



PF

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 894.590

Classif. Internat. :

C07F/A07N

Mis en lecture le :

05 -04- 1983

**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 4 octobre 19 82 à 15 h. 20*

*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 63166  
(Etats-Unis d'Amérique)

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

*un brevet d'invention pour :* Dérivés de thiosulfénamides de N-phosphono-  
méthylglycinonitriles, compositions herbicides contenant ces  
composés comme ingrédients actifs et procédé de fabrication  
(Inv. J.A. Sikorski et T.G. Curtis)

*qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 5 octobre 1981, n° 30932  
au nom de J.A. Sikorski et T.G. Curtis 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 5 avril 1983.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

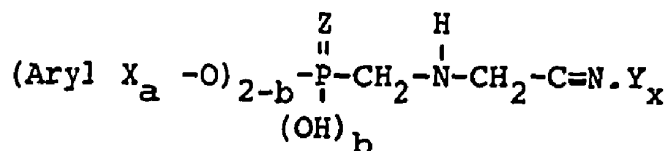
L. SALPÊTEUR



DERIVES DE THIOSULFENAMIDES DE N-PHOSPHONOMETHYLGLYCINO-NITRILES, COMPOSITIONS HERBICIDES CONTENANT CES COMPOSES COMME INGREDIENTS ACTIFS ET PROCEDE DE FABRICATION.

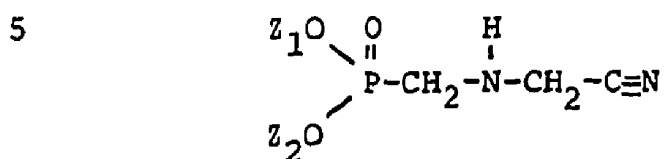
La présente invention concerne des dérivés de thiosulfénamides de N-phosphonométhylglycinonitriles, des compositions herbicides contenant ces composés comme ingrédients actifs et des procédés de fabrication. Plus précisément l'invention concerne des dérivés alkyles, cycloalkyles, aryles et ara(alkyles inférieurs) et de thiosulfénamides de N-phosphonométhylglycinonitriles.

Dans le brevet US No. 4 067 719, on décrit des N-phosphonométhylglycinonitriles de la formule:



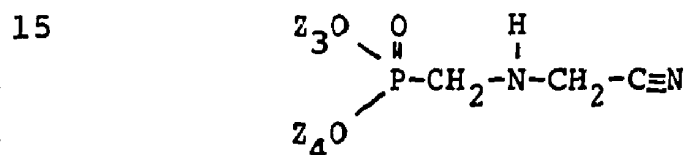
où (Aryl) est choisi parmi les groupements phényle, naphthyle ou biphénylyle, chaque X est un substituant sur cet aryle choisi parmi les groupements halogène, alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy et alkylthio de 1 à 3 atomes de carbone, alkoxy-carbonyle de 2 à 3 atomes de carbone, méthylène-dioxy, cyano, trifluorométhyle ou nitro, Z est de l'oxygène ou du soufre, a est un nombre entier depuis zéro à trois, b est un nombre entier depuis zéro à un, Y est un acide fort capable de former un sel avec le groupement aminé, et x est zéro ou deux, à condition que x doit être zéro lorsque b égale un, ainsi qu'un procédé de production de tels composés. On dit que ces N-phosphonométhylglycinonitriles sont utiles comme herbicides.

Dans le brevet US No. 4 008 296, on décrit des dérivés esters de N-phosphonométhylglycinonitriles ayant la formule :



où  $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$  représentent chacun un radical alkyle de 1 à 6  
10 atomes de carbone; on dit que ces composés sont utiles  
comme herbicides.

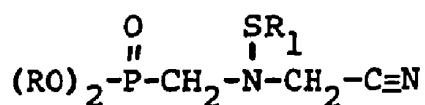
Dans la publication japonaise L.O.P. 142047/1977  
on décrit des phénylcyanométhylaminométhylphosphonates de la  
formule :



où  $\text{Z}_3$  est de l'hydrogène ou un groupement phényle et  $\text{Z}_4$  est  
20 un groupement phényle.

Dans la publication japonaise L.O.P. 93323/1974,  
on décrit la publication de N-(diéthylphosphonométhyl)amino  
acétonitrile.

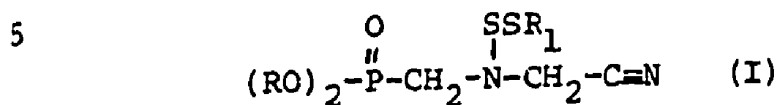
Dans le brevet US No. 4 252 554, on décrit des  
25 composés représentés par la formule :



où R est un groupement phényle, naphthyle ou biphénylyle ou  
30 phényle, naphthyle ou biphénylyle substitués par 1 à 3 sub-  
stituants choisis indépendamment parmi le groupe comprenan  
les groupements alkyle inférieur, alkoxy inférieur, alkylthi  
inférieur, alkoxycarbonyle inférieur, méthylènedioxy,  
trifluorométhyle, cyano, nitro et halogène; et  $\text{R}_1$  est un  
35 groupement phényle ou phényle substitué par 1 à 3 substituan  
choisis indépendamment dans le groupe comprenant les groupe-  
ments alkyle inférieur, alkoxy inférieur, halogène,

trifluorométhyle, et nitro.

Les composés de la présente invention sont représentés par la formule :



où R est choisi dans le groupe comprenant les groupements phényle, naphthyle, biphényle; où phényle, naphthyle ou biphénylyle substitués par un à trois substituants choisis  
10 indépendamment dans le groupe comprenant les groupements alkyle inférieur, alkoxy inférieur, alkylthio inférieur, alkoxycarbonyle inférieur, méthylènedioxy, trifluorométhyle, cyano, nitro et halogène; et R<sub>1</sub> est indépendamment un  
15 groupement alkyle, cycloalkyle, ara (alkyle inférieur), phényle, naphthyle; ou phényle ou naphthyle ou ara (alkyle inférieur) substitués par 1 à 3 substituants choisis indépendamment dans le groupe comprenant les groupements  
alkyle inférieur, alkoxy inférieur, halogène et trifluoro-  
méthyle.

20 On préfère que R est un groupement phényle et que R<sub>1</sub> est un groupement 1,1-diméthyléthyle, méthyle ou phényléthyle.

Des exemples de groupements phényles substitués que R<sub>1</sub> et R peuvent représentés indépendamment sont les  
25 groupements phényles monosubstitués où le substituant est dans la position ortho, méta ou para, par exemple, méthylphényle, butylphényle, méthoxyphényle, butoxyphényle, fluorophényle, chlorophényle, bromophényle, iodophényle, trifluorométhylphényle, nitrophényle, méthylthiophényle,  
30 butylthiophényle, cyanophényle, éthoxycarbonylphényle, etc. et les groupements phényles di- et tri- substitués où les substituants sont identiques ou différents et sont disposés aux positions 2, 3, 4, 5 ou 6 de l'anneau phényli-  
que, par exemple dichlorophényle, diméthylphényle, méthyl-  
35 chlorophényle, éthylfluorophényle, dibutoxyphényle, butylnitrophényle, méthylthiochlorophényle, di(éthylthio)phényle, triméthylphényle, trichlorophényle, tributylphényle

éthylidichlorophényle etc.

Des groupes représentatifs de groupements naphthyles substitués représentés par R et R<sub>1</sub> comprennent  
 5 indépendamment les groupements méthyl-naphthyle, nitro-naphthyle, bromonaphthyle, diméthyl-naphthyle, difluoro-naphthyle, triméthyl-naphthyle etc.

Des groupes représentatifs de groupements biphénylyles substitués représentés par R sont les  
 10 groupements méthylbiphénylyle, nitrobiphénylyle, bromobiphénylyle, diméthylbiphénylyle, difluorobiphénylyle, triméthylbiphénylyle etc.

Tel qu'elle est utilisée ici, l'expression "alkyle inférieur" désigne les radicaux alkyles qui ont  
 15 de 1 à 4 atomes de carbone à chaîne droite ou ramifiée, tels que par exemple, les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, et t-butyle.

Tel qu'elle est utilisée ici, l'expression  
 20 "alkyle tertiaire" comprend les radicaux alkyle et alkyle substitué comprenant 4 à 10 atomes de carbone, de préférence comprenant 4 à 8 atomes de carbone. Typiquement les groupements alkyles tertiaires comprennent les groupements butyle tertiaire, amyle tertiaire, hexyle  
 25 tertiaire, etc.

L'expression "cycloalkyle" comprend les groupements cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane, cyclohexane et cyclooctane.

L'expression "halo" ou "halogène" telle qu'elle est  
 30 utilisée ici désigne le chlore, le brome, l'iode et le fluor.

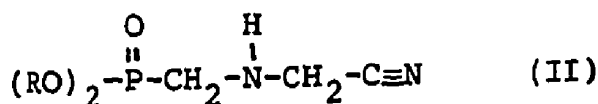
L'expression "alkoxy inférieur" désigne les groupements représentatifs de l'expression "alkyle inférieur" en combinaison avec de l'oxygène et comprend les groupements  
 35 méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, des mélanges de ceux-etc.

L'expression "alkylthio inférieur" comprend les

groupements représentatifs des groupements alkyles inférieurs en combinaison avec du soufre.

L'expression "alkoxycarbone inférieur" comprend les groupements représentatifs de l'expression définie précédemment "alkoxy inférieur" en combinaison avec un groupement carbonyle.

Selon la présente invention les dérivés thio-sulfénamide<sup>s</sup> de N-phosphonométhylglycinonitriles de la formule (I) sont préparés en faisant réagir un composé de la formule :



où R est défini ci-dessus; dans un solvant neutre, avec un chlorure de thiosulfényle de la formule :

$$R_1-SS-Cl \quad (III)$$

où R<sub>1</sub> est défini ci-dessus; dans un solvant neutre en présence d'un accepteur d'acide chlorhydrique.

La température de réaction est typiquement dans l'intervalle d'environ 0° à environ 100°C. Cependant pour la facilité de la réaction et de la récupération du produit, on préfère mettre en oeuvre le procédé selon la présente invention dans un domaine d'environ 0° à environ 30°C bien que des températures supérieures et inférieures puissent être utilisées, si on le désire.

En préparant les nouveaux composés de la formule (I), le rapport des réactifs des formules (II) et (III) n'est pas étroitement critique. Cependant pour les meilleurs résultats, pour chaque mole d'un composé de la formule (II), on doit utiliser une mole de chlorure de thiosulfényle de la formule (III) pour obtenir une mole d'un composé de la formule (I). On préfère utiliser un excès de chlorure de thiosulfényle de la formule (III) pour la facilité de la réaction et l'obtention d'un rendement maximum du produit de la formule (I).

Un accepteur d'acide chlorhydrique est, de préférence

ce, utilisé en excès stœchiométrique pour garantir une réaction complète. L'accepteur d'acide chlorhydrique est typiquement une amine, de préférence une amine tertiaire, qui ne réagira pas avec les réactifs utilisés ou les produits formés. Des exemples d'aminestertiaires convenables accepteurs d'acide chlorhydrique comprennent la triméthylamine, triéthylamine, tributylamine, trihexylamine, 1,5-diazabicyclo-(5.4.0)-undec-5-ène, la pyridine, la quinoïne, des mélanges de ceux-ci etc.

Du fait de la nature réactionnelle de nombreux intermédiaires de la réaction et réactifs, le procédé de la présente invention doit être mis en oeuvre dans un solvant neutre sous des conditions essentiellement anhydres. Des exemples de solvants neutres utilisés dans le procédé selon l'invention sont le benzène, toluène, dichlorométhane, tétrahydrofurane, cyclohexane, méthylcyclohexane, hexane, octane, dioxane, éther éthylique, dichlorométhane etc.

Bien que les procédés selon l'invention puissent être mis en oeuvre à pression atmosphérique, subatmosphérique ou supérieure à la pression atmosphérique, pour des raisons pratiques et d'économies, on préfère généralement mettre en oeuvre ces procédés à pression atmosphérique.

Des procédés qui peuvent être utilisés pour préparer les composés de la formule (I) où  $R_1$  est un groupement alkyle comprennent ces procédés où on fait réagir une amine avec un halogénure d'alkylthio-sulfényle. Parmi ces procédés sont également ces procédés où un halogène, une amine et un disulfure et/ou un mercaptan interrèagissent en une seule étape de réaction pour former un thiosulfénamide. Un autre procédé acceptable comprend un procédé en plusieurs étapes où on fait réagir un disulfure et/ou un mercaptan avec un halogène pour produire un halogénure organique contenant du soufre et où on mélange alors le mélange résultant avec une amine sous des conditions provoquant la réaction de

l'halogénure avec l'amine pour produire un thiosulfénamide. Les procédés mentionnés ci-dessus sont particulièrement décrits dans le brevet US No. 2 807 615 .

5 Des procédés qui peuvent être utilisés pour préparer les composés de la formule (I) où R<sub>1</sub> est un groupement phényle, naphthyle , phényle substitués sont un procédé pour la préparation du chlorure d'arylthiosulfényle comprenant la réaction d'un thiophénol  
10 avec un dichlorure de soufre, comme il est décrit dans Bull Chem. Soc. Japon 43, 3615 (1970) , Tamotsu Fujisawa, et Gen-ichi Tsuchihashi .

Les exemples illustratifs suivants n'ayant pas un but limitatif serviront à démontrer davantage à ces  
15 spécialistes en la matière quels composés spécifiques dans les limites de la présente invention peuvent être préparés. Dans les exemples, toutes les parties sont des parties en poids à moins qu'il ne soit expressément mentionné autrement.

20 L'expression "alkyle" désigne les radicaux alkyles qui ont de 1 à 8 atomes de carbone à chaîne droite ou ramifiée et comprend des groupes représentatifs de l'expression "alkyle inférieur".

L'expression "ara (alkyle inférieur)" comprend  
25 une combinaison de ces groupes définis par l'expression "alkyle inférieur" avec des groupements aryles tels que phényle, benzyle, naphthyle et biphénylyle. Des groupements typiques illustratifs de l'expression "ara (alkyle inférieur)" sont les groupements phénylméthyle, phényléthyle,  
30 phénylpropyle, phénylbutyle etc.

Exemple I

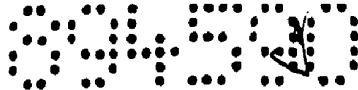
Ester diphénylique de l'acide [(cyanométhyl) [(1,1-diméthyléthyl)dithio] amino] méthyl] phosphonique .

On chlore le di-t-butyl disulfure selon le  
35 procédé du brevet US No. 2 934 563 supra. On ajoute 14,7 g du produit brut à une solution de N-diphénylphosphonométhyl-glycinonitrile (0,033 mole), 10,0g) et de la triéthyl-

amine (0,033 mole, 3,4 g) dans 100 ml de toluène. On agite alors le mélange résultant pendant une nuit à température ambiante, on filtre et on concentre pour obtenir  
5 une huile rouge sombre. La purification HPLC sur une colonne de 2,54 x 33 cm de silica gel séché au four en éluant avec 70% cyclohexane, 30% d'acétate d'éthyle donne le produit pur souhaité sous forme d'un solide blanc 1,4 g (10%), ayant un point de fusion de 69-72°C.  
10 Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et FDMS étaient tous deux conformes à celui du produit pur correspondant à un composé de la formule (I) où R est un phényle et R<sub>1</sub> est un 1,1-diméthyléthyle et avait une analyse pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}_2$ :  
Calculé: C, 54,01; H, 5,49; N, 6,63; S, 15,18  
15 Mesuré: C, 54,42; H, 5,49; N, 6,72; S, 15,01.

Procédé général pour la préparation des composés des exemples II et III.

On a préparé comme suit une solution de pentane de chlorure de tert-butylthiosulfényle: On a condensé  
20 du gaz chlore (3,5 ml, 0,3 mole) sous atmosphère d'azote à -78°C et on l'a fait passer via une aiguille à double extrémité dans une solution de di-tert-butyl-disulfure (17,8g, 0,1 mole) dans 150 ml de pentane à -20°C en un débit tel que la température ne dépasse pas -15°C. On  
25 a alors agité la solution orange résultante à -15°C  $\pm$  5°C durant 2-2,5 heures, on a refroidi à -20°C et on l'a ajouté via une canule à une solution froide <sup>du</sup> composé approprié de la formule (II) (0,03 mole) et de triéthylamine (10,1 g, 0,1 mole) dans 150 ml de toluène en un débit  
30 tel que la température ne dépasse +5°C. On permet au mélange jaune de la réaction de venir à température ambiante en 2-3 heures, auquel moment la chromatographie sur couche mince a indiqué une transformation complète en produit. On a séparé le précipité de chlorhydrate de  
35 triéthylamine par filtration. On a lavé deux fois le filtrat de toluène avec 100 ml de solution aqueuse de NaOH 10%, deux fois avec de l'eau froide, on a séché sur



MgSO<sub>4</sub>, filtré et concentré sur un rotovap pour obtenir le produit brut qui est purifié si nécessaire, généralement sur une colonne de 2,54 x 121 cm de silica gel séché  
5 au four en utilisant 70% de cyclohexane, 30% d'acétate d'éthyle comme éluant. Des spectres RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>31</sup>P, FDMS et l'analyse élémentaire étaient tous conformes aux produits purs .

Exemple II

10 On a préparé l'ester de bis(4-méthoxyphényl) de l'acide (((cyanométhyl)((1,1-diméthyléthyl)dithio)amino)méthyl]phosphonique correspondant à un composé de la formule (I) où R est un p-méthoxyphényle et R<sub>1</sub> est un 1,1-diméthyléthyle selon la procédé général  
15 précédent. L'analyse pour C<sub>21</sub>C<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PS<sub>2</sub> ayant un point de fusion de 75-78°C était :

Calculé: C, 52,27; H, 5,64; N, 5,81; S, 13,29

Mesuré : C, 52,05; H, 5,67; N, 5,81; S, 13,34.

Exemple III

20 On a préparé l'ester bis(4-chloro-3-méthylphényl) de l'acide (((cyanométhyl)((1,1-diméthyléthyl)dithio)amino)méthyl]phosphonique correspondant à un composé de la formule (I) où R est un groupement 4-chloro-3-méthylphényl et R<sub>1</sub> est un groupe 1,1-diméthyléthyle sous forme  
25 d'un solide blanc selon le procédé général décrit précédemment. L'analyse pour C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>2</sub> ayant un point de fusion de 82-84°C était

Calculé: C, 48,56; H, 4,85; N, 5,39; S, 12,35;

Mesuré : C, 48,45; H, 4,90; N, 5,38; S, 12,37.

30 Procédé général de préparation des composés de thiosulfénamides des exemples IV et V.

On a fabriqué le chlorure de tert-alkylthio-sulfényle approprié in situ en utilisant les procédés connus décrits dans le brevet US No. 2 807 615 supra.

35 On a alors transféré cette solution au moyen d'une aiguille à double extrémité sous atmosphère d'azote dans une solution de toluène froide du composé convenable

de la formule (II) (0,9 - 1,0 équivalent) et de triéthylamine. On a alors permis au mélange de la réaction de chauffer jusqu'à température ambiante lentement.

5 Les réactions étaient généralement complètes en 2-4 heures. On a alors filtré le mélange pour enlever le chlorhydrate de triéthylamine. On a lavé le filtrat de toluène au moyen de volumes égaux de solution aqueuse de NaOH 10% et d'eau froide, on a séché sur  $MgSO_4$  et ensuite  
 10 la matière a été absorbée sur du silica gel. La purification par HPLC sur une colonne de silica gel de 2,54 x 121 cm a donné les produits purs souhaités. Les spectres RMN  $^1H$ , RMN  $^{31}P$ , FDMS et l'analyse élémentaire étaient tous conformes aux produits purs.

15                    Exemple IV

On a préparé l'ester diphénylique de l'acide  
 [(cyanométhyl) [(1,1-diméthylpropyl)dithio] amino] méthyl] phosphonique correspondant à un composé de la formule  
 (I) où R est un phényle et  $R_1$  est 1,1-diméthylpropyle sous  
 20 forme d'un solide blanc ayant un point de fusion de 56-58°C. L'analyse pour  $C_{20}H_{25}N_2O_3PS_2$  était:  
 Calculé: C, 55,03; H, 5,77; N, 6,42; S, 14,69  
 Trouvé : C, 54,94; H, 5,79; N, 6,38; S, 14,61

Exemple V

25                    On a préparé l'ester bis(2-méthoxyphényl) de l'acide  
 [(cyanométhyl) [(1,1-diméthyléthyl)dithio] amino] méthyl] phosphonique correspondant à un composé de la formule (I)  
 où R est un groupement 2-méthoxyphényle et  $R_1$  est un groupement 1,1-diméthyléthyle sous forme d'une huile  
 30 jaune selon le procédé général décrit précédemment. Le produit avait un indice de réfraction  $n_D^{25} = 1,5550$ ,  
 et une analyse pour  $C_{21}H_{27}N_2O_5PS_2$ :  
 Calculé: C, 52,27; H, 5,64; N, 5,81; S, 13,29  
 Trouvé : C, 52,34; H, 5,68; N, 5,80; S, 13,28 .

35                    Exemple VI

On a préparé une solution de chlorure de p-toluènethiosulfényle (0,05 mole) en ajoutant du

- 11 -

p-thiocrésol (6,2 g, 0,05 mole) dans 100 ml de pentane à une solution de pentane de dichlorure de soufre (5,2 g, 0,05 mole) à -20°C.

5            On a permis à la solution de chauffer jusqu' à + 5°C en deux heures et on l'a alors ajoutée à une solution de diphénylphosphonométhylglycinonitrile (15,0 g, 0,05 mole) et de triéthylamine (5,0 g, 0,05 mole) dans 200 ml de toluène à 10°C. On a permis au mélange  
10 de la réaction de venir à température ambiante en une période de deux heures. On a séparé le précipité de chlorhydrate de triéthylamine par filtration. On a lavé le filtrat de toluène au moyen d'une solution aqueuse froide de NaOH 10% et d'eau froide, on a séché  
15 sur MgSO<sub>4</sub>, filtré et ensuite adsorbé sur du silica gel. La purification par HPLC sur une colonne de silica gel de 2,54 x 121 cm en éluant avec 60% cyclohexane/40% acétate d'éthyle a donné le produit souhaité d'arylthio-  
20 méthyl [(4-méthylphényl)dithio]amino]méthyl] phosphonique sous forme d'un solide jaune correspondant à un composé de la formule (I) où R est un groupement phényle et R<sub>1</sub> est un 4-méthylphényle, 1,2g (5,3%) ayant un point de fusion de 63-67°C. L'analyse pour C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>1</sub>S<sub>2</sub>  
25 était :

Calculé: C, 57,88; H, 4,64; N, 6,14; S, 14,05.

Trouvé : C, 57,73; H, 4,69; N, 6,10; S, 14,04.

D'autres composés selon l'invention de la formule (I) qui ont été préparés également sont ceux énumérés  
30 ci-après. Bien que ces composés ont été préparés par un procédé différent décrit et revendiqué dans une demande correspondante intitulé "Procédé de préparation de dérivés de thiosulfénamides de N-phosphonométhylglycino-  
nitriles" déposée simultanément, la préparation de ces  
35 composés est admise comme étant conforme avec le procédé selon l'invention.

Préparation de l'ester diphénylique de l'acide

[(cyanométhyl)-N-chlorothio]amino]méthyl]phosphonique.

On a ajouté une solution de diphényl-N-phosphono-  
méthylglycinonitrile (4,5 g, 0,015 mole) et de triéthylami-  
5 ne (1,5 g, 0,015 mole) dans du toluène à une solution  
de pentane de dichlorure de soufre (1,5 g, 0,015 mole)  
à 0° en un débit tel que la température ne dépasse pas  
+ 10°C. On a agité le mélange jaune de la réaction à 0°C  
durant 45 minutes. On a séparé le liquide surnageant sous  
10 atmosphère d'azote et on l'a concentré sous vide en une  
huile jaune qui est devenue brun clair après séchage  
pendant une nuit sur une pompe à vide. Rendement 4,4g (79%)  
spectre RMN <sup>31</sup>P (-11,15 ppm) ayant une analyse pour

$C_{15}H_{14}Cl_1N_2O_3P_1S_1$ :  
15 Calculé: C, 48,85; H, 3,83; N, 7,60; S, 8,69; Cl, 9,61;  
Trouvé : C, 48,78; H, 3,88; N, 7,53; S, 8,75; Cl, 9,51.

Procédé général pour la préparation de glyphosate  
de thiosulfénamides à partir de l'ester diphénylique de  
l'acide [(cyanométhyl)-N-chlorothio]amino]méthyl]-phospho-  
20 nique pour les exemples VII, VIII, IX, X, XI, XII et XIII  
suivants.

Dans un flacon de 500 ml séché au four, refroidi  
sous atmosphère d'azote, on a ajouté 250 ml de toluène,  
de triéthylamine, (0,025 mole), et le mercaptan approprié  
25 (0,025 mole). On a refroidi la solution résultante à 0°C.  
Ensuite, on a lentement ajouté une solution de toluène  
contenant l'ester diphénylique de l'acide [(cyanométhyl)-  
N-chlorothio]amino]méthyl]phosphonique (0,025 mole) au  
moyen d'une aiguille à double extrémité sous atmosphère  
30 d'azote en un débit tel que la température de la réaction  
est maintenue en-dessous de + 10°C. Lorsque l'addition  
était terminée, on a agité le mélange de la réaction durant  
deux heures à +10°C et on lui a alors permis de venir à  
température ambiante. On a séparé le précipité de chlorhy-  
35 drate de triéthylamine par filtration. On a lavé le filtrat  
de toluène au moyen d'une solution aqueuse froide de l'hy-  
droxyde de sodium 10%, de l'eau froide, on a séché sur

MgSO<sub>4</sub>, filtré, adsorbé sur du silica gel et purifié par HPLC sur une colonne de 2,54 x 121 cm de silica gel pour obtenir le glyphosate de thiosulfénamide souhaité  
 5 Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P, FDMS et l'analyse élémentaire étaient tous conformes aux produits purs .

Exemple VII

On a préparé l'ester diphénylique de l'acide [(cyanométhyl) (octyldithio) amino]méthyl] phosphonique  
 10 correspondant à un composé de la formule (I) où R est un groupement phényle et R<sub>1</sub> est du 1-octyle en utilisant le procédé mentionné précédemment, sous forme d'une huile brune ayant un indice de réfraction n<sub>D</sub><sup>25,7</sup> = 1,5478 et une analyse pour C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>:

15 Calculé : C, 57,72; H, 6,53; N, 5,85; S, 13,39.  
 Trouvé : C, 58,72; H, 6,39; N, 5,70; S, 13,01.

Exemple VIII

On a préparé l'ester diphénylique de l'acide [(cyanométhyl) [(4-méthoxyphényl)-dithio] amino]méthyl] phosphonique correspondant à un composé de la formule (I)  
 20 où R est un groupement phényle, et R<sub>1</sub> est un groupement 4-méthoxyphényle en utilisant le procédé mentionné précédemment, sous forme d'une huile jaune ayant un indice de réfraction n<sub>D</sub><sup>23,4</sup> = 1,6040 et une analyse pour

25 C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>:  
 Calculé : C, 55,92; H, 4,48; N, 5,93; S, 13,57.  
 Trouvé : C, 55,84; H, 4,52; N, 5,87; S, 13,62.

Exemple IX

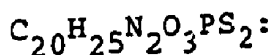
On a préparé l'ester diphénylique de l'acide  
 30 [(cyanométhyl) [(3-(trifluorométhyl)phényl) dithio] amino]méthyl] phosphonique correspondant à un composé de la formule (I) où R est un groupement phényle et R<sub>1</sub> est un groupement 3-trifluorométhylphényle en utilisant le procédé mentionné précédemment, sous forme d'une huile  
 35 jaune ayant un indice de réfraction n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5666 et une analyse pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>:

Calculé: C, 51,76; H, 3,55; N, 5,49; S, 12,56

Trouvé: C, 51,93; H, 3,59; N, 5,36; S, 12,43

Exemple X

On a préparé l'ester diphénylique de l'acide  
 5 [(cyanométhyl) [(3-méthylbutyl)-dithio] amino] méthyl] phos-  
 phonique correspondant à un composé de la formule (I) où  
 R est un groupement phényle et R<sub>1</sub> est un groupement  
 3-méthylbutyle en utilisant le procédé décrit précédemment,  
 sous forme d'une huile jaune clair ayant un indice de  
 10 réfraction  $n_D^{24,5} = 1,5593$  ayant une analyse pour



Calculé: C, 55,03; H, 5,77; N, 6,42; S, 14,69

Trouvé : C, 55,02; H, 5,80; N, 6,43; S, 14,63.

Exemple XI

15 On a préparé l'ester diphénylique de l'acide  
 [(cyanométhyl) [(1-méthyléthyl)-dithio] amino] méthyl]  
 phosphonique correspondant à un composé de la formule (I)  
 où R est un groupement phényle et R<sub>1</sub> est un groupement  
 1-méthyléthyle, (ou isopropyle) en utilisant le procédé  
 20 décrit précédemment sous forme d'une huile jaune clair  
 ayant un indice de réfraction  $n_D^{24,8} = 1,5689$  et une  
 analyse pour  $C_{18}H_{21}N_2O_3PS_2$ :

Calculé: C, 52,93; H, 5,18; N, 6,86; S, 15,70

Trouvé : C, 53,03; H, 5,23; N, 6,80; S, 15,60.

Exemple XII

25 On a préparé l'ester diphénylique de l'acide  
 [(cyanométhyl) [(méthyl)dithio] amino] méthyl] phosphonique  
 correspondant à un composé de la formule (I) où R est  
 un groupement phényle et R<sub>1</sub> est un groupement méthyle  
 30 en utilisant le procédé décrit précédemment sous forme  
 d'une huile jaune ayant un indice de réfraction  $n_D^{25} = 1,5759$   
 et une analyse pour  $C_{16}H_{17}N_2O_3PS_2$ :

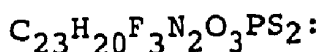
Calculé: C, 50,52; H, 4,50; N, 7,36; S, 16,86

Trouvé : C, 50,62; H, 4,53; N, 7,35; S, 16,80.

Exemple XIII

35 On a préparé l'ester diphénylique de l'acide  
 [(cyanométhyl) [(3-(trifluorométhyl)phényl) méthyl] dithio]

phosphonique  
 amino]méthyl]/ correspondant à un composé de la formule (I)  
 où R est un groupement phényle et R<sub>3</sub> est un groupement  
 3-trifluorométhylphénylméthyl en utilisant le procédé  
 5 décrit précédemment, sous forme d'une huile jaune ayant un  
 indice de réfraction  $n_D^{24,40} = 1,5640$  et une analyse pour



Calculé: C, 52,67; H, 3,84; N, 5,34; S, 12,23

Trouvé : C, 52,57; H, 3,84; N, 5,32; S, 12,20.

10 Procédé général de préparation de thiosulfénamides  
 à partir de l'ester diphénylique de l'acide [(cyanométhyl)  
 -N-chlorothio]amino]méthyl] phosphonique pour les exemples  
 XIV, XV, XVI, et XVII ci-après.

A un flacon de 500 ml séché au four refroidi  
 15 sous atmosphère d'azote, on a ajouté 250 ml de toluène  
 et refroidi dans un bain de glace. On a ajouté le mercaptan  
 convenable et 2-3 équivalents de triéthylamine. A cette  
 solution, on a ajouté lentement au moyen d'une aiguille à  
 double extrémité une solution de toluène de l'ester  
 20 diphénylique de l'acide [(cyanométhyl)-N-chlorothio]amino]  
 méthyl]phosphonique en maintenant la température en-dessous  
 de + 10°C . On a agité le mélange de la réaction durant  
 3-4 heures tout en lui permettant de venir à température  
 ambiante. On a séparé le chlorure de la triéthylamine  
 25 par filtration et on a lavé le filtrat au moyen d'une  
 solution froide aqueuse de l'hydroxyde de sodium 10%,  
 de l'eau froide, on a séché sur MgSO<sub>4</sub>, filtré et adsorbé  
 sur silica gel. La purification par HPLC sur une colonne de  
 silica gel de 2,54 x 121 cm en éluant avec 30-40% d'acétate  
 30 d'éthyle/cyclohexane a donné les thiosulfénamides souhaités.  
 Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P, FDMS et l'analyse élémentaire  
 étaient tous conformes aux produits purs .

Exemple XIV.

On a préparé l'ester diphénylique de l'acide  
 35 [(cyanométhyl) (2-naphthalényldithio) amino]méthyl] phosphoni-  
 que correspondant à un composé de la formule (I) où R est  
 un groupement phényle et R<sub>1</sub> est un groupement 2-naphthyle

en utilisant le procédé décrit précédemment sous forme d'un solide jaune clair ayant un point de fusion de 72-75°C et une analyse pour  $C_{25}H_{21}N_2O_3PS_2$ :

- 5 Calculé: C, 60,96; H, 4,30; N, 5,69; S, 13,02  
 Trouvé : C, 61,00; H, 4,34; N, 5,65; S, 12,96.

Exemple XV

On a préparé l'ester diphenylique de l'acide [(cyanométhyl) (cyclohexyldithio)amino]méthyl]phosphonique  
 10 correspondant à un composé de la formule (I) où R est un groupement phényle et  $R_1$  est un groupement cyclohexyle en utilisant le procédé décrit précédemment, sous forme d'une huile brune ayant un indice de réfraction  $n_D^{24,2} = 1,5741$  et une analyse pour  $C_{21}H_{25}N_2O_3PS_2$ :

- 15 Calculé: C, 56,36; H, 5,41; N, 6,26; S, 14,33  
 Trouvé : C, 56,17; H, 5,48; N, 6,21; S, 14,25.

Exemple XVI

On a préparé l'ester diphenylique de l'acide [(4-chlorophényl) dithio] (cyanométhyl) amino]méthyl] phosphonique  
 20 correspondant à un composé de la formule (I) où R est un groupement phényle et  $R_1$  est un groupement 4-chlorophényle en utilisant le procédé décrit précédemment, sous forme d'un solide brun ayant un point de fusion de 50-55°C et une analyse pour  $C_{21}H_{18}ClN_2O_3PS_2$ :

- 25 Calculé: C, 52,89; H, 3,81; N, 5,87; S, 13,44  
 Trouvé : C, 52,65; H, 3,91; N, 5,83; S, 13,36.

Exemple XVII

On a préparé l'ester diphenylique de l'acide [(cyanométhyl) [(2-phényléthyl) dithio] amino]méthyl] phosphonique  
 30 correspondant à un composé de la formule (I) où R est un groupement phényle et  $R_1$  est un groupement 2-phényléthyle en utilisant le procédé décrit précédemment, sous forme d'une huile brune ayant un indice de réfraction de  $n_D^{25} = 1,5948$  et une analyse pour  $C_{23}H_{23}N_2O_3PS_2$ :

- 35 Calculé: C, 58,71; H, 4,93; N, 5,95; S, 13,63  
 Trouvé : C, 58,48; H, 4,98; N, 5,92; S, 13,56.

Exemple XVIII

On a introduit 150 ml de toluène dans un flacon de 500 ml séché au four refroidi sous atmosphère d'azote, 5 on a refroidi à  $-20^{\circ}\text{C}$  et on a ajouté du dichlorure de soufre (5,1 g, 0,05 mole). A cette solution on a ajouté lentement au moyen d'une canule une solution de diphénylphosphonométhylglycinonitrile (15 g, 0,015 mole) et un excès de triéthylamine dans 500 ml de toluène en un débit tel que la température sera maintenue en-dessous de  $-10^{\circ}\text{C}$ . On a agité le mélange de la réaction à  $-20^{\circ}\text{C}$  durant trois heures. On a séparé le liquide surnageant, une solution de toluène de l'acide [(cyanométhyl)-N-chlorothio-amino]méthylphosphonique sous atmosphère d'azote et on l'a ajouté lentement au 15 moyen d'une canule en une période de deux heures à une solution de tert-butyle mercaptan (4,5 g, 0,05 mole) et un excès de triéthylamine dans 100 ml de toluène à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Après 30 minutes, on a séparé le précipité de chlorhydrate de triéthylamine par filtration et on l'a lavé le filtrat 20 au moyen d'une solution froide aqueuse de NaOH 10% suivi par de l'eau froide, on a séché sur  $\text{MgSO}_4$ , filtré et concentré sous vide. La purification par HPLC sur une colonne de silica gel Waters Prep Pak 500, en éluant avec 20% d'acétate d'éthyle, 80% de cyclohexane, suivi par recrystallisation à partir du chlorure de méthylène, de l'éther de pétrole a donné 3,3 g d'un solide jaune ayant un point de fusion de  $87-88^{\circ}\text{C}$  correspondant à un composé de la formule (I) où R est un groupement phényle et  $\text{R}_1$  est un groupement butyle tertiaire ayant une analyse :

30 Calculé: C, 54,01; H, 5,49; N, 6,63; S, 15,15  
 Trouvé : C, 53,93; H, 5,52; N, 6,60 ; S, 15,13.

Ce produit correspond au produit de l'exemple I ci-dessus.

Exemple XIX

35 L'activité herbicide de post-émergence de certains des nombreux composés selon l'invention a été



démontrée dans des essais sous serre de la manière suivante. Une bonne qualité de sol supérieur est disposée dans des bacs d'aluminium comprenant des orifices dans le fond et rendue compacte jusqu'à une profondeur de 0,95 à 1,27 cm depuis le sommet du bac. Un nombre prédéterminé de semences de chacune des diverses espèces de plantes annuelles dicotylédones et monocotylédones et/ou de propagules végétatives d'espèces de plantes vivaces est disposé sur le sol et pressé dans la surface du sol. Les semences et/ou propagules végétatives sont recouvertes de terre et nivelées. Les bacs sont alors disposés sur un banc de sable dans la serre et humidifiés depuis le bas selon les nécessités. Après que les plantes aient atteintes l'âge souhaité (deux à trois semaines), chaque bac à l'exception des bacs de contrôle est enlevé individuellement et amené dans une chambre de pulvérisation et pulvérisé au moyen d'un pulvérisateur fonctionnant à une pression d'air positive d'environ 1,46 kg /cm<sup>2</sup> absolu. Le pulvérisateur contient 6 ml d'une solution ou suspension du composé chimique. Dans ces 6 ml , se trouve une quantité de mélange d'agent émulsifiant de cyclohexanone pour obtenir une solution ou suspension à pulvériser qui contient environ 0,4 % en poids de l'émulsifiant. La suspension ou solution à pulvériser contient une quantité suffisante du composé chimique à tester dans le but d'obtenir des taux d'application correspondant à ceux indiqués dans les tableaux. On a préparé la solution à pulvériser en prélevant une quantité aliquote d'une solution ou suspension stock de 1,0% en poids du composé chimique à tester dans un solvant organique tel que l'acétone ou le tétrahydrofurane ou dans l'eau. L'agent émulsifiant utilisé est un mélange comprenant 35% en poids de dodécylbenzène sulfonate de butylamine et 65% en poids de condensat tall oil- oxyde d'éthylène comprenant environ 11 moles d'oxyde d'éthylène, 3 moles de tall oil. On retourne les bacs dans la serre on les humidifie comme auparavant

et on observe les dégâts causés aux plantes par comparaison au contrôle après environ deux et quatre semaines comme il est indiqué dans les tableaux sous le titre WAT 5 et les résultants sont enregistrés. Dans certains cas, les observations après deux semaines sont omises.

L'indice d'activité herbicide de post-émergence employé dans le tableau I est comme suit:

	<u>Réaction de la plante</u>	<u>Indice</u>
10	0 - 24% du contrôle	0
	25 - 49% du contrôle	1
	50 - 74% du contrôle	2
	75 - 99% du contrôle	3
	100 % du contrôle	4

15 Les espèces de plantes utilisées dans ces essais sont identifiées par la lettre selon la légende suivante:

A - Chardon du Canada	K - Herbe de basse-cour
B - Nielle des champs	L - Soja
20 C - Feuille de velours	M - Betterave à sucre
D - Volubilis des jardins	N - Blé
E - Quart d'agneau	O - Riz
F - Belle herbe	P - Sorgho
G - Carex jaune des noyers*	Q - Sarrasin sauvage
25 H - Herbe de charlatan *	R - Chanvre sesbania
I - Jeunes plantes d'herbe de Johnson	S - Panicum Spp.
J - Brome duvetoux	T - Herbe sauvage

\* -- Etabli à partir de propagules végétatives.

Un trait (-) dans les tableaux indiquent que l'espèce 30 particulière était absente dans l'essai.

Tableau I

Espèces de plantes

Composé de		<u>Espèces de plantes</u>											
<u>l'exemple No.</u>	<u>WAT</u>	<u>kg/h</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>
I	4	11,2	3	4	3	4	4	4	2	1	2	1	3
	4	5,6	2	4	4	4	4	4	1	1	2	3	3
II	4	11,2	-	4	4	2	4	2	2	1	2	4	2
	4	5,6	-	3	3	2	3	1	1	4	3	3	2
III	4	11,2	-	2	0	0	3	1	0	0	4	0	1
	4	5,6	-	1	0	0	0	0	0	0	-	0	0
IV	4	11,2	1	2	1	2	4	1	2	1	2	1	3
	4	5,6	2	1	1	2	4	0	2	2	0	1	2
V	4	11,2	0	1	0	2	1	0	0	0	0	0	1
	2	5,6	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0
VI	4	11,2	1	2	0	2	4	0	2	2	4	0	2
	4	5,6	0	1	0	1	2	0	2	1	3	0	2
VII	4	11,2	1	2	1	2	3	1	2	1	2	0	2
	4	5,6	1	2	1	2	3	0	2	0	3	1	1
VIII	4	11,2	2	2	1	2	4	0	2	1	2	2	2
	4	5,6	2	1	1	1	3	-	1	0	2	0	2
IX	2	11,2	1	2	0	1	3	1	1	0	1	0	2
	4	11,2	1	2	1	2	4	4	2	0	1	2	2
	2	5,6	1	1	0	1	3	0	1	1	2	1	2
	4	5,6	2	2	1	3	3	0	2	2	3	1	2
X	4	11,2	1	3	0	2	3	3	2	2	3	2	3
	4	5,6	2	2	1	2	4	1	2	1	1	2	2
XI	4	11,2	2	2	2	2	4	2	3	1	3	3	2
	4	5,6	2	2	1	2	3	2	0	0	3	2	2
XII	4	11,2	4	3	1	2	4	4	2	1	4	2	3
	4	5,6	4	2	1	2	3	2	2	2	3	3	2
XIII	4	11,2	-	2	1	1	4	0	2	0	3	2	2
	4	5,6	-	1	1	1	4	0	2	-	3	1	2
XIV	4	11,2	-	1	1	0	3	3	0	1	1	0	1
	2	5,6	-	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0



Tableau I (Suite)

Espèces de plantes

Composé de													
<u>l'exemple No.</u>	<u>WAT</u>	<u>kg/h</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>
XV	4	11,2	-	2	1	1	3	0	0	0	1	1	1
	2	5,6	-	0	1	0	3	0	0	0	0	0	0
XVI	4	11,2	-	3	2	1	4	2	1	2	2	1	3
	4	5,6	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XVII	4	11,2	-	4	2	1	4	3	2	3	4	3	2
	4	5,6	-	2	0	1	4	0	2	0	1	0	2



D'après les résultats d'essais présentés dans les tableaux I et II, on peut voir que l'activité herbicide de post-émergence des composés selon l'invention est, dans la plupart des cas, générale par nature. Dans certains cas spécifiques, une certaine sélectivité est démontrée. De ce point de vue on doit admettre que chaque espèce individuelle choisie pour les essais ci-dessus est un membre représentatif d'une famille reconnue d'espèces de plantes.

Les compositions herbicides de la présente invention, y compris les concentrés qui exigent une dilution avant l'application aux plantes, contiennent de 5 à 95 parties en poids d'au moins un composé selon l'invention et de 5 à 95 parties en poids d'un adjuvant sous forme liquide ou solide, par exemple, depuis environ 0,25 à 25 parties en poids d'un agent mouillant, environ 0,25 à 25 parties en poids d'un agent de dispersion et 4,5 à environ 94,5 parties en poids d'un produit d'extension liquide inerte, par exemple l'eau, l'acétone, le tétrahydrofurane, toutes les parties étant exprimées en poids de la composition totale. De préférence, les compositions selon l'invention contiennent 5 à 75 parties en poids d'au moins un composé selon l'invention, ensemble avec les adjuvants. Lorsque cela est nécessaire, on peut remplacer environ 0,1 à 2,0 parties en poids du produit d'extension liquide inerte par un inhibiteur de corrosion tel que l'éthanol mercaptan, le thiosulfate de sodium, le dodécylmono ou dimercaptan ou un agent anti-mousse tel que le diméthylpolysiloxane ou les deux. Les compositions sont préparées en mélangeant l'ingrédient actif avec un adjuvant y compris les diluants, produits d'extension véhicules et agents de conditionnement pour obtenir des compositions sous forme de solides particuliers finement divisés, de granulés, de solutions, de dispersions ou d'émulsions. Donc, l'ingrédient actif peut être utilisé avec un adjuvant tel qu'un solide finement divisé, un liquide d'origine

organique, de l'eau , un agent mouillant, un agent de dispersion, un agent émulsifiant ou toute combinaison convenable de ceux-ci.

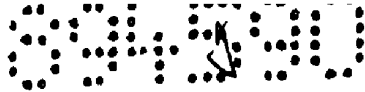
5 Les compositions herbicides selon la présente invention , en particulier des liquides et des poudres solubles contiennent de préférence comme agent de conditionnement un ou plusieurs agents tensio-actifs en quantité suffisante pour rendre une composition donnée  
10 aisément dispersable dans l'eau ou dans l'huile. L'incorporation de l'agent tensioactif dans les compositions augmente grandement leur efficacité. Par l'expression "agent tensio-actif", on comprend que les agents mouillants, les agents de dispersion, les agents de mise en suspension  
15 et les agents émulsifiants sont incorporés dans celle-ci. Des agents anioniques, cationiques et non-ioniques peuvent être utilisés avec une facilité égale.

Les agents mouillants préférés sont les alkylbenzène et alkyl-naphthalène sulfonates, les alcools gras  
20 sulfatés, les amines ou amides d'acides , les esters d'acides à longue chaîne d'isothionates de sodium, des esters de sulfosuccinate de sodium, des esters d'acides gras sulfonates ou sulfatés, des sulfonates de pétrole, des huiles végétales sulfonates, des dérivés de  
25 polyoxyéthylène de phénol et alkylphénol (particulièrement isooctylphénol et nonylphénol ) et des dérivés de polyoxyéthylène d'esters d'acides gras supérieurs monocarboxyliques d'anhydrides d'hexitol (par exemple le sorbitan) . Des agents de dispersion préférés sont la  
30 méthylcellulose, l'alcool polyvinylique, les lignines sulfonates de sodium, les naphthalènes sulfonates d'alkyles polymères, le naphthalène sulfonate de sodium, le bis-naphthalène sulfonate de polyméthylène et les N-méthyl-N-(acides à longue chaîne) taurates de sodium.

35 En opérant selon la présente invention, des quantités efficaces des composés ou compositions selon l'invention sont appliquées aux plantes ou au sol conte-

nant les plantes ou sont incorporées dans le milieu  
aquatique selon toute manière convenable. L'application  
de compositions liquides et de solides particulières  
5 aux plantes ou au sol peut être mise en oeuvre par des  
procédés habituels, par exemple des dispositifs de  
formation mécanique de poussière, des dispositifs de  
pulvérisation télescopique et à mains et des dispositifs  
de formation de poussière par pulvérisation. Les composi-  
10 tions peuvent également être appliquées à partir d'aéro-  
plans sous forme de poussière ou de pulvérisation grâce  
à leur efficacité à faible dosage. L'application de  
compositions herbicides aux plantes aquatiques est habi-  
tuellement mise en oeuvre en ajoutant les compositions  
15 au milieu aquatique dans la zone où le contrôle des plan-  
tes aquatiques est souhaitée.

L'application d'une quantité efficace des  
composés et compositions selon l'invention aux plantes  
est essentielle et critique pour la mise en oeuvre de la  
20 présente invention. La quantité exacte de l'ingrédient  
actif à utiliser dépend de la réaction souhaitée de la part  
de la plante aussi bien que d'autres facteurs tels que  
les espèces de plantes et leur stade de développement,  
et la quantité de chutes de pluie ainsi que de la  
25 glycine spécifique utilisée. Au cours d'un traitement  
comme effoliant pour le contrôle de la croissance végétale,  
les ingrédients actifs sont appliqués en quantités depuis  
environ 0,112 à environ 56,0 ou davantage de kilos par  
hectare. Dans des traitements de préémergence, le taux  
30 d'application peut être depuis environ 5,6 à environ 22,4  
ou davantage de kilos par hectare. Dans des applications  
pour le contrôle des plantes aquatiques, les ingrédients  
actifs sont appliqués en quantités depuis environ 1,0  
partie par million à environ 1000 parties par million  
35 en fonction du milieu aquatique. Une quantité efficace  
pour le contrôle phytotoxique ou herbicide est cette  
quantité nécessaire pour un contrôle général ou sélectif



c'est-à-dire une quantité phytotoxique ou herbicide .

Il est admis qu'un spécialiste en la matière peut aisément  
déterminer à partir des enseignements de la présente descrip-  
5 tion, y compris les exemples, le taux d'application  
approximatif.

Il existe plusieurs méthodes possibles pour  
l'application de compositions liquides selon l'invention  
aux plantes émergées. De telles méthodes comprennent l'utili-  
10 sation de systèmes d'essuyage où la plante à traiter est  
mise en contact avec une matière absorbante contenant la  
composition liquide particulière, dont une partie est ainsi  
libérée sur la plante par contact avec celle-ci. De tels  
systèmes d'essuyage comprennent typiquement un réservoir  
15 de la composition liquide dans laquelle une partie de la  
matière absorbante est disposée et est alimentée par celui-ci.  
En général les substances utilisables comme matière absorbante  
sont ces substances de toute forme capable d'absorber  
la composition liquide et de libérer une partie de celle-ci  
20 par contact avec la plante. Des matières absorbantes typiques  
comprennent le feutre, le caoutchouc mousse, la cellulose,  
le nylon, l'éponge, le chanvre, le coton, de la toile, du  
polyester sur acrylique, des combinaisons de ceux-ci etc.  
Des formes de matière absorbante comprennent de la corde,  
25 de la ficelle, des cordons, des tissus, des carpettes,  
des combinaisons de ceux-ci etc. Ces formes peuvent être  
assemblées selon toute manière souhaitée.

Selon un autre procédé d'application possible,  
les compositions liquides peuvent être appliquées sélective-  
30 ment aux mauvaises herbes par utilisation de systèmes de  
pulvérisation avec recyclage où l'unité de pulvérisation  
avec recyclage est montée sur un tracteur ou autre installa-  
tion mobile et la pulvérisation est dirigée horizontalement  
sur les mauvaises herbes croissant sur une plante à culti-  
35 ver. Le liquide pulvérisé non-intercepté par les mauvaises  
herbes est collecté dans une chambre de récupération  
avant de venir en contact avec la plante à cultiver et est

réutilisé . Des applications au rouleau peuvent également être utilisées pour appliquer des compositions liquides aux mauvaises herbes croissant sur une plante à cultiver.

5 Dans un autre procédé d'application encore possible, des dispositifs d'applications avec écran peuvent être utilisés pour diriger la composition liquide sous forme d'un jet sur les mauvaises tout en protégeant efficacement au moyen de l'écran les plantes à cultiver  
10 contre ce jet.

Ces procédés et autre possibles d'application pour appliquer sélectivement des compositions liquides aux mauvaises herbes sont décrits en détail dans Innovative Methods of Post-Emergence Weed Control,  
15 McWhorter C.G., Southern Weed Science Society, 33rd Annual Meeting Proceedings, Jan. 15-17, 1980; Auburn University Printing Service, Auburn, Alabama USA.

Un autre procédé encore possible d'application de compositions liquides aux plantes selon l'invention  
20 consiste en une application contrôlée de gouttelettes qui est également connue sous le nom d'application chimique à volume ultra-faible. L'application contrôlée de gouttelettes implique que la production de gouttelettes à pulvériser uniformes ou presque uniformes de dimension  
25 prédéterminée et l'amenée de ces gouttelettes avec évaporation négligeable vers une tête de pulvérisation. En particulier, le procédé consiste à amener des solutions à pulvériser vers un dispositif de pulvérisation rotatif comprenant un petit disque à bords serrés qui disperse le  
30 liquide sous forme de gouttelettes lorsque le disque tourne. Différents dimensions de gouttelettes peuvent être obtenues en changeant le débit de la solution vers le disque en rotation ou en changeant la vitesse de rotation du disque.

35 Ces spécialistes en la matière admettront que les caractéristiques physiques et chimiques du composé ou de la composition utilisée détermineront en grande partie

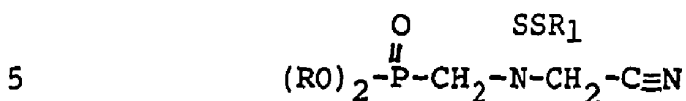
le procédé d'application particulier choisi.

Les procédés mentionnés précédemment et  
 autre pour l'application de compositions liquides aux  
 5 plantes sont décrits en détail dans "Rope Wick Applicator-  
 Tool With A Future", Dale, James E., pp. 3-4, "The  
 Recirculating Sprayer and Roundup (désignation commerciale)  
 Herbicide", Derting, Claude W., pp. 5-7, et "C.D.A.  
 Herbicide Application", McGarvey, Frank X., Weeds Today,  
 10 Volume 11, No. 2, pp. 8-9, Late Spring , 1980, 309 W.  
 Clark St., Champaign, Illinois.

Bien entendu diverses modifications peuvent être  
 apportées par l'homme de l'art aux composés et compositions  
 qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exem-  
 15 ples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

Revendications:

1. Composé caractérisé en ce qu'il a la formule :



où R est choisi dans le groupe comprenant les groupements phényle, naphthyle, ou biphénylyle; ou phényle, naphthyle ou biphénylyle substitués par un à trois substituants  
 10 choisis indépendamment dans le groupe comprenant les groupements alkyle inférieur, alkoxy inférieur, alkylthio inférieur, alcoxycarbonyle, méthylènedioxy, trifluorométhyle, cyano, nitro et halogène; et R<sub>1</sub> est indépendamment un groupement alkyle , ara (alkyle  
 15 inférieur) , cycloalkyle, phényle, naphthyle ou phényle ou naphthyle ou ara (alkyle inférieur ) substitués par un à trois substituants choisis indépendamment dans le groupe comprenant les groupements alkyle inférieur, alkoxy inférieur, halogène et trifluorométhyle.

20 2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupement phényle ou phényle substitué.

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement phényle, ou phényle substitué par 1 à 3 substituants choisis indépendamment dans le  
 25 groupe comprenant les groupements alkyle inférieur, alkoxy inférieur, halogène et trifluorométhyle .

4. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement alkyle ou cycloalkyle ou ara (alkyle inférieur) .

30 5. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement isopropyle.

6. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement butyl tertiaire.

7. Composé selon la revendication 4, caractérisé  
 35 en ce que R<sub>1</sub> est un groupement N-octyle.

8. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement cyclohexyle.



9. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement phényléthyle.

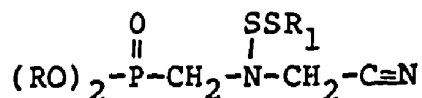
10. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ce composé est l'ester diphénylique de l'acide  
5 [(cyanométhyl) [(1,1-diméthyléthyl)dithio]amino]méthyl]phosphinique.

11. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ce composé est l'ester bis(4-méthoxyphényl)  
10 de l'acide [(cyanométhyl) [(1,1-diméthyléthyl)dithio]amino]méthyl]phosphonique.

12. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ce composé est l'ester diphénylique de l'acide  
[(cyanométhyl) [(méthyl)dithio]amino]méthyl]phosphonique.

15 13. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ce composé est l'ester diphénylique de l'acide [(cyanométhyl) [(2-phényléthyl)dithio]amino]méthyl]phosphonique.

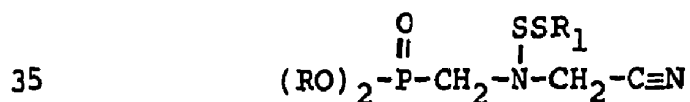
14. Composition herbicide caractérisée en ce qu'elle  
20 comprend un adjuvant et une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé ayant la formule :



25 où R et R<sub>1</sub> ont les significations définies dans la revendication 1.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'on applique les dispositions de l'une quelconque des revendications 2 à 13.

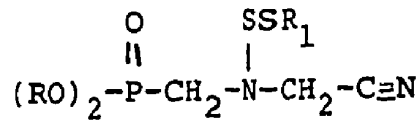
30 16. Procédé pour contrôler les plantes indésirables caractérisé en ce qu'on applique à ces plantes ou milieu de croissance des plantes une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé de la formule :



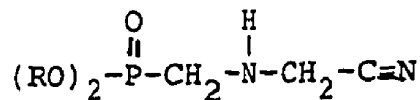
où R et R<sub>1</sub> ont les significations indiquées dans la revendication 1.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on applique les dispositions de l'une quelconque des revendications 2 à 13.

5 18. Procédé de préparation d'un composé de la formule:



10 où R et R<sub>1</sub> ont les significations indiquées dans la revendication 1 caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de la formule :



15

où R a la signification indiquée dans la revendication 1 avec un chlorure de thiosulfényle de la formule R<sub>1</sub>-SS-Cl où R<sub>1</sub> a la signification indiquée dans la revendication 1, dans un solvant neutre et en présence d'un accepteur d'acide chlorhydrique.

20

19. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que R est un groupement phényle ou phényle substitué.

20.

Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement phényle ou phényle substitué par 1 à 3 substituants choisis indépendamment dans le groupe comprenant les groupements alkyle inférieur, alkoxy inférieur, halogène et trifluorométhyle, ou alkyle.

25

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que cet accepteur d'acide chlorhydrique est une amine.

30

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que cette amine est une amine tertiaire.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que cette amine tertiaire comprend de la triéthyl-

35

amine.  
24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que ce solvant neutre est choisi dans le groupe

comprenant le benzène, toluène, tétrahydrofurane, cyclohexane, méthylcyclohexane, hexane, octane, dioxane, éther éthylique, et le dichlorométhane,

- 5 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que ce solvant neutre comprend le toluène.
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que la température de cette réaction se trouve dans l'intervalle d'environ 0°C à 100°C.
- 10 27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que la température se trouve dans l'intervalle de 0°C à environ 30°C.
28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que R est un groupement phényle.
- 15 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement alkyle.
30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que R<sub>1</sub> est un groupement 1,1-diméthyléthyle.
31. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que R est un groupement 4-méthoxyphényle et R<sub>1</sub> est un groupement 1,1-diméthyléthyle.
- 20

Approuvé 2 mots ajoutés.

Bruxelles, le 4 octobre 1982.  
P. Pon. Société dite :  
MONSANTO COMPANY.

25