

81911
Brevet N°
19 novembre 1979
Titre délivré:

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

D. 50.841



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

616
15.11.80

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ (1)
B.V., Carel van Bylandtlaan 30, DEN HAAG, Pays-Bas, représentée
par Monsieur Jacques de Muyser agissant en qualité de (2)
mandataire

dépose ce dix-neuf novembre 1900 soixante-dix-neuf (3)
à 15 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 :
"Dérivés d'acide phénoxyphénoxypropionique, procédé pour (4)
leur préparation, compositions herbicides les contenant et
procédé pour lutter contre les mauvaises herbes les utilisant".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
voir au verso (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de Den Haag le 16 octobre 1979
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 19 novembre 1979

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) Brevet déposée(s) en (7) Grande-Bretagne
le 21 novembre 1978 (No. 45374/78) (8)

au nom de la déposante (9)
35, bd. Royal élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à 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.

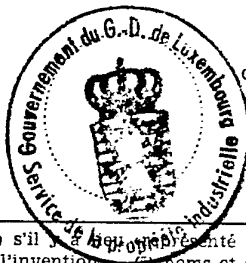
Le mandataire

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 :

19 novembre 1979

à 15 heures



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

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a plusieurs inventeurs — (3) agissant en qualité de mandataire — (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.

- 1.- Richard Mark SCOTT, 119, Westerham Road, SITTINGBOURNE,
Kent, Grande-Bretagne
- 2.- Geoffrey David ARMITAGE, 42, The Halt, WHITSTABLE, Kent,
Grande-Bretagne
- 3.- Ernest HADDOCK, 187 Queensborough Road, SHEERNESS, Kent,
Grande-Bretagne

81911
Brevet N°
du 19 novembre 1979
Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

D. 50.841



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

Ag. 6.11
15.11.80

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ (1)
B.V., Carel van Bylandtlaan 30, DEN HAAG, Pays-Bas, représentée
par Monsieur Jacques de Muyser agissant en qualité de (2)
mandataire

dépose ce dix-neuf novembre 1900 soixante-dix-neuf (3)
à 15 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 :
"Dérivés d'acide phénoxyphénoxypropionique, procédé pour (4)
leur préparation, compositions herbicides les contenant et
procédé pour lutter contre les mauvaises herbes les utilisant".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
voir au verso (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de Den Haag le 16 octobre 1979
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 19 novembre 1979

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) Brevet déposée(s) en (7) Grande-Bretagne
le 21 novembre 1978 (No. 45374/78) (8)

au nom de la déposante (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bd. Royal (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.

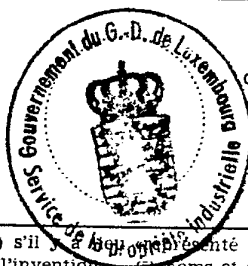
(Le mandataire)

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 :

19 novembre 1979

à 15 heures



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

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu, 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,

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / ~~du modèle d'utilité~~

En GRANDE-BRETAGNE

Du 21 novembre 1978



Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

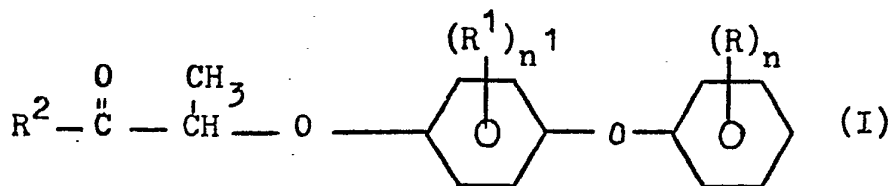
pour: "Dérivés d'acide phénoxyphénoxypropionique, procédé pour leur préparation, compositions herbicides les contenant et procédé pour lutter contre les mauvaises herbes les utilisant".

K

La présente invention concerne des dérivés d'acide phénoxyphénoxypropionique, des procédés pour leur préparation, des compositions herbicides les contenant et un procédé de lutte contre les mauvaises herbes les utilisant.

Il a été décrit que certains dérivés d'acide 4-phénoxy-phénoxy-alpha-propionique ont un excellent effet herbicide sélectif contre les mauvaises herbes dans des plantes cultivées. La demanderesse a maintenant trouvé que certains isomères optiques isolés de ces composés présentent un effet herbicide bien plus fort contre les mauvaises herbes que les mélanges racémiques. De plus, d'une manière particulièrement surprenante, les effets phytotoxiques de ces isomères isolés contre les plantes cultivées ne sont pas notablement plus forts que les effets des mélanges racémiques. Les isomères optiques isolés ont donc une sélectivité notablement améliorée entre les mauvaises herbes et les plantes cultivées par rapport aux mélanges racémiques.

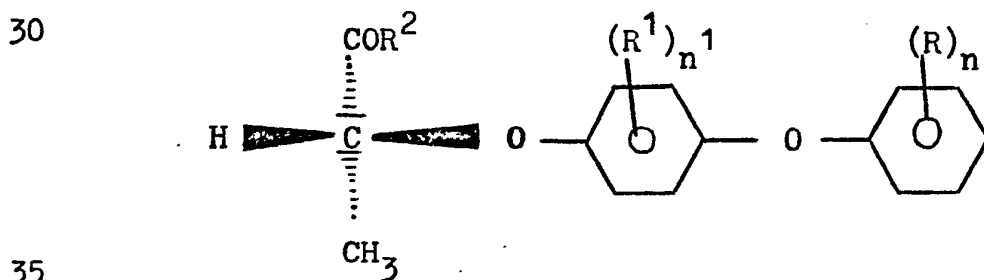
L'invention concerne l'isomère R d'un composé de la formule générale :



dans laquelle n représente 0 ou un nombre entier de

1 à 3 ; n^1 représente 0 ou un nombre entier de 1 à 3 ;
 chaque R représente indépendamment un atome d'halo-
 gène, un groupe méthoxy ou un groupe alcoyle ayant de
 1 à 4 atomes de carbone ; chaque R^1 représente indé-
 5 pendamment un atome d'halogène ou un groupe méthyle ;
 et R^2 représente un groupe de la formule générale
 OR^3 , SR^4 , NHR^5 ou NR^6R^7 , où R^3 représente un équiva-
 lent d'un cation formateur de sel, un atome d'hydro-
 gène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 10 atomes de
 10 carbone, un groupe trichloroéthyle, un groupe alcényle
 ayant de 2 à 4 atomes de carbone, un groupe cyclohexyle
 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes
 méthyle, un groupe cyclopentyle, un groupe phényle
 éventuellement substitué par un ou deux atomes d'ha-
 15 logènes ou un groupe benzyle ; R^4 représente un groupe
 alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe
 phényle éventuellement substitué par un ou deux atomes
 d'halogènes, ou un groupe benzyle ; R^5 représente un
 atome d'halogène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 4
 20 atomes de carbone, un groupe phényle éventuellement
 substitué par un ou plusieurs substituants choisis
 parmi les atomes d'halogènes et les groupes $-CF_3$,
 $-OCF_2CF_2H$ et $-CO_2CH_3$ ou un groupe benzyle ; R^6 repré-
 sente un groupe alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de
 25 carbone ; et R^7 représente un groupe alcoyle ou
 alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

L'isomère R d'un composé de la formule générale
 (I) est l'isomère dont la configuration absolue est :



De préférence, tout atome d'halogène présent dans un composé de la formule générale (I) est un atome de chlore et de préférence toute portion alcoyle a de 1 à 4 atomes de carbone. Si R^3 représente un groupe alcényle, c'est de préférence un groupe allyle. Des sels préférés, c'est-à-dire les composés de la formule générale (I) dans lesquels R^3 représente un équivalent d'un cation formateur de sel, sont des sels de métaux alcalins, spécialement de sodium et de potassium.

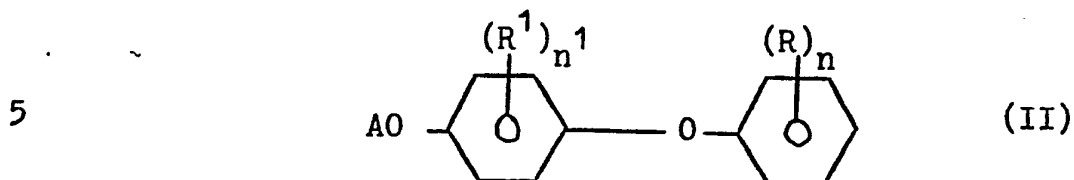
De préférence, n^1 représente 0. De préférence, n représente 1 ou 2 et R ou chaque R représente un atome d'halogène, spécialement un atome de chlore. De préférence, R^2 représente un groupe de formule OR^3 ou R^3 représente un groupe alcoyle, spécialement un groupe alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle ou isobutyle.

On a trouvé que le R-(méthyl 2-(4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate) et le R-(isobutyl-2-(4-(4-chlorophénoxy)phénoxy)propionate) ont des propriétés spécialement utiles et ils sont donc les isomères particulièrement préférés selon l'invention.

Les isomères R selon l'invention peuvent être préparés par le déboulement de mélanges racémiques de composés de la formule générale (I) par des procédés analogues aux procédés connus dans la technique, par exemple par chromatographie sur une colonne optiquement active, ou par réaction avec un réactif optiquement actif, séparation ultérieure des isomères géométriques résultants et régénération du composé de formule (I).

De préférence, toutefois, un isomère R selon l'invention est préparé par l'enchaînement de deux constituants, dont l'un est sous la forme d'un isomère optique isolé. Par exemple, on peut

préparer un isomère R selon l'invention en faisant réagir un composé de la formule générale :

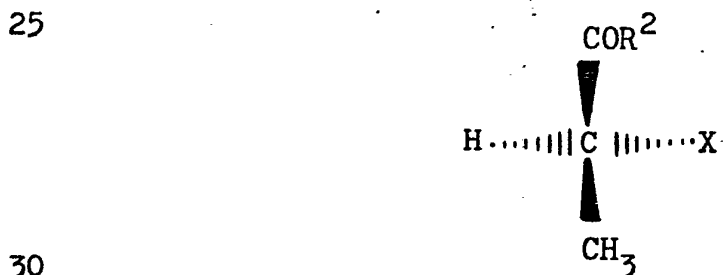


10 dans laquelle R, R¹, n et n¹ ont les significations indiquées pour la formule générale (I) et A représente un atome d'hydrogène ou un ion de métal alcalin, avec l'isomère S d'un composé de la formule générale :



15 dans laquelle R² a la signification indiquée à propos de la formule générale (I) et le groupe X est un groupe qui part approprié, la réaction étant conduite en présence d'une base si A représente un atome d'hydrogène ; et éventuellement en transformant ensuite l'isomère R résultant d'un composé de la formule générale (I) en l'isomère R d'un autre composé de la
20 formule générale (I) par un procédé approprié quelconque.

L'isomère S d'un composé de la formule générale (III) a la configuration absolue :



35 La réaction d'enchaînement entre les composés des formules (II) et (III) s'effectue avec inversion de la configuration optique de l'atome de carbone asymétrique dans le composé de formule

III. Il est évidemment important que les conditions de réaction soient telles qu'aucune racémisation du composé de formule générale (III) ou du composé résultant de la formule générale (I) ne se produise durant la réaction.

Le groupe qui part X peut être par exemple un groupe de la formule générale $-O.SO_2.Q$ ou $-O.CO.Q$, où Q est un groupe hydrocarbyle, par exemple un groupe alcoyle ou aryle ayant jusqu'à 10 atomes de carbone, un groupe de la formule générale $-O.CH(OH).CHal_3$, dans laquelle chaque Hal est un atome d'halogène, commodément un atome de chlore, de fluor ou de brome ; ou un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore. De préférence, le groupe qui part X est un groupe $-O.SO_2.Q$, spécialement un groupe méthanesulfonyle ou un groupe paratoluènesulfonyle.

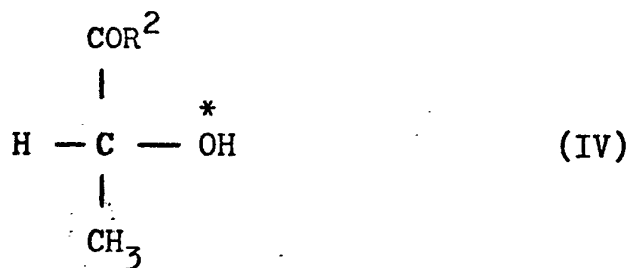
Si A représente un atome d'hydrogène dans le composé de la formule générale (II), la réaction selon l'invention doit être conduite en présence d'une base. Cette base doit être choisie de manière qu'il ne se produise pas de racémisation. De préférence, la base est inorganique ; ce peut être par exemple un carbonate ou bicarbonate de métal alcalins, par exemple du carbonate de sodium, ou un alcoolate de métal alcalin, par exemple du méthylate de sodium. Si A représente un ion de métal alcalin, le composé de la formule générale (II) peut être préparé à partir du phénol libre correspondant par réaction avec une base, par exemple un alcoolate de métal alcalin, par exemple le méthylate de sodium.

La réaction d'enchaînement entre les composés des formules (II) et (III) est conduite commodément à température élevée, de préférence à une température comprise entre 50 et 200°C. Généralement, les réactions

dans lesquelles A représente un atome d'hydrogène
exigent une température un peu plus élevée que les
réactions dans lesquelles la matière de départ est un
sel phénolique de métal alcalin formé à l'avance. Si
5 A représente un ion de métal alcalin, la température
de réaction est comprise de préférence dans l'inter-
valle de 70 à 100°C ; si A représente un atome
d'hydrogène, la température de réaction est comprise
de préférence dans l'intervalle de 110 à 170°C.

10 Si l'un des corps en réaction est un liquide
à la température de réaction, la réaction peut être
conduite sans solvant ajouté. Toutefois, on peut
utiliser un solvant approprié, par exemple un composé
aromatique éventuellement substitué, de préférence
15 un hydrocarbure, comme du toluène ou du xylène.

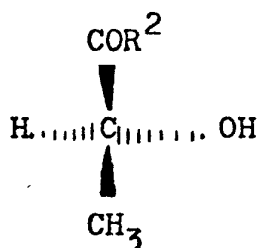
L'isomère S d'un composé de la formule générale
(III) utilisée comme matière de départ pour la
réaction d'enchaînement peut être préparé en rempla-
çant le groupe -OH marqué * dans un isomère S d'un
20 composé de la formule générale :



25 dans laquelle R^2 a la signification indiquée à propos
de la formule générale (I), par le groupe qui part X,
30 dans des conditions de réaction telles qu'il ne se
produise pas de racémisation. Ce remplacement peut
être effectué par exemple en faisant réagir un com-
posé de la formule générale (IV) avec du chlorure
de thionyle et en décomposant le composé résultant
35 de manière à obtenir un composé de la formule générale

(III) dans lequel un X représente un atome de chlore ;
 en estérifiant le groupe -OH dans un composé de la
 formule générale (IV) en utilisant par exemple un
 halogénure d'acide ou un anhydride d'acide de manière
 à produire un composé de la formule générale (III) dans
 lequel X représente un groupe $-O.SO_2.Q$ ou $-O.CO.Q$;
 ou en faisant réagir un composé de la formule générale
 (IV) avec un aldéhyde halogéné de formule générale
 $CHal_3.CHO$ de manière à produire un composé de la
 formule générale (III) dans lequel X représente un
 groupe $-O.CH(OH).CHal_3$.

L'isomère S d'un composé de la formule générale
 (IV) a la configuration absolue :



Pour certaines significations de R_2 , il peut
 être avantageux de préparer un isomère R d'un composé
 de la formule générale (I) et de transformer ensuite
 cet isomère en l'isomère R d'un autre composé de la
 formule générale (I). Par exemple, il peut être avan-
 tageux d'utiliser l'acide S-(+)-lactique, c'est-à-dire
 le composé de la formule générale (IV) dans lequel
 R^2 représente un atome d'hydrogène, comme matière de
 départ en raison de sa facile disponibilité, et ensuite
 d'estérifier le composé résultant de formule générale
 (I) par des techniques classiques de manière à former
 un composé de la formule générale (I) dans lequel R^2
 représente un groupe alcoxy.

Les isomères R selon l'invention ont une acti-
 vité herbicide très sélective contre les mauvaises

herbes, y compris la folle-avoine, dans des champs de céréales, comme de blé et spécialement d'orge. L'isomère R est de préférence utilisé comme herbicide sous la forme d'une composition herbicide. L'invention envisage donc aussi une composition herbicide qui comprend un isomère R selon l'invention en même temps qu'un véhicule. On peut utiliser un mélange de deux véhicules ou plus.

L'invention concerne aussi un procédé pour lutter sélectivement contre les mauvaises herbes dans des champs de céréales, spécialement d'orge, selon lequel on applique à la zone cultivée un isomère R selon l'invention ou une composition herbicide selon l'invention.

Dans toute la présente description, l'expression "champs de céréales" doit être comprise comme englobant les céréales autres que l'avoine.

Un véhicule dans une composition selon l'invention est n'importe quelle matière avec laquelle l'ingrédient actif est mélangé pour faciliter son application à l'endroit à traiter, qui peut être par exemple une plante, des semences ou la terre, ou pour faciliter son stockage, son transport ou sa manipulation. Un véhicule peut être une matière solide ou un liquide, y compris une matière qui est normalement gazeuse, mais qui a été comprimée pour former un liquide, et on peut utiliser n'importe lesquels des véhicules normalement utilisés dans la préparation de compositions herbicides.

Les véhicules solides utilisables comprennent des argiles et silicates naturels et synthétiques, par exemple des silices naturelles telles que des terres à diatomées ; des silicates de magnésium, par exemple, des talcs ; des silicates de magnésium et d'aluminium, par exemple des attapulgités et des vermiculites ; des

silicates d'aluminium, par exemple des kaolinites, des montmorillonites et des micas ; le carbonate de calcium ; le sulfate de calcium ; des oxydes de silicium hydratés synthétiques et des silicates synthétiques de calcium
 5 ou d'aluminium ; des éléments, par exemple le carbone et le soufre ; des résines naturelles et synthétiques, par exemple des résines de coumarone, le chlorure de polyvinyle et des polymères et copolymères de styrène ; des polychlorophénols solides ; le bitume ; des cires,
 10 par exemple la cire d'abeilles, la cire de paraffine et des cires minérales chlorées ; et des engrais solides, par exemple des superphosphates.

Les véhicules liquides utilisables comprennent l'eau, des alcools, par exemple l'isopropanol et des
 15 glycols ; des cétones, par exemple l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la méthyl isobutyl cétone et le cyclohexanone ; des éthers ; des hydrocarbures aromatiques et araliphatiques, par exemple le benzène, le toluène et le xylène ; des fractions de pétrole, par exemple
 20 du kérosène et des huiles minérales légères ; des hydrocarbures chlorés, par exemple le tétrachlorure de carbone, le perchloroéthylène et le trichloroéthane. Des mélanges de liquides différents sont souvent utilisables.

25 Les compositions herbicides sont souvent composées et transportées dans une forme concentrée qui est ensuite diluée par l'utilisateur avant application. La présence de petites quantités d'un véhicule qui est un agent tensio-actif facilite cette dilution. Ainsi,
 30 de préférence, au moins un véhicule dans une composition selon l'invention est un agent tensio-actif.

Un agent tensio-actif peut être un agent émulsionnant, un agent dispersant ou un agent mouillant ; il peut être non-ionique ou ionique. Les exemples
 35 d'agents tensio-actifs utilisables comprennent les

sels de sodium ou de calcium d'acides polyacryliques et d'acides lignine-sulfoniques ; les produits de condensation d'acides gras ou d'amines ou amides aliphatiques contenant au moins 12 atomes de carbone dans la molécule avec l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène ; des esters d'acide gras de glycérol, de sorbitanne, de sucrose ou de pentaérythritol ; des produits de condensation de ces esters avec l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène ; des produits de condensation d'alcools gras ou d'alcoylphénols, par exemple de p-octylphénol ou p-octylcrésol, avec l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène ; des sulfates ou sulfonates de ces produits de condensation ; des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de préférence des sels de sodium, d'esters d'acide sulfurique ou d'acide sulfonique contenant au moins 10 atomes de carbone dans la molécule, par exemple le lauryl sulfate de sodium, des sec-alcoyl sulfates de sodium, des sels de sodium d'huile de ricin sulfonée et des alcoylaryl sulfonates de sodium comme le docécylbenzène sulfonate de sodium ; et des polymères d'oxyde d'éthylène et des copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées par exemple sous la forme de poudres mouillables, de poudres à saupoudrer, de granules, de solutions, de concentrés émulsionnables, d'émulsions, de concentrés en suspension et d'aérosols. Les poudres mouillables contiennent habituellement 25, 50 ou 75 % en poids d'ingrédient actif et contiennent habituellement, en plus d'un véhicule solide inerte, de 5 à 10 % en poids d'un agent dispersant, et quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % en poids d'un ou plusieurs stabilisants et/ou d'autres additifs tels que des agents de pénétration ou des colles. Les poudres à

saupoudrer sont habituellement composées sous la forme d'un concentré en poudre ayant une composition similaire à celle d'une poudre mouillable, mais sans dispersant, et elles sont diluées à leur lieu d'utilisation au moyen de véhicule solide supplémentaire de manière à donner une composition contenant habituellement de 0,5 à 10 % en poids d'ingrédient actif. Les granules sont habituellement préparés de manière à avoir une grosseur comprise entre 0,152 et 1,676 mm et ils peuvent être produits par des techniques d'agglomération ou d'imprégnation. Généralement, les granules contiendront de 0,5 à 25 % en poids d'ingrédient actif et de 0 à 10 % en poids d'additifs tels que des stabilisants, des agents de modification à libération liante et des liants. Les concentrés émulsionnables contiennent habituellement, en plus d'un solvant et, quand c'est nécessaire, d'un cosolvant, de 10 à 50 % en poids/volume d'ingrédient actif, de 2 à 20 % en poids/volume d'émulsionnants et de 0 à 20 % en poids/volume d'autres additifs tels que des stabilisants, des agents de pénétration et des inhibiteurs de corrosion. Les concentrés en suspension sont habituellement composés de manière que l'on obtienne un produit fluide stable ne se déposant pas et ils contiennent habituellement de 10 à 75 % en poids d'ingrédient actif, de 0,5 à 15 % en poids d'agents dispersants, de 0,1 à 10 % en poids d'agents de suspension tels que des colloïdes protecteurs et des agents thixotropes, de 0 à 10 % en poids d'autres additifs tels que des désémulsionnants, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des colles et de l'eau ou un liquide organique dans lequel l'ingrédient actif est sensiblement insoluble ; certaines matières solides organiques ou certains sels organiques peuvent

être présents dissous dans la composition pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Des dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant une poudre mouillable ou un concentré selon l'invention avec de l'eau, sont comprises aussi 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 de "mayonnaise".

Les compositions selon l'invention peuvent contenir aussi d'autres ingrédients, par exemple d'autres composés possédant des propriétés pesticides, herbicides ou fongicides.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

Synthèse de R-(+)-(méthyl 2-(4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate

Du 4-(2,4-dichlorophénoxy)phénol (5,10 g, $2,0 \times 10^{-2}$ mole), du S-(-)-éthyl lactate mésylate ($\alpha_D^{25} = -70,17^\circ$ (sans solvant)) (3,64 g, $2,0 \times 10^{-2}$ mole) et du Na_2CO_3 (1,16 g, $1,1 \times 10^{-2}$ mole) sont chauffés à 150°C pendant 8,5 heures. La conversion en produits est mesurée par chromatographie en phase gazeuse comme étant de 40 %, 71 % et 87 % après 1, 4 et 8,25 heures, respectivement.

Le mélange est ensuite traité avec du toluène (25 cm^3) et ensuite lavé à l'eau, avec une solution 2 M de NaOH et à l'eau jusqu'à neutralité. Le mélange est séché azéotropiquement pour donner du R-(+)-(méthyl 2-(4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate) sous la forme d'une huile (4,92 g, correspondant à un rendement de 72 %). La rotation optique α_D^{23} d'une solution à 2 % en poids du produit dans l'éthanol

L

est de $+24,7^\circ$. La structure du produit est confirmée en utilisant la spectroscopie de RMN et IR et par l'analyse élémentaire.

Exemple 2

5 Préparation de R-isobutyl(2-(4-chlorophénoxy)phénoxy)propionate

10 Du 4-(4-chlorophénoxy)phénol (6,61 g, 0,03 mole) de l'hydroxyde de potassium (1,68 g, 0,03 mole) et de l'éthanol sont chauffés au reflux pendant 1 heure. La solution est évaporée à un volume d'environ 50 cm^3 , on ajoute du toluène (500 cm^3) et on distille le mélange jusqu'à ce que la température soit de 110°C . A ce moment, une suspension solide fine s'est séparée de la solution chauffée au reflux et agitée. On ajoute
15 goutte à goutte du S-isobutyl lactate mésylate (6,72 g, 0,03 mole) en 1 heure et le mélange est agité et chauffé au reflux pendant 18 heures. Le mélange est lavé à l'eau et la couche de toluène est évaporée pour donner une huile brune qui est distillée sous pression réduite
20 pour donner le composé désiré.

La première fraction, bouillant à $178-180^\circ\text{C}$ à une pression de $\sim 0,25\text{ mm}$ de Hg, a une rotation optique $\alpha_{\text{D}}^{25} = +18,896^\circ$ et la deuxième fraction, bouillant à $180-182^\circ\text{C}$ à une pression de $0,25\text{ mm}$ de Hg, a une rotation optique $\alpha_{\text{D}}^{25} = +22,4890$. Des
25 cristaux se déposent de ces fractions par abandon et les huiles surnageantes ont les rotations suivantes :

Première fraction : $\alpha_{\text{D}}^{25} = 26,0^\circ$
30 Deuxième fraction : $\alpha_{\text{D}}^{25} = 31,0^\circ$

Exemple 3

Activité herbicide sélective du R-(+)-(méthyl(4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate

35 Les ingrédients actifs essayés dans cet exemple sont le mélange racémique R,S-($\pm$)-(méthyl(4-(2,4-

dichlorophénoxy)-phénoxy)propionate) et l'isomère isolé R-(+)-(méthyl(4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate) et les plantes d'expérimentation sont l'orge, Hordeum vulgare et l'avoine cultivée, Avena sativa ; l'avoine cultivée, Avena sativa, est utilisée comme espèce d'expérimentation au lieu de la folle-avoine, Avena fatua, parce que Avena sativa est plus facile à faire pousser et à soumettre aux essais ; l'expérience a montré que les résultats obtenus en utilisant Avena sativa sont applicables aussi à Avena fatua.

Les ingrédients actifs essayés sont incorporés dans des concentrés émulsionnables contenant 20 % en poids d'ingrédient actif, 10 % en poids d'une huile minérale, des émulsionnants et du xylène comme solvant.

Chaque concentré est dilué avec de l'eau et les plantes d'expérimentation sont traitées par pulvérisation à diverses doses correspondant aux suivantes :

avoine Avena sativa
 Racémate appliqué à 3,0, 1,0 et 0,3 kg/ha
 Isomère R appliqué à 1,5, 0,5 et 0,15 kg/ha
 orge Hordeum vulgare
 Racémate appliqué à 4,0, 2,0 et 0,4 kg/ha
 Isomère R appliqué à 2,0, 0,6 et 0,2 kg/ha

On effectue quatre essais identiques à chaque dose. Après 14 jours, on évalue visuellement les effets des ingrédients actifs, pour l'orge sur une échelle de 0 à 9, où 0 indique un dommage nul et 9 indique la mort de la plante, et pour l'avoine sur une échelle de 0 à 100, où 0 indique la même croissance que pour les plantes témoin non-traitées et 100 indique qu'il n'y a pas eu de croissance visible après le traitement.

Après 22 jours, les poids frais des plants

d'orge sont mesurés par rapport aux témoins non traités et après 36 jours les poids frais des plants d'avoine sont mesurés par rapport aux témoins non traités.

5 On soumet les résultats obtenus à une analyse de "probit", une calculatrice estimant les paramètres a et b dans une relation de la forme :

$$\text{Probit (\% de réponse)} = a + b \log (\text{dose})$$

10 En utilisant la courbe résultante, on peut calculer les doses correspondant à un niveau donné de réponse. Dans cet exemple, une dose GID_{50} , c'est-à-dire la dose nécessaire pour produire une réponse de 50 % à l'ingrédient actif, est calculée pour chaque espèce, comme indiqué dans le Tableau 1. Le
15 Tableau 1 indique aussi la sélectivité relative de chaque ingrédient actif entre l'avoine et l'orge.
Tableau 1

	Ingrédient actif	avoine	orge	Sélectivité
		GID_{50} (kg/ha)	GID_{50} (kg/ha)	$\frac{\text{GID}_{50} \text{ orge}}{\text{GID}_{50} \text{ avoine}}$
25	Evaluation visuelle			
	Mélange			
	Racémique	0,65	3,54	5,4
	Isomère R	0,46	12,72	27,7
30	Poids frais			
	Mélange			
	Racémique	1,26	11,25	8,9
	Isomère R	0,59	8,62	14,6

35 On voit d'après le Tableau 1 que l'isomère R de méthyl (4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate est notablement plus actif contre l'avoine que le mélange racémique. De plus, l'isomère R a une sélecti-

vité grandement améliorée entre l'avoine et l'orge.

Exemple 4

Activité herbicide sélective

Les ingrédients actifs essayés dans cet exemple
5 sont les mélanges racémiques et les isomères R(+) des
composés suivants :

2-(4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate de méthyle
(Composé 1)

2-(4-(4-(4-chlorophénoxy)phénoxy)propionate d'isobutyle
10 (Composé 2)

Les ingrédients essayés sont incorporés dans
des concentrés émulsionnables comme dans l'exemple 3.
Les doses utilisées sont les suivantes :

Blé : racémate, 2,87 kg/ha

15 isomère, 1,43 kg/ha

Folle-avoine, Avena fatua : racémate, 1,77 kg/
ha

isomère, 0,89 kg/ha

On effectue trois essais identiques à chaque
20 dose. Après 8, 14 et 28 jours, on note la phytotoxi-
cité moyenne pour les plantes. Les résultats sont
présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Composé essayé	Phytotoxicité moyenne, %							
	Blé				Folle-avoine			
	8 jours	14 jours	28 jours	moyenne	8 jours	14 jours	28 jours	moyenne
30 Composé 1 mélange racémique	33	41	36	37	60	69	77	69
Composé 1 Isomère R	15	17	17	16	52	67	73	64
35 Composé 2 mélange racémique	21	21	24	22	30	32	30	31

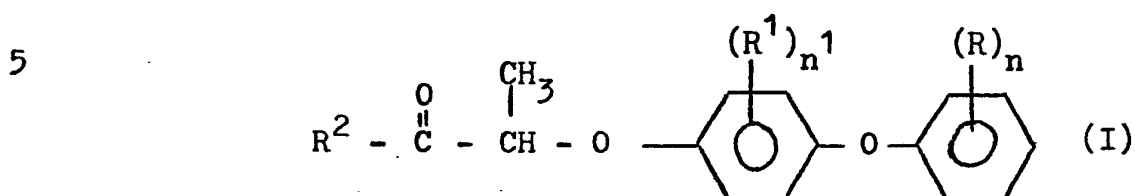
Composé 2								
Isomère R	9	16	4	10	38	37	39	38

Les résultats montrent clairement la sélectivité améliorée de l'isomère R de chaque composé par rapport au mélange racémique.



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

1. L'isomère R d'un composé de la formule générale :



10 dans laquelle n représente 0 ou un nombre entier de 1 à 3 ; n^1 représente 0 ou un nombre entier de 1 à 3 ; chaque R indépendamment représente un atome d'halogène, un groupe méthoxy ou un groupe alcoyle ayant de 1 à 4

15 atomes de carbone ; chaque R^1 indépendamment représente un atome d'halogène ou un groupe méthyle ; et R^2 représente un groupe de la formule générale OR^3 , SR^4 , NHR^5 ou NR^5R^7 , où R^3 représente un équivalent d'un cation formateur de sel, un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe

20 trichloroéthyle, un groupe alcényle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, un groupe cyclohexyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe cyclopentyle, un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux atomes d'halogène ou un

25 groupe benzyle ; R^4 représente un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux atomes d'halogène, ou un groupe benzyle ; R^5 représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de

30 carbone, un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les atomes d'halogènes et les groupes $-CF_3$, $-OCF_2CF_2H$ et $-CO_2CH_3$ ou un groupe benzyle ; R^6 représente un groupe alcoyle

ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; et R^7 représente un groupe alcoyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

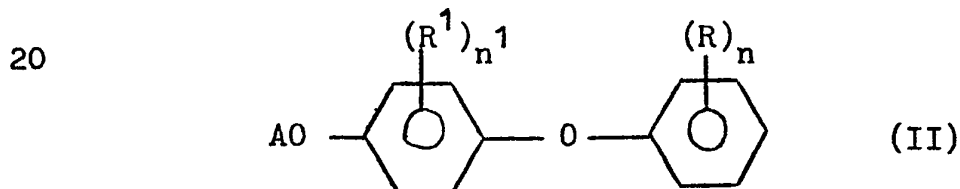
2. Un isomère selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 représente O, n représente 1 ou 2 et R ou chaque R représente un atome d'halogène.

3. Un isomère selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que R^2 représente un groupe de formule OR^3 où R^3 représente un groupe alcoyle.

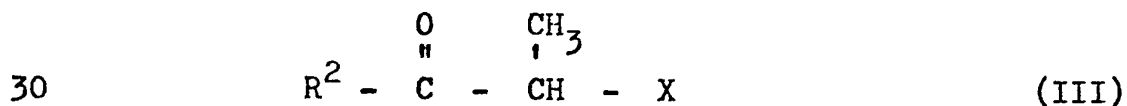
4. Le R-(méthyl 2-(4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate).

5. Le R-(isobutyl 2-(4-(4-chlorophénoxy)phénoxy)propionate).

6. Un procédé pour la préparation d'un composé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de la formule générale



dans laquelle R, R^1 , n et n^1 ont les significations indiquées à propos de la formule générale (I) et A représente un atome d'hydrogène ou un ion de métal alcalin, avec l'isomère S d'un composé de la formule générale :



dans laquelle R^2 a la signification indiquée à propos de la formule générale (I) et le groupe X est un groupe qui part approprié, la réaction étant conduite en présence d'une base si A représente un atome d'hydrogène ; et éventuellement on transforme

ensuite l'isomère R résultant d'un composé de la formule générale (I) en l'isomère R d'un autre composé de la formule générale (I) par un procédé approprié quelconque.

5 7. Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que X représente un groupe de la formule générale $-O.SO_2.Q$ ou $-O.CO.Q$, où Q est un groupe hydrocarbyle ; un groupe de la formule générale $-O.CH(OH).CHal_3$, où chaque Hal est un atome d'halogène ; ou un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore.

10 8. Un procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que X représente un groupe méthanesulfonyle ou un groupe para-toluènesulfonyle.

15 9. Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température comprise entre 50 et 200°C.

20 10. Un isomère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est préparé par un procédé selon l'une des revendications 6 à 9.

25 11. Une composition herbicide caractérisée en ce qu'elle comprend un isomère tel que défini dans l'une des revendications 1 à 5 et 10 en même temps qu'un véhicule.

30 12. Une composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins deux véhicules, dont l'un au moins est un agent tensio-actif.

35 13. Un procédé pour lutter sélectivement contre les mauvaises herbes dans des champs de céréales, caractérisé en ce qu'on applique à la zone cultivée un composé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 5 et 10 ou une composition telle que définie dans l'une des revendications 11 et 12.

14. Un procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la céréale cultivée est l'orge.

5 15. Un procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on applique du R-(méthyl 2-(4-(2,4-dichlorophénoxy)phénoxy)propionate) à une zone cultivée portant de l'orge.

