



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.: C 07 D 309/32
 A 01 N 43/16

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) FASCICULE DU BREVET A5

637 950

(21) Numéro de la demande: 2469/79

(22) Date de dépôt: 15.03.1979

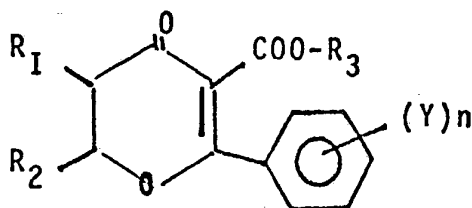
(30) Priorité(s): 15.03.1978 FR 78 08228

(24) Brevet délivré le: 31.08.1983

(45) Fascicule du brevet
publié le: 31.08.1983(73) Titulaire(s):
Philagro, Lyon (FR)(72) Inventeur(s):
François Guigues, Rillieux (FR)
Gilles Peris Y Saborit, Lyon (FR)
Guy Borrod, Villeurbanne (FR)
Raymond Richard, Lyon (FR)(74) Mandataire:
Bovard AG, Bern 25

(54) Dérivé de phényl-2 dihydro-5,6 pyrone-4.

(57) Les composés répondent à la formule générale:



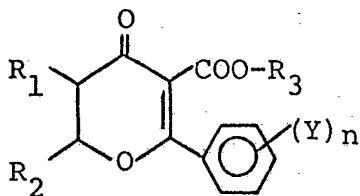
dans laquelle:

- R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alcoyle (C_1-C_4) ou forment ensemble une chaîne alcoylène (C_2-C_6)
- R_3 représente un radical alcoyle (C_1-C_4), alcényle (C_2-C_4), alcynyle (C_2-C_4) halogénoalcoyle (C_1-C_4) ou alcoxyalcoyle (C_3-C_5)
- Y représente un atome d'halogène, un radical alcoyle (C_1-C_4) ou alcoyloxy (C_1-C_4)
- n représente un nombre entier pouvant être égal à 1, 2 ou 3 sous réserve que lorsque n est égal à 2 ou 3 les radicaux Y peuvent être identiques ou différents.

Ces composés ainsi que les compositions herbicides les contenant peuvent être utilisés pour le désherbage sélectif des cultures telles que tournesol, coton, blé, riz, soja, arachide, haricot et tomate.

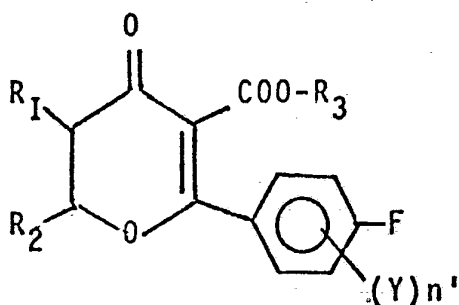
REVENDECATIONS

1. Dérivé de phényl-2 dihydro-5,6 pyrone-4, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale:



dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome ou radical choisi parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux alcoyles contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou forment ensemble une chaîne alcoylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone; R_3 représente un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 4 atomes de carbone, alcynyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone, halogénoalcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou alcoxyalcoyle contenant de 3 à 5 atomes de carbone; Y représente un atome ou radical choisi parmi les atomes d'halogènes, les radicaux alcoyles contenant de 1 à 4 atomes de carbone et alcoyles contenant de 1 à 4 atomes de carbone; n représente un nombre entier égal à 1, 2 ou 3 sous réserve que, lorsque n est différent de 1, les substituants Y peuvent être identiques ou différents.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule



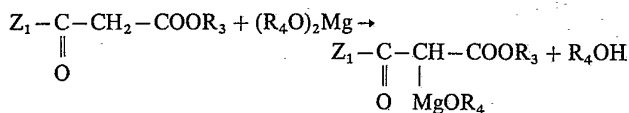
dans laquelle n' représente un nombre entier pouvant être égal à 0, 1 ou 2.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, lorsque dans la formule R_1 et R_2 représentent chacun un radical alcoyle, ce composé est l'isomère de configuration trans.

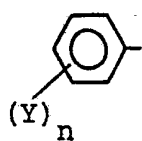
4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, lorsque dans la formule R_1 et R_2 représentent chacun un radical alcoyle, ce composé est l'isomère de configuration cis.

5. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:

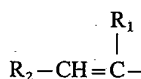
A) Action d'un dérivé de l'acide acétique sur un alcoolate de magnésium selon le schéma réactionnel:



dans lequel Z_1 , représente le radical

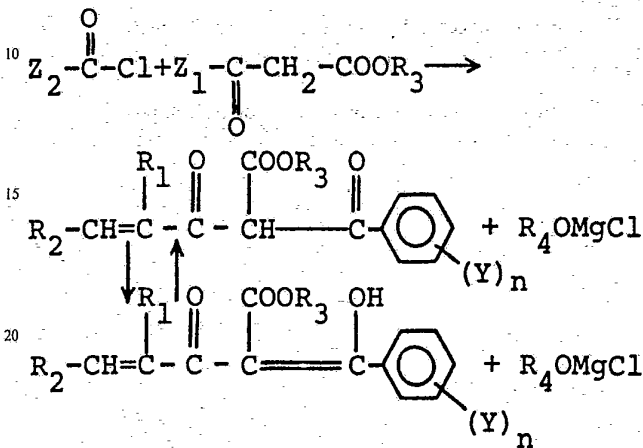


ou le radical



et R_4 représente un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

B) Action d'un chlorure d'acide sur le composé alcoxymagnésium résultant de l'étape A, pour donner un ester éthylénique dicétonique, en équilibre avec sa forme énolique, ledit équilibre étant fortement déplacé dans le sens de la formation de ce composé sous forme énolique, selon le schéma réactionnel:



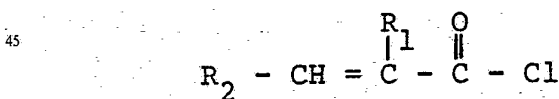
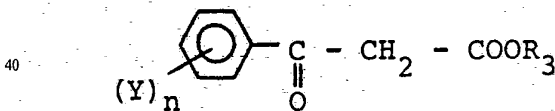
dans lequel Z_2 , différent de Z_1 , représente le radical $R_2 - \text{CH} = \underset{\text{R}_1}{\underset{\parallel}{C}} -$

ou le radical



C) Cyclisation du composé sous forme énolique résultant de l'étape précédente.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le dérivé de l'acide acétique et le chlorure d'acide répondent respectivement aux formules suivantes:



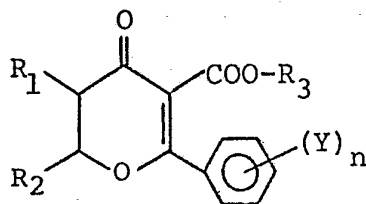
7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la première étape est effectuée en milieu organique inerte anhydre en maintenant la température comprise entre 0 et 100° C pendant l'addition des réactifs puis, lorsque cette addition est terminée, en chauffant le milieu réactionnel à une température comprise entre 35 et 150° C jusqu'à ce que la réaction soit terminée, la deuxième étape est effectuée en milieu organique inerte anhydre à une température comprise entre 0 et 20° C et la troisième étape est effectuée en traitant le milieu réactionnel comprenant le composé sous forme énolique et le composé organomagnésien par une solution aqueuse diluée d'un acide fort, à une température comprise entre 0 et 20° C, puis en séparant le composé sous forme énolique, partiellement cyclisé résultant de cette opération, et en traitant ledit composé par une solution alcoolique anhydre diluée d'un acide fort, à une température comprise entre 60 et 100° C, ledit acide étant éventuellement préparé *in situ*.

8. Composition herbicide à usage agricole, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active de 0,01 à 95% en poids d'au moins un composé selon la revendication 1.

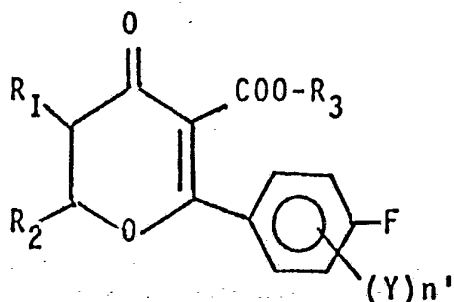
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que, en plus de la matière active, elle contient un support et/ou un agent

10. Procédé de désherbage sélectif des cultures agricoles de tournesol, coton, blé, soja, arachide, haricot et tomate, à l'aide des composés selon la revendication 1.

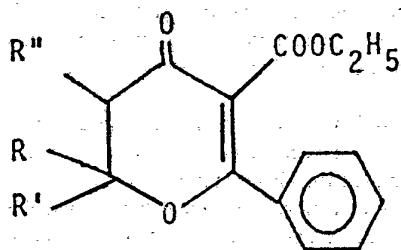
Les composés selon l'invention répondent à la formule générale:



Lorsque R₁, R₂ représentent chacun un radical alcoyle, le composé de formule I peut exister sous la forme de deux diastéréoisomères dont l'un de configuration cis et l'autre de configuration trans. Ces diastéréoisomères, dont les niveaux d'activités herbicides peuvent être différents, font partie de la présente invention. L'invention concerne plus particulièrement les composés répondant à la formule:

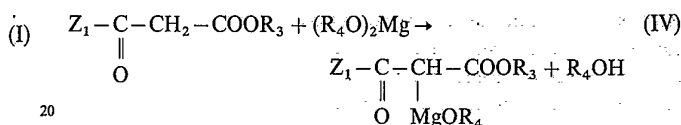


Ainsi la référence «Bull. Soc. Chem.» de France (1968), N° 1, pp. 288-298, décrit des composés de formule:



Les composés selon l'invention peuvent être préparés selon un procédé comportant les trois étapes suivantes:

Action d'un dérivé de l'acide acétique sur un alcoolate de magnésium, éventuellement préparé *in situ*, selon le schéma réactionnel :



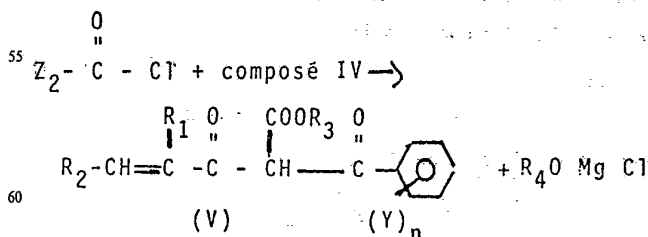
$(Y)_n$

$$R_2-CH=C-\overset{R_1}{\underset{|}{C}}$$

La réaction s'effectue en milieu organique inerte anhydre tel que par exemple benzène, toluène, xylène ou éther éthylique, en mettant les réactifs en présence, à une température comprise entre 0 et 100° C environ, puis en chauffant le mélange réactionnel à une température comprise entre 35 et 150° C environ (par exemple par chauffage à reflux) jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

Comme alcoolate de magnésium, on utilise de préférence l'éthylate de magnésium que l'on peut préparer *in situ* en faisant réagir du magnésium sur de l'éthanol, en milieu organique inerte anhydre, en présence de tétrachlorure de carbone.

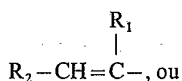
50 Action d'un chlorure d'acide sur le composé alcoymagnésien IV résultant de l'étape A, pour donner le composé V en équilibre avec sa forme énolique VI, selon le schéma réactionnel suivant :


$$\begin{array}{c} \text{(III)} \\ 65 \end{array} \quad R_2 - CH = C(R_1) - C(=O) - C(COOR_3)(OH) - C_6H_4(Y)_n$$

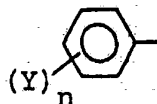
(VI)

dans lequel R_1 , R_2 , R_3 , Y et n ont la même signification que dans la formule I; R_4 la même signification que dans la formule IV, et Z_2 représente

— un radical



— un radical

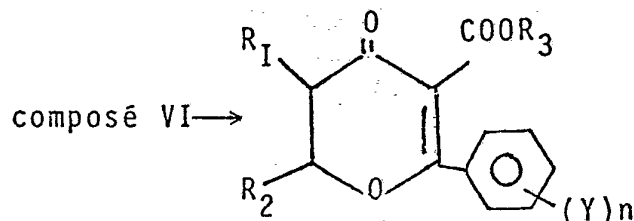


dans lesquels R_1 , R_2 , Y et n sont définis comme dans la formule I, et sous réserve que Z_2 soit différent du radical Z_1 .

La réaction s'effectue en milieu organique inerte anhydre tel que éther éthylique, toluène ou benzène, à une température comprise entre 0 et 20° C environ. Dans ces conditions, l'équilibre entre le composé V vers sa forme énolique VI est fortement déplacé dans le sens de la formation de ce dernier composé.

Etape C:

Cyclisation du composé VI résultant de l'étape précédente pour donner le composé I selon le schéma réactionnel:



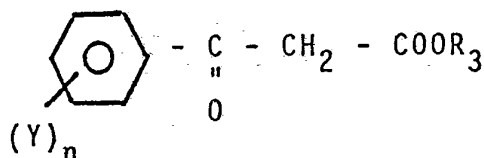
dans lequel R_1 , R_2 , R_3 , Y et n ont même signification que dans la formule I,

et décomposition par hydrolyse du composé de formule R_4 O Mg Cl résultant de l'étape précédente.

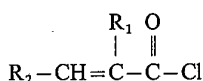
Cette réaction s'effectue en traitant tout d'abord le mélange réactionnel comprenant le composé VI et le composé de formule R_4 O Mg Cl, au moyen d'une solution aqueuse diluée d'un acide fort tel que l'acide sulfurique, à une température comprise entre 0 et 20° C, ce qui entraîne une cyclisation partielle du composé VI et la décomposition par hydrolyse du composé de formule R_4 O Mg Cl, puis en traitant le composé VI partiellement cyclisé et préalablement séparé par une solution alcoolique anhydre diluée d'un acide fort tel que l'acide chlorhydrique, à une température comprise entre 60° et 100° C environ, ledit acide étant éventuellement préparé *in situ*. Pour ce dernier traitement dont l'objet est de terminer la cyclisation du composé VI, on utilise de préférence une solution éthanolique diluée anhydre d'acide chlorhydrique préparée *in situ* par action d'une faible quantité de chlorure d'acétyle sur l'éthanol.

Le composé de formule I ainsi obtenu peut être ensuite purifié par les méthodes usuelles telles que recristallisation, distillation moléculaire, chromatographie en phase liquide, etc.

De préférence, le procédé est mis en œuvre en utilisant un dérivé de l'acide acétique répondant à la formule:



dans laquelle R_3 , Y et n ont la même signification que dans la formule I, et un chlorure d'acide de formule:



dans laquelle R_1 et R_2 ont la même signification que dans la formule I.

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

Ces composés ont été identifiés par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Les spectres ont été réalisés à 60 MHz dans CCl_4 ou $CDCl_3$ avec l'hexaméthylidisiloxane comme référence interne.

Exemple 1:

Préparation de la (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 éthyl-5 dihydro-5,6 pyrone-4 (composé N° 1)

9,1 g (0,08 mol) d'éthylate de magnésium, 50 ml de toluène sec et 16,8 g (0,08 mol) de fluoro-4 benzoylacétate d'éthyle sont mélangés à température ambiante puis portés à reflux pendant 1 h et refroidis par un bain d'eau glacée vers 5° C. On ajoute 0,1 g d'hydroquinone, puis on coule 9,5 g (0,08 mol) de chlorure d'éthyle-2 acryloyle à une température comprise entre 0 et 10° C. En cours de coulée, on ajoute 30 ml d'acétonitrile sec pour fluidifier le milieu.

L'agitation est ensuite maintenue pendant 1 h à température ambiante et le milieu réactionnel versé sur un mélange de 50 g de glace et 5 ml d'acide sulfurique concentré.

Après ½ h d'agitation, la phase toluénique est décantée et la phase aqueuse extraite deux fois par 50 ml de toluène.

Les phases toluéniques réunies sont lavées avec 50 ml d'acide sulfurique à 10%, puis avec 50 ml d'une solution de bicarbonate à 5%, enfin avec 50 ml d'eau.

Après séchage sur Na_2SO_4 anhydre et évaporation du solvant, le liquide obtenu est repris par 200 ml d'éthanol à 95° GL et 0,5 ml de chlorure d'acétyle et porté à reflux pendant ½ h. Après évaporation de l'alcool, le résidu huileux est purifié par distillation moléculaire. On obtient 13,5 g de (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 éthyl-5 dihydro-5,6 pyrone-4 sous forme d'un liquide jaune visqueux.

Rendement: 61%

$n_D^{20} = 1,5412$

Composition élémentaire:

Calculé: C 65,74 H 5,86%

Trouvé: C 65,57 H 5,97%

Le (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 éthyl-5 dihydro-5,6 pyrone-4 (composé N° 1) a également été préparé selon le procédé suivant: on coule, à température ambiante, 10 g (0,06 mol) d'éthyl-2 acryloylacétate d'éthyle sur 6,85 g (0,06 mol) d'éthylate de magnésium en suspension dans 60 ml de toluène anhydre, et le mélange est chauffé à reflux pendant 1 h, puis refroidi vers 0° C. On coule dans ce mélange 9,5 g (0,06 mol) de chlorure de parafluorobenzoyl à une température comprise entre 0 et 5° C. Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel est agité pendant 2 h et on lui additionne 30 g de glace et 3 ml d'acide sulfurique concentré en maintenant sous agitation pendant 1 h.

La phase organique est alors décantée et la phase aqueuse extraite au toluène. Les phases organiques réunies sont lavées par H_2SO_4 à 10%, puis par $NaHCO_3$ à 5%, puis à l'eau et enfin séchées et concentrées.

Le résidu est repris par 100 ml d'éthanol absolu et 2 ml de chlorure d'acétyle, porté à reflux pendant 1 h, puis concentré à nouveau, à sec, d'abord sous 10 mmHg et enfin sous 10^{-2} mmHg.

On obtient 14,0 g d'un liquide huileux titrant 90% de (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 éthyl-5 dihydro-5,6 pyrone-4.

Exemple 2:

Préparation de la (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 diméthyl-5,6 dihydro-5,6 pyrone-4 (composé N° 2)

1,9 g de magnésium en fins copeaux, 12 ml d'éthanol absolu, 50 ml de benzène sec et 0,4 ml de tétrachlorure de carbone sec sont portés à 50-60° C sous faible agitation. Lorsque le dégagement d'hy-

drogène ralentit, le mélange est porté à reflux pendant 1 h et refroidi à température ambiante.

On coule alors 16,8 g (0,08 mol) de fluoro-4 benzoyl acétate d'éthyle, le mélange est porté à reflux pendant 1 h, puis refroidi vers 5° C. On ajoute alors 50 ml d'acétonitrile pour fluidifier le milieu et on coule goutte à goutte 9,5 g (0,08 mol) de chlorure de méthyl-2 butène-2 oyle trans. L'agitation est ensuite maintenue pendant 1 h à température ambiante.

Après une nuit de repos, le milieu réactionnel est versé sur 50 g de glace et 5 ml d'acide sulfurique concentré.

Après ½ h d'agitation, la phase toluénique est décantée et la phase aqueuse extraite deux fois par 50 ml de toluène.

Les phases toluéniques réunies sont lavées avec 50 ml d'acide sulfurique à 10% puis avec 50 ml d'une solution de bicarbonate à 5%, enfin avec 50 ml d'eau.

Après séchage sur Na₂SO₄ anhydre et évaporation du solvant, le liquide obtenu est repris par 200 ml d'éthanol à 95° GL et 0,5 ml de chlorure d'acétyle et porté à reflux pendant ½ h.

Par chromatographie liquide, on détermine que ce composé est constitué d'un mélange d'isomères comprenant en poids 95% d'isomère trans et 5% en poids d'isomère cis.

L'isomère trans, fondant à 75° C, peut être isolé par recristallisation dans le cyclohexane du mélange d'isomères obtenu précédemment.

L'isomère cis fondant à 82,2° C peut être isolé, à partir des eaux-mères de recristallisation du mélange d'isomères obtenu précédemment, par chromatographie liquide préparative, en utilisant le mélange éluant suivant: triméthyl-2,2,4 pentane (95%)/isopropanol-2 (5%).

Exemple 3:

En opérant selon la première des méthodes décrites dans l'exemple 1, les composés Nos 3 à 28, dont les caractéristiques physico-chimiques figurent dans le tableau ci-après, ont été préparés.

Dans la colonne constante physique de ce tableau, l'indication F signifie point de fusion.

Dans la colonne (Y)n, les chiffres figurant après la formule chimique des substituants indiquent la position de ces substituants sur le noyau phényle.

(Tableaux en fin de brevet)

Exemple 4:

Activité herbicide en serre, en prélevée des cultures et adventices.

Dans des pots de 9 × 9 × 9 cm remplis de terre agricole légère, on sème un nombre de graines déterminé en fonction de l'espèce végétale et de la grosseur de la graine.

On recouvre ensuite les graines d'une couche de terre d'environ 3 mm d'épaisseur.

Après humidification de la terre, les pots sont traités par pulvérisation d'une quantité de bouillie par pot correspondant à un volume de 500 l/ha et contenant la matière active à la dose considérée.

La bouillie est préparée en diluant par l'eau un concentré émulsionnable ayant la composition pondérale suivante:

matière active à tester	20%
agent émulsionnant: nonylphénol oxyéthyléné à 17 oxydes d'éthylène	10%
solvant (xylène)	70%

à la dilution voulue, contenant la matière active à la dose considérée. Les essais ont été effectués pour des doses de matière active allant de 0,25 à 8 kg/ha.

Les pots traités sont ensuite placés dans des bacs destinés à recevoir l'eau d'arrosage, en subirrigation, et maintenus pendant 35 d à température ambiante sous 70% d'humidité relative.

Au bout de 35 d, on effectue le relevé du taux de destruction par rapport à un témoin traité dans les mêmes conditions avec une dispersion de pulvérisation ne contenant pas la matière active. De plus,

pendant toute la durée de l'essai, on observe les éventuelles variations de la morphologie des espèces végétales testées.

Les espèces végétales tant cultures qu'adventices testées ont été les suivantes:

	Adventices	Symbole utilisé
	Folle avoine (<i>Avena fatua</i>)	FAV
	Digitaire (<i>Digitaria sanguinalis</i>)	DIG
	Panisse (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	PAN
5	Ray-Grass (<i>Lolium multiflorum</i>)	RAY
10	Sétaire (<i>Setaria faberii</i>)	SET
	Vulpin (<i>Alopecurus myosuroides</i>)	VUL
	Chénopode (<i>Chenopodium sp.</i>)	CHE
	Morelle (<i>Solanum nigrum</i>)	MOR
15	Moutarde (<i>Sinapis arvensis</i>)	MOU
	Stellaire (<i>Stellaria media</i>)	STE
	Cultures	
	Blé (<i>Triticum vulgare</i>)	BLE
20	Haricot (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	HAR
	Riz (<i>Oryza sativa</i>)	RIZ
	Arachide (<i>Arachis hypogea</i>)	ARA
	Tomate (<i>Lycopersium esculentum</i>)	TOM
	Coton (<i>Gossypium barbadense</i>)	COT
25	Soja (<i>Glycine max</i>)	SOJA
	Tournesol (<i>Helianthus annuus</i>)	TOU

Les mesures ont été effectuées en prenant comme produit de comparaison le phényl-2 éthoxycarbonyl-3 diméthyl-5,6 dihydro-5,6 pyrone-4 (composé A) décrit in «Bull. Soc. Chim.» France (1968), N° 1, p. 288.

Les résultats observés, consignés dans le tableau ci-après, sont exprimés en pourcentages de destruction des plantes traitées par rapport à un témoin non traité. Un pourcentage de 100% indique une destruction complète de l'espèce végétale considérée.

Les résultats décrits dans l'exemple précédent montrent la bonne activité herbicide des composés selon l'invention ainsi que leur sélectivité vis-à-vis des cultures considérées.

D'une façon générale, les composés selon l'invention présentent, notamment lorsque appliqués en prélevée des cultures et adventices, une excellente activité herbicide vis-à-vis d'un grand nombre d'adventices tant graminées que dicotylédones.

Cette activité herbicide intervient selon un mode d'action particulier en provoquant chez les espèces végétales sensibles des phénomènes d'albinisme accompagnés d'un freinage rapide de la croissance des plantes et/ou de leur dessèchement, et enfin de leur destruction.

Des résultats particulièrement intéressants ont été observés dans le cas des composés suivants:

- 50 (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 éthyl-5 dihydro-5,6 pyrone-4 (composé N° 1)
- (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 diméthyl-5,6 dihydro-5,6 pyrone-4 (composé N° 2)
- 55 (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 pentahydro-4a,5,6,7,7a cyclopenta (b) pyrone-4 (composé N° 3)
- (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3 hexahydro 4a,5,6,7,8,8a flavone (composé N° 4)
- (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3-éthyl-5-méthyl-6 dihydro-5,6 pyrone-4 (composé N° 7)
- 60 (fluoro-4 phényl)-2 éthoxycarbonyl-3-méthyl-5-éthyl-6-dihydro-5,6 pyrone-4 (composé N° 8)

Lorsque utilisés en prélevée des cultures et adventices:

— dès la dose de 1 kg/ha, ces composés Nos 1, 2, 3, 4, 7, 8 détruisent à 100% la digitaire. A cette même dose, la panisse est également détruite à 100% par les composés Nos 1, 3, 4, 7 et 8 ainsi que la setaire par les composés Nos 1, 2, 3, 7 et 8 et la morelle par les composés Nos 3 et 8;

— à la dose de 4 kg/ha, les composés Nos 1, 2, 3, 4 présentent une excellente activité sur la totalité des adventices testées, tant graminées que dicotylédones, à l'exception de la folle avoine et dans le cas du composé No 3 de la stellaire.

Ces composés 1, 2, 3, 4, 7 et 8 sont bien tolérés par les cultures de tournesol et coton, ainsi que, pour certains d'entre eux, par les cultures suivantes:

blé (composés Nos 2, 3, 4, 7 et 8)

riz (composés Nos 2, 4, 7 et 8)

soja (composés Nos 3, 4, 7 et 8)

arachide (composés Nos 1, 3 et 4)

haricot (composé No 3)

tomate (composé No 3)

Pour les traitements herbicides effectués au moyen des composés selon l'invention, la dose de matière active à utiliser peut varier de 0,25 à 8 kg/ha selon le composé utilisé, le type de culture et la nature du sol. De préférence, cette dose est comprise entre 0,5 et 5 kg/ha.

Pour leur emploi dans la pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent, ils font partie de compositions qui comprennent, en général, en plus de la matière active selon l'invention, un support et/ou un agent tensio-actif et dans lesquelles la teneur en matière active reste généralement comprise entre 0,01 et 95% en poids.

Le terme support au sens de la présente description désigne une matière, organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur les graines ou sur le sol, ou son transport ou sa manipulation. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, résines, cires, engrais solides) ou fluide (eau, alcools, cétones, fraction de pétrole, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés).

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

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

Les poudres mouillables sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent de 20 à 95% en poids de matière active et elles contiennent habituellement, en plus d'un support solide, de 0 à 5% en poids d'agent mouillant, de 3 à 10% en poids d'un ou de stabilisants et/ou d'autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs ou des agents antimottants, de colorants, etc. A titre d'exemple, voici la composition d'une poudre mouillable:

— matière active (composé No 2)	50%
— lignosulfonate de calcium (défloculant)	5%

— isopropyl-naphtalènesulfonate (agent mouillant anionique)	1%
— silice antimottante	5%
— kaolin (charge)	39%

Les granules destinés à être disposés sur le sol sont habituellement préparés de manière qu'ils aient des dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et ils peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. En général, les granules contiendront de 0,5 à 25% de matière active et de 0 à 10% en poids d'additifs comme des stabilisants, des agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

Les concentrés émulsionnables applicables en pulvérisation contiennent habituellement, en plus du solvant et si nécessaire, un cosolvant, de 10 à 50% en poids/volume de matière active, de 2 à 20% en poids/volume d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion et des colorants adhésifs.

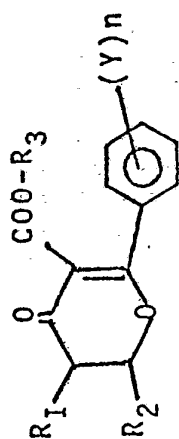
A titre d'exemple, voici la composition d'un concentré émulsionnable, les quantités étant exprimées en gramme par litre:

— matière active (composé No 3)	400 g/l
— dodécylbenzènesulfonate alcalin	24 g/l
— nonylphénolxyéthylène à 10 molécules d'oxyde d'éthylène	16 g/l
— cyclohexanone	200 g/l
— solvant aromatique	q.s.p. 1 l

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

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

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



Composé N°	R ₁	R ₂	R ₃	(Y) _n	Formule brute	Constantes physiques	Rendement (%)	Composition élémentaire (%)	
								Calculé	Trouvé
3	—(CH ₂) ₃ —		—C ₂ H ₅	—F(4)	C ₁₇ H ₁₇ FO ₄	F = 121,5°C	53	C 67,10 H 5,63	C 67,27 H 5,60
4	—(CH ₂) ₄ —		—C ₂ H ₅	—F(4)	C ₁₈ H ₁₉ FO ₄	F = 95,3°C	54	C 67,91 H 6,02	C 67,90 H 6,07
5	—CH ₃	—H	—C ₂ H ₅	—F(4)	C ₁₅ H ₁₅ FO ₄	F = 69,8°C	36	C 64,74 H 5,43	C 64,77 H 5,48
6	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	—F(4)	C ₁₅ H ₁₅ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,5523	29	C 64,71 H 5,43	C 64,62 H 5,52
7	—C ₂ H ₅	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,537	56	C 66,65 H 6,25	C 66,68 H 6,59
8	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	F = 88,7°C	53	C 66,65 H 6,25	C 66,64 H 6,36
9	—CH— CH ₃	H	—C ₂ H ₅	—F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,5400	59	C 66,65 H 6,25	C 66,41 H 6,23
10	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	—F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	F = 59,1°C	33	C 66,65 H 6,25	C 66,60 H 6,15
11	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₂ —C≡CH	—F(4)	C ₁₇ H ₁₅ FO ₄	F = 99,7°C	51	C 67,54 H 5,00	C 67,38 H 5,15
12	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	—F(4)	C ₁₇ H ₁₇ FO ₄	F = 63,0°C	57	C 67,10 H 5,63	C 66,92 H 5,80
13	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₂ —CH ₂ —Cl	—F(4)	C ₁₆ H ₁₆ ClFO ₄	F = 102,8°C	42	C 58,81 H 4,94	C 58,91 H 5,20
14	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₃	—F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₅	F = 75,3°C	50	C 63,35 H 5,94	C 63,08 H 6,09

Composé N°	R ₁	R ₂	R ₃	(Y)n	Formule brute	Constantes physiques	Rendement (%)	Composition élémentaire (%)	
								Calculé	Trouvé
15	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-F(3)	C ₁₆ H ₁₇ FO ₄	F = 82,7°C	49	C 65,74 H 5,86	C 65,84 H 5,95
16	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-Cl(3) F(4)	C ₁₆ H ₁₆ ClFO ₄	F = 96,4°C	55	C 58,81 H 4,94	C 58,75 H 5,03
17	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ (3) F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	F = 80,8°C	49	C 66,65 H 6,25	C 66,73 H 6,31
18	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃ (4)	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	n _D ²⁰ = 1,5528	97	C 70,81 H 6,99	C 70,72 H 7,31
19	-CH ₃	CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃ (3) CH ₃ (4)	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	n _D ²⁰ = 1,5498	93	C 71,50 H 7,34	C 71,73 H 7,91
20	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-OCH ₃ (4)	C ₁₇ H ₂₀ O ₅	F = 84,7°C	48	C 67,09 H 6,62	C 67,14 H 6,55
21	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃	F(4)	C ₁₅ H ₁₅ FO ₄	F = 87°C	72	C 64,74 H 5,43	C 64,62 H 5,42
22	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	F(4)	C ₁₆ H ₁₇ FO ₄	F = 120°C	71,5	C 65,75 H 5,84	C 65,77 H 5,73
23	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₂ -C≡CH	F(4)	C ₁₇ H ₁₅ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,5392	23	C 67,55 H 4,97	
24	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C≡CH	F(4)	C ₁₈ H ₁₇ FO ₄	n _D ²⁰ = 1,5502	26	C 68,35 H 5,38	
25	-(CH ₂) ₃ -		-CH ₃	F(4)	C ₁₆ H ₁₅ FO ₄	F = 83°C	91	C 66,21 H 5,17	C 65,67 H 5,59
26	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl(2) Cl(6)	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ Cl ₂	n _D ²⁰ = 1,5494	13,4		
27	-nC ₄ H ₉	H	-CH ₃	F(4)	C ₁₇ H ₁₉ FO ₄	F = 67,7°C	66	C 66,66 H 6,25	C 66,69 H 6,30
28	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃ (2) -CH ₃ (4) -CH ₃ (6)	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	F = 107,8°C	28	C 71,50 H 7,34	C 72,06 H 7,40

Composé N°	Dose (kg/ha)	Adventices										Cultures							
		FAV	DIG	PAN	RAY	SET	VUL	CHE	MOR	MOU	STE	BLE	HAR	RIZ	ARA	TOM	COT	SOJA	TOU
1	2 4	10	100	100	85	100	85	100	100	60	100	0	30	15	0	15	0	10	0
		40	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	30	25	0	100	0	80	0
2	2 4	0	100	100	20	100	25	100	100	60	95	0	30	0	10	60	0	30	0
		10	100	100	70	100	50	100	100	100	100	0	100	0	20	90	0	80	0
3	2 4	0	100	100	80	100	80	90	100	85	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		0	100	100	95	100	95	100	100	85	15	0	0	15	0	0	0	0	0
4	2 4	0	100	100	15	95	25	100	80	15	60	0	0	0	0	0	0	0	0
		0	100	100	85	100	80	100	100	90	95	0	10	5	0	15	0	0	0
5	2 4	0	90	80	0	95	10	0	25	5	60	0	0	0	0	—	0	0	0
		0	100	100	30	100	40	80	80	30	80	0	0	0	0	—	0	0	0
6	4	0	100	80	15	100	25	15	50	30	60	0	0	0	0	50	0	0	0
7	2 4	0	100	100	15	100	0	100	100	50	60	0	0	0	0	60	0	0	0
		0	100	100	20	100	60	100	100	90	80	0	10	0	15	70	0	0	0
8	2 4	0	100	100	15	100	15	100	100	85	10	0	10	0	0	95	0	0	0
		0	100	100	20	100	25	100	100	95	15	0	10	0	10	100	0	10	0
17	4	0	100	100	15	90	10	100	100	60	80	0	10	0	0	90	0	0	0
Composé A	4	0	0	0	0	0	0	0	20	10	0	0	—	0	—	—	0	—	0