l'invention.

Exemple 1

Cet exemple décrit un procédé de préparation d'un composé de l'invention ayant la formule :



On a mélangé de l'allylamine (1 mole) avec 50 ml d'éthanol dans un récipient de réaction , on l'a disposé dans un bain d'eau et on a ajouté une mole de formaldéhyde (en solution aqueuse à 37%) en agitant de telle façon que la température ne dépasse pas 30°C . On a permis au mélange agité de reposer durant deux jours et on l'a concentré pour éliminer l'éthanol . On a alors dilué le mélange avec 200 ml d'éther et on l'a lavé avec de l'eau, de la saumure et on l'a finalement séché sur du sulfate de magnésium. Après élimination du solvant , il restait 82,39 g d'une huile ayant la formule empirique $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3$. On a identifié cette huile comme étant la 1,3,5-triallylhexahydro-sym-triazine par son spectre de résonance magnétique protonique dans du deutérochloroforme.

On a mélangé ce produit de la réaction (0,2 mole , 13,8 g) avec une quantité équimolaire (52,0 g) de phosphite de diphényle dans 200 ml d'acétonitrile et on a permis au

mélange de reposer une nuit à température ambiante.

On a alors éliminé le solvant pour donner 65,96 g de produit de réaction, N-(diphénylphosphonométhyl)allylamine.

5 On a alors fait réagir le produit (18,18g, 0,06 mole) avec 0,12 mole (25,2 g) d'anhydride trifluoroacétique et de la triéthylamine (0,13 mole, 13,13 g) dans 225 ml de dichlorométhane. Cette réaction a placé un substituant de trifluoroacétyl sur le groupement amine et a donné
10 22,8 g de ce dérivé.

Le composé selon la présente invention a été obtenu à partir de cet intermédiaire final en faisant barboter de l'ozone au travers d'une solution de 4,18 g (0,0104 mole) de l'intermédiaire dissous dans 200 ml de
15 méthanol durant environ 5 minutes à environ - 78°C. A ce moment, la solution a tourné au bleu. On a ajouté du sulfure de diméthyle (2 ml) et on a permis à la solution de chauffer jusqu'à température ambiante.

Après 6 heures, on a ajouté 2 ml supplémentaires
20 de sulfure de diméthyle et on a permis au mélange de la réaction de reposer durant 1,5 heures supplémentaires. Ceci a donné un produit d'aldéhyde brut dans une solution méthanolique. On a concentré cette solution, on l'a dilué avec 200 ml de dichlorométhane, on l'a lavé avec de l'eau
25 trois fois, on l'a ensuite séché sur du sulfate de sodium durant quelques minutes. On a alors laissé le mélange de la réaction séché dans un réfrigérateur durant une nuit. Le jour suivant, on a éliminé le solvant pour obtenir 4,5 g de produit qui a été purifié par chromatographie sur
30 colonne sur gel de silice et on^a élué le produit par un mélange 50/50 (en volume) de cyclohexane et d'acétate d'éthyle. Le produit purifié, l'ester diphenylique de l'acide [(2-oxoéthyl) (trifluoroacétyl) amino]méthyl phosphonique a été obtenu avec un rendement théorique de
35 41% et on a montré qu'il avait la structure donnée ci-dessus en mettant en oeuvre une analyse de résonance magnétique

nucléaire protonique.

Exemple 2

Cet exemple montre l'activité de post-émergence du
5 composé produit dans l'exemple 1 et montre par l'utilisation
de valeurs comparative; la nature surprenante de la découverte
de cette activité.

On a réalisé une solution à 10% du tétrahydrofurane
du composé produit dans l'exemple 1 sous forme d'une
10 solution à pulvériser comprenant 3 parties de cyclohexanone
et une partie d'agent tensio-actif (35 parties de sel
de butylamine de l'acide dodécylbenzènesulfonique et 65
parties de talloil condensé avec de l'oxyde d'éthylène
selon un rapport de 11 moles d'oxyde éthylène pour 1 mole
15 de talloil). On a alors appliqué cette solution à
pulvériser sur des plantes âgées de deux semaines
d'espèces indiquées, en quantités suffisantes pour donner
les taux d'application indiqués. Les plantes ont alors
été disposées dans une serre et laissées sous de bonnes
20 conditions de croissance durant quatre semaines. On a
observé l'état des plantes après deux et quatre semaines
et une détermination a été faite de l'étendue des dégâts
qu'elles ont subis. Ceci a été traduit en un code comme
suit :

25 0-24% de dégâts - 0
25-49% de dégâts - 1
50-74% de dégâts - 2
75-99% de dégâts - 3
100 % détruites - 4

30 Les plantes traitées et la lettre code assignée à celles-ci
étaient comme suit:

Chardon du Canada - A
Nielle des champs - B
Feuille de velours - C
35 Volubilis des jardins - D
Quart d'agneau - E
Belle herbe - F

- Carex jaune des noyers - G
- Herbe de charlatan - H
- Jeunes plants d'herbe
- 5 de Johnson - I
- Brome duveteux - J
- Herbe de basse-cour - K
- Soja - L
- Betterave à sucre - M
- 10 Blé - N
- Riz - O
- Sorgho - P

L'activité herbicide du composé traité était comme il est montré dans le tableau I.

15

TABLEAU I

Taux d'appli- cation (kg/ha)	Observations (semaines après traitement)	Mauvaises herbes à feuilles larges					Mauvaises herbes à feuilles étroites					Plantes cultivées					
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
20 11,2	2	1	2	2	2	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	4	2	1	2	2	4	4	0	0	1	0	2	1	1	1	1	1
5,6	2	1	3	1	1	2	4	0	0	0	0	2	1	0	0	0	1
	4	1	4	1	1	3	4	0	0	0	0	2	1	1	1	0	1

25

Il semblerait qu'en général, l'activité herbicide du composé soit dirigée contre les mauvaises herbes à feuilles larges avec relativement peu de dégâts causés aux plantes cultivées ou aux mauvaises herbes à feuilles étroites.

30

D'après les valeurs illustratives présentées ci-dessus, il doit être clair que la réaction herbicide dépendra du composé employé, du taux d'application, de l'espèce de plante impliquée et d'autres facteurs bien compris de ces spécialistes en la matière.

35

Les compositions herbicides (y compris des concentrés qui exigent une dilution avant l'application aux

plantes) selon l'invention contiennent au moins un ingrédient actif et un adjuvant sous forme liquide ou solide.

Les compositions sont préparées en mélangeant l'ingrédient
 5 actif avec un adjuvant tel qu'un diluant, un produit d'extension, un véhicule ou un agent de conditionnement pour réaliser une composition sous forme de particules finement divisées solides, de pastilles, de solutions, de dispersions ou émulsions. Donc l'ingrédient actif peut
 10 être utilisé avec un adjuvant tel qu'un solide finement divisé, un liquide d'origine organique, de l'eau, un agent de mouillage, un agent de dispersion, un agent émulsifiant ou toute combinaison convenable de ceux-ci.

Du point de vue économie et pratique, l'eau est le
 15 diluant préféré. Cependant on a trouvé que les composés selon l'invention sont susceptibles de subir une hydrolyse en milieu aqueux et, dans certain cas, ceci peut imposer l'utilisation d'un milieu de solvant non-aqueux tel que le tétrahydrofurane.

20 Les compositions herbicides selon l'invention, en particulier les liquides et les poudres solubles, contiennent de préférence un agent de conditionnement un ou plusieurs agents tensio-actifs en quantités suffisantes pour rendre une composition donnée aisément dispersable
 25 dans l'eau ou dans une huile. L'incorporation d'un agent tensio-actif dans les compositions augmente grandement leur efficacité. Par l'expression "agent tensio-actif" il doit être clair que des agents de mouillage, des agents de dispersion, des agents de mise en suspension, et des agents émulsifiants y sont compris. Des agents
 30 anioniques, ioniques et non-ioniques peuvent être utilisés avec une facilité égale.

Les agents de mouillage préférés sont les alkyl-
 benzène et alkyl- naphthalène sulfonates, les alcools
 35 gras sulfatés, les amines ou amides^{d'}acides, des esters d'acides à longue chaîne d'isothionate de sodium, des esters de sulfosuccinate de sodium, les esters^sd'acides gras

4

sulfatés ou sulfonatés, les sulfonates de pétrole, les huiles végétales sulfonatées, les glycols acétyléniques ditertiaires, les dérivés de polyoxyéthylène

5 d'alkylphénols (en particulier isooctylphénol et nonylphénol) et les dérivés de polyoxyéthylène de monoesters d'acides gras supérieurs d'anhydrides d'hexitol (par exemple le sorbitan).

Des agents de dispersion préférés sont la méthyl-

10 cellulose, l'acool polyvinylique, les lignine sulfonates de sodium, les naphthalène sulfonates d'alkyles polymères, le naphthalène sulfonate de sodium, le bisnaphthalène sulfonate de polyméthylène et les N-méthyl - N-(acide à longue chaîne) laurates de sodium.

15 Les compositions de poudres dispersables dans le solvant peuvent être réalisées en contenant un ou plusieurs ingrédients actifs, un produit d'extension solide inerte, et un ou plusieurs agents de mouillage ou de dispersion. Les produits d'extension solides

20 inertes sont habituellement d'origine minérale tels que les argiles naturelles, les terres^à diatomées, et des minerais synthétiques provenant de la silice etc. Des exemples de tels produits d'extension sont les kaolinites, l'argile attapulгите et le silicate de magnésium

25 synthétique. Des poudres dispersables selon l'invention habituellement contiennent environ 5 à 95 parties en poids d'ingrédients actifs, environ 0,25 à 25 parties en poids d'agent de mouillage, environ 0,25 à 25 parties en poids d'agent de dispersion, et environ 4,5 à environ

30 94,5 parties en poids de produit d'extension solide inerte, toutes les parties étant exprimées en poids de la composition totale. Où cela est nécessaire, environ 0,1 à 2,0 parties en poids de produit d'extension inerte solide peuvent être remplacés par un inhibiteur

35 de corrosion ou un agent anti-mousse ou les deux.

Des suspensions peuvent être préparées en mélangeant ensemble et en broyant une pâte d'un ingrédient actif

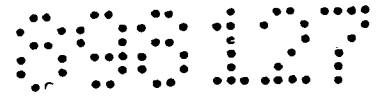
insoluble en présence d'un agent de dispersion pour
 obtenir une pâte concentrée de particules très finement
 divisées. La suspension concentrée résultante est
 5 caractérisée par sa dimension extrêmement petite de
 particules, de sorte que lorsqu'elle est diluée
 et pulvérisée, le recouvrement est très uniforme.

Des huiles émulsifiables sont habituellement des
 solutions d'ingrédients actifs dans des solvants non-
 10 miscibles dans l'eau ou partiellement non-miscibles dans
 l'eau ensemble avec un agent tensio-actif. Des solvants
 convenables pour l'ingrédient actif selon l'invention
 sont les hydrocarbures et les éthers, esters, ou cétones
 non-miscibles dans l'eau. Les compositions d'huiles
 15 émulsifiables contiennent en général environ 5 à 95 parties
 d'ingrédient actif, environ 1 à 50 parties d'agent
 tensio-actif et environ 4 à 94 parties de solvant, toutes
 les parties étant exprimées en poids basées sur le poids
 total d'une huile émulsifiable.

20 Des compositions selon l'invention peuvent également
 contenir d'autres additifs, par exemple des fertilisants,
 des phytotoxiques et des produits régulateurs de la
 croissance des plantes, des pesticides etc. utilisés
 comme adjuvants ou en combinaison avec l'un quelconque
 25 des adjuvants ci-dessus. Les compositions selon l'inven-
 tion peuvent également être mélangées avec d'autres
 matières, des fertilisants, d'autres phytotoxiques,
 etc. et appliquées en une seule application. Des produits
 chimiques utilisables en combinaison avec les ingrédients
 30 actifs selon l'invention soit simultanément, soit ~~successivement~~
 comprennent par exemple les triazines, urées, carbamates,
 acétamides, acétanilides, uraciles, acides acétiques,
 phénols, thiolcarbamates, triazoles, acides benzoïques,
 nitriles, etc. tels que :

- 35 acide 3-amino-2,5-dichlorobenzoïque
- 3-amino-1,2,4-triazole
- 2-méthoxy-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine

- 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine
 2-chloro-N,N-diallylacétamide
 diéthylldithiocarbamate de 2-chloroallyle
 5 N'-(4-chlorophénoxy)phényl-N,N-diméthylurée
 dichlorure de 1,1-diméthyl-4,4'-bipyridinium
 m-(3-chlorophényl)carbamate d'isopropyle
 acide 2,2-dichloropropionique
 S-2,3-dichloroallyl N,N-diisopropylthiol-carbamate
 10 N,N-diisopropylthiolcarbamate
 acide 2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoïque
 2,6-dichlorobenzonitrile
 N,N-diméthyl-2,2-diphénylacétamide
 sol de 6,7-dihydrodipyrido(1,2,-a:2',1'-c)pyrazidinium
 15 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
 4,6-dinitro-o-sec-butylphénol
 2-méthyl-4,6-dinitrophénol
 N,N-dipropylthiolcarbamate d'éthyle
 acide 2,3,6-trichlorophénylacétique
 20 5-bromo-3-isopropyl-6-méthyluracile
 3-(3,5-dichlorophényl)-1-méthoxy-1-méthylurée
 acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique
 3-(p-chlorophényl)-1,1-diméthylurée
 1-butyl-3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthylurée
 25 acide N-1-naphtylphthalamique
 sel de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium
 2-chloro-4,6-bis(isopropylamino)s-triazine
 2-chloro-4,6-bis(éthylamino)-s-triazine
 éther de 2,4-dichlorophényl-4-nitrophényle
 30 alpha, alpha, alpha-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-
 p-toluidine
 S-propyl dipropylthiolcarbamate
 acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
 N-isopropyl-2-chloroacétanilide
 35 2',6'-diéthyl-N-méthoxyméthyl-2-chloroacétanilide
 sel acide de méthane arsonate monosodique



69

- 10 -

méthane arsonate disodique
N-(1,1-diméthylpropyl)-3,5-dichlorobenzamide

Des fertilisants utiles en combinaison avec les
5 ingrédients actifs comprennent par exemple le
nitrate d'ammonium , l'urée, la potasse et le superphos-
phate.

En opérant selon la présente invention, on applique
directement ou indirectement aux plantes des quantités
10 herbicides efficaces des compositions . L'application
de compositions liquides et solides particulières aux
plantes peut être mise en oeuvre par des procédés habituels
par exemple par dispositif de formation de poussières
pulvérisateur télescopique et à main , dispositif
15 de pulvérisation de poussière. Des compositions peuvent
également être appliquées à partir d'avions sous forme
de poussière ou d'une pulvérisation par suite de leur efficac-
ité à faible dosage.

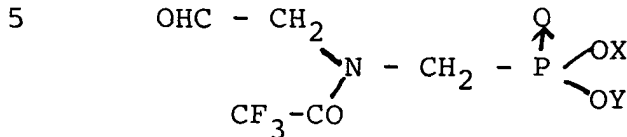
L'application d'une quantité efficace du point de
20 vue herbicide du composé selon l'invention aux plantes
est un aspect important de la mise en oeuvre de la présente
invention. La quantité exacte d'ingrédients actifs
à utiliser dépend de la réponse souhaitée de la part de
la plante aussi bien que d'autres facteurs tels que
25 les espèces de plantes, les conditions de l'environnement,
ainsi que du composé spécifique utilisé. En général, les
ingrédients actifs sont utilisés en quantités efficaces
du point de vue herbicide équivalentes à environ 2 à en-
viron 15 kg /hectare.

30 Bien entendu diverses modifications peuvent être
apportées par l'homme de l'art aux produits et procédés
qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemple
non limitatif sans sortir du cadre de l'invention.

35

Revendications:

1. Dérivé de N-(phosphonométhyl) aminoéthanal caractérisé en ce qu'il a la formule:



où X et Y sont chacun choisis individuellement à partir de groupements consistant en des radicaux aryles et
10 alkaryles C₆ et C₁₀ et d'équivalents substitués par un halogène des mêmes radicaux.

2. Dérivés de N-(phosphonométhyl) aminoéthanal selon la revendication 1, caractérisé en ce que X et Y représentent chacun le même groupe.

15 3. Dérivés de N-(phosphonométhyl) aminoéthanal selon la revendication 1, caractérisé en ce que X et Y sont tous deux un groupement phényl .

4. Procédé pour contrôler la croissance des mauvaises herbes à feuilles larges caractérisé en ce qu'il comprend
20 l'application aux mauvaises herbes d'une quantité efficace du point de vue herbicide d'un dérivé de N-(phosphonométhyl) aminoéthanal selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

5. Procédé herbicide selon la revendication 4, caractérisé en ce que le dérivé de N-(phosphonométhyl) aminoéthanal est l'ester diphénylique de l'acide [(2-oxoéthyl) (trifluoroacétyl) -amino] méthyl phosphonique.

6. Composition herbicide comprenant de 5 à 95% en poids d'une quantité efficace du point de vue herbicide
30 du dérivé de N-(phosphonométhyl) aminoéthanal selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 95 à 5% d'un adjuvant.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'elle comprend 5 à 95% en poids d'une quantité
35 efficace du point de vue herbicide d'un ester diphénylique de l'acide [(2-oxoéthyl) (trifluoroacétyl) amino] méthyl,

000107 ↗

- 12 -

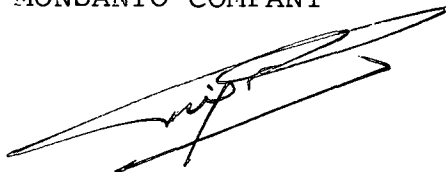
phosphonique et 95 à 5% en poids d'un adjuvant.

Approuvé: 4 mots
ajoutés

↙

Bruxelles, le 28 octobre 1983

P. PON. Société dite :
MONSANTO COMPANY

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'P. PON.', written over a horizontal line.