

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 575 161

②1 N° d'enregistrement national :

84 20151

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 07 F 9/40.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26 décembre 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 27 juin 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC AGROCHIMIE. — FR.

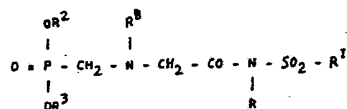
⑦2 Inventeur(s) : Serge Veracini et Hervé Bres.

⑦3 Titulaire(s) :

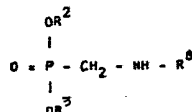
⑦4 Mandataire(s) : M. Chaumette.

⑤4 Préparation d'intermédiaires phosphorés pour usages herbicides.

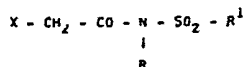
⑤7 Préparation d'intermédiaires pour herbicides de formule :



par réaction de produits de formule :



avec des produits de formule :



dans lesquelles R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>8</sup> sont des radicaux organiques,  
ou H dans certains cas, et X est halogène.

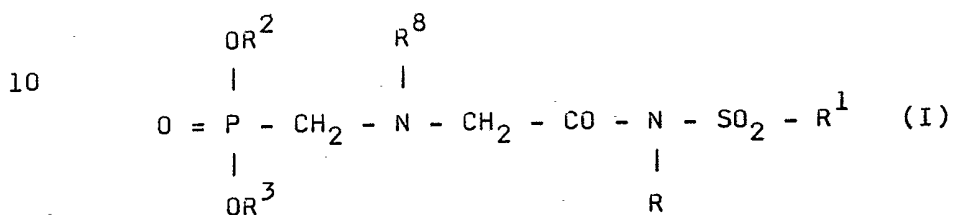
FR 2 575 161 - A1

D

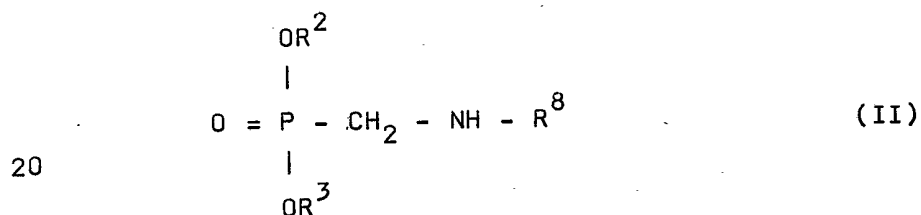
1

La présente invention concerne un procédé de  
préparation de dérivés de N-sulfonyl N(phosphonométhyl  
glycyl)amine utilisables comme intermédiaires pour la  
fabrication de produits phosphorés divers, notamment des  
5 herbicides.

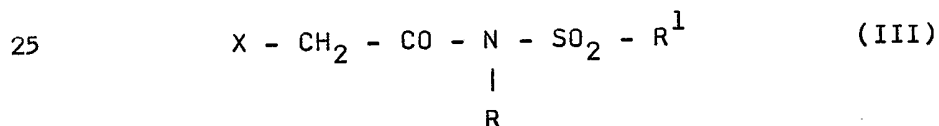
Plus spécifiquement la présente invention concerne  
un procédé de préparation de composés de formule :



15 par réaction de produits de formule :



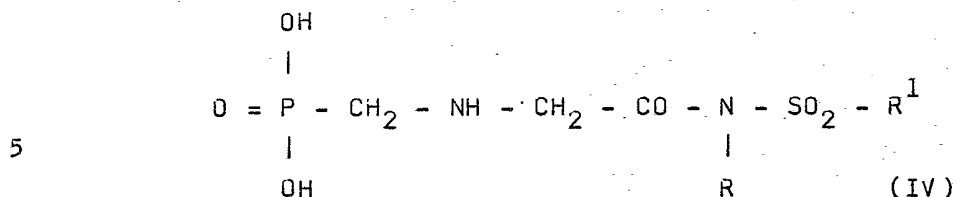
avec des produits de formule :



dans lesquelles

30 - R<sup>1</sup> représente un radical hydrocarboné, spécialement  
alkyle, aryle ou cycloalkyle, ces divers radicaux  
pouvant éventuellement être substitués ; comme  
substituants, on peut citer en particulier, les  
atomes d'halogène et les groupes phényle, cyano,  
35 alkyle, alkoxy, carboxylate d'alkyle, dans  
lesquels les groupes alkyle ont de préférence de 1

- à 4 atomes de carbone ;  $R^1$  a le plus souvent de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 7 atomes de carbone, et plus spécialement de 3 à 7 atomes de carbone lorsqu'il s'agit d'un groupe cycloalkyle ; de préférence il s'agit d'un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement halogéné, notamment chloré ou fluoré, par exemple  $CF_3$ ,
- 5
- R représente l'atome d'hydrogène ou a l'une des significations donnée pour  $R^1$ , et est de préférence un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,
  - $R^2$  et  $R^3$  sont tels que  $OR^2$  et  $OR^3$  sont des groupements hydrolysables ;  $R^2$  et  $R^3$  peuvent être notamment un radical alkyle, aryle, arylalkyle, éventuellement substitués, notamment par des substituants tels que ceux indiqués pour  $R_1$ , ou peuvent constituer ensemble un radical unique divalent, de préférence alkylène éventuellement substitué ; ils ont généralement, de
  - 15
  - 20
  - $R^8$  représente un radical de formule  $Ar(R^5)(R^6)C-$  dans laquelle Ar est un groupe aromatique, de préférence phényle, éventuellement substitué et  $R^5$  et  $R^6$  sont l'atome d'hydrogène ou un radical Ar ou un groupe alkyle ayant, de préférence au plus
  - 25
  - 6 atomes de carbone,
  - X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode, de préférence le chlore.
  - 30
- Par hydrogénation et/ou hydrolyse et/ou salification les produits de formule (I) peuvent donner naissance à des produits de formule :



qui ont des propriétés herbicides.

La réaction selon l'invention s'effectue  
généralement dans un solvant organique inerte à chaud en  
10 présence d'un accepteur d'acide.

La température de réaction est généralement  
comprise entre 30 et 150°C, de préférence entre 40 et  
120°C .

15 Les réactifs de formule (II) et (III) sont  
généralement mis en oeuvre en proportion stœchiométrique  
ou ne s'écartant pas de plus de 10 % en nombre de moles la  
stœchiométrie.

Comme solvant utilisable on peut citer les nitriles  
20 et les hydrocarbures, halogénés ou non.

Comme accepteur d'acide on peut citer les  
hydroxydes ou carbonates alcalins ou alcalino terreux, de  
préférence les carbonates de sodium ou potassium.

Le produit de réaction peut être isolé par tout  
25 moyen connu en soit.

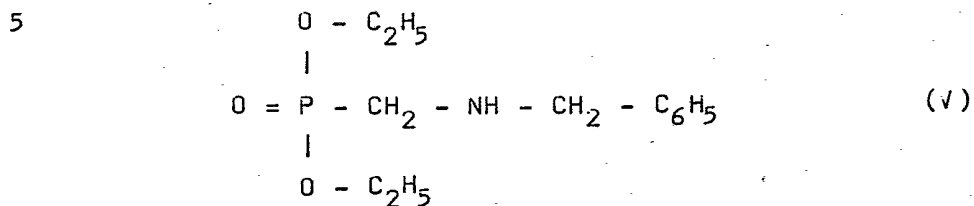
Certains produits de formule (II) sont connus  
(Tetrahedron letters n° 46 p. 45-46, 1973). Il se préparent  
commodément par réaction de tris(aralkyl)hétérotriazine  
avec des diorganophosphites.

30 Les réactifs de formule (III) sont aussi connus.

L'exemple suivant donné à titre non limitatif  
illustre l'invention et montre comment elle peut être mise  
en oeuvre.

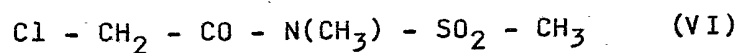
Exemple :

Une solution de 2 g (7,78 millimoles) de produit de formule :



dans 10 ml d'acétonitrile est chauffée à l'ébullition à reflux (80°C). On ajoute progressivement en 1/4 h à 80°C une solution dans 10 ml d'acétonitrile de 1,44 g (7,78 millimoles) de produit de

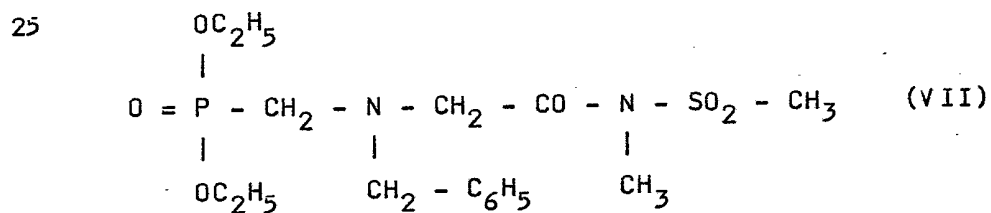
15 formule :



On chauffe 2 h et on ajoute alors 0,54 g (3,89 millimoles) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et on chauffe encore 8 h à la même

20 température. On refroidit et filtre.

Par chromatographie, on constate qu'on a obtenu 1,9g de produit de formule :



soit un rendement de 60 % (taux de conversion du produit de formule II : 85 %)



- R représente l'atome d'hydrogène ou a l'une des significations donnée pour  $R^1$ , et est de préférence un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,
  - 5 -  $R^2$  et  $R^3$  sont tels que  $OR^2$  et  $OR^3$  sont des groupements hydrolysables,  $R^2$  et  $R^3$  étant de préférence un radical alkyle, aryle, arylalkyle éventuellement substitués, notamment par des substituants tels que ceux indiqués pour  $R_1$ , ou  
10 oien  $R^2$  et  $R^3$  peuvent constituer ensemble un radical unique divalent éventuellement substitué,
  - $R^8$  représente un radical de formule  $Ar(R^5)(R^6)C-$  dans laquelle Ar est un groupe aromatique, de préférence phényle, éventuellement substitué et  
15  $R^5$  et  $R^6$  sont l'atome d'hydrogène ou un radical Ar ou un groupe alkyle ayant, de préférence au plus 6 atomes de carbone,
  - X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, l'iode, de préférence le chlore.
- 20 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  $R^1$  et  $R^2$  sont des groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que  $R^2$  et  $R^3$  sont des groupes  
25 alkyle.