

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 531 953

②1 N° d'enregistrement national :

83 12714

⑤1 Int Cl³ : C 07 C 149/14; A 01 N 35/10.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 2 août 1983.

③0 Priorité US, 9 août 1982, n° 06/406 423.

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CHEVRON RESEARCH COMPANY. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Tatao Luo.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 8 du 24 février 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés : 1^{re} addition au brevet 81 21680 pris le 19 novembre 1981.

⑦3 Titulaire(s) :

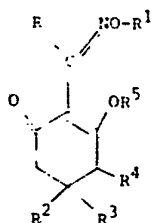
⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Nouvelles 2-[1-(oxamino)-alkylidène]-5-(2-méthylthiopropyl)-cyclohexane-1,3-diones herbicides et leurs applications.

⑤7 L'addition concerne de nouveaux composés pesticides suivant le brevet principal.

Elle a plus particulièrement trait à de nouvelles 2[1-(oxamino)-alkylidène]-5-(2-éthylthiopropyl)-cyclohexane-1,3-diones substituées de formule :

Les composés de l'invention sont doués d'une activité herbicide qu'ils exercent notamment contre les mauvaises herbes de la famille des graminées.



dans laquelle R est un groupe propyle, R¹ est un groupe trans-3-chlorallyle ou 4-chlorobenzyle, l'un de R¹ et R² est l'hydrogène et l'autre est le groupe 2-éthylthiopropyle, R⁴ est l'hydrogène, R⁵ est l'hydrogène, un cation ou le groupe —CR⁶ dans lequel R⁶ est un radical alkyle en C₁ à C₆, ou aryle en C₆ à C₁₀.

FR 2 531 953 - A1

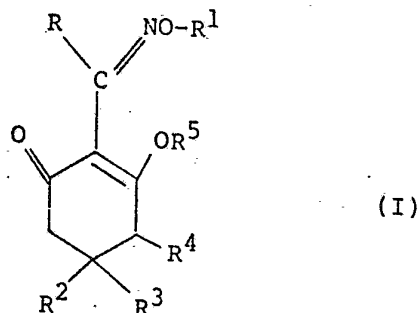
D

L'invention qui fait l'objet du présent certificat d'addition constitue un perfectionnement à l'objet de la demande de brevet français n° 81 21 680 déposée le 19 novembre 1981 par la même Demanderesse, et elle concerne
 5 de nouveaux composés herbicides, des compositions les contenant et leurs procédés d'utilisation. On a trouvé que de nouvelles 2-1(oxyamino)-alkylidène-5-(éthylthiopropyl)-cyclohexane-1,3-diones à substituants halogénalcényle et halogénaryle étaient particulièrement utiles comme herbicides
 10 des contre les graminées dans les applications tant en prélevée qu'en post-levée. En outre, ces composés sont doués d'une excellente stabilité dans le sol.

Les composés de l'invention répondent à la formule (I) :

15

20



25

30

dans laquelle R est un groupe propyle ;
 R¹ est un groupe trans-3-chlorallyle ou 4-chlorobenzyle ;
 l'un des groupes R² ou R³ est l'hydrogène et l'autre est le groupe 2-éthylthiopropyle ;
 R⁴ est l'hydrogène,
 R⁵ est l'hydrogène, un cation ou un groupe



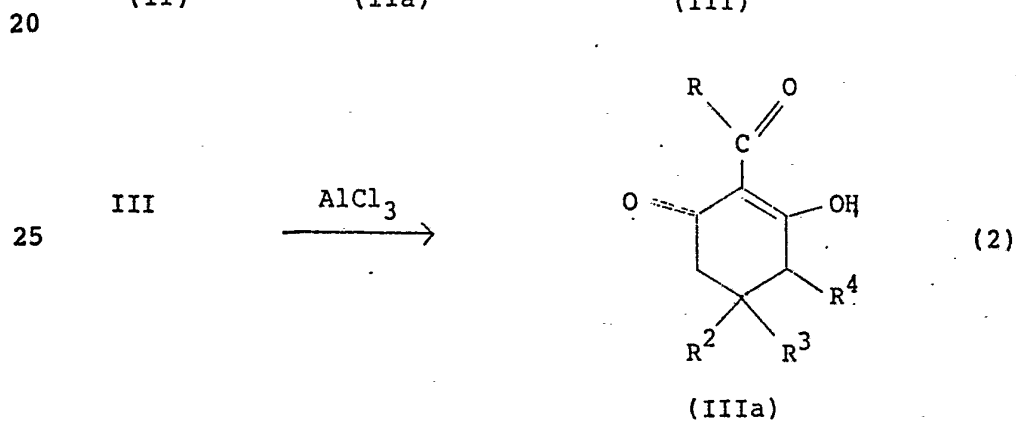
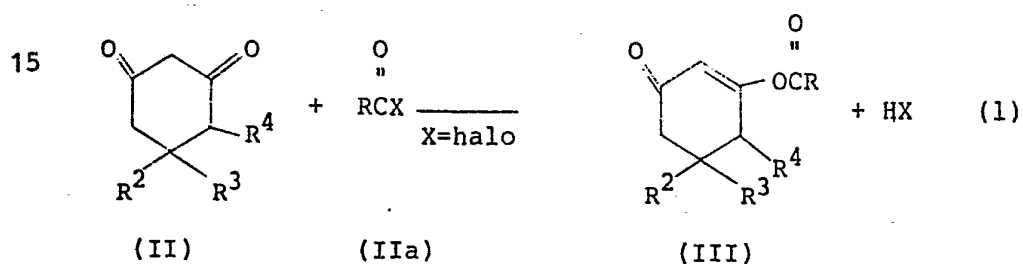
dans lequel R⁶ est un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle ayant 6 à 10
 35 atomes de carbone.

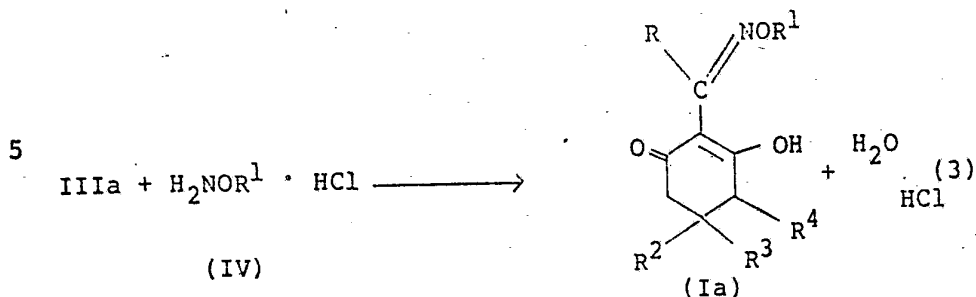
R¹ est très avantageusement un groupe trans-3-chlorallyle sous l'angle des propriétés phytotoxiques intéressantes. Les sels (c'est-à-dire lorsque R⁵ est un ca-

tion) sont intéressants pour améliorer la solubilité et pour faciliter la formulation. Les esters (R^5 est un groupe- $C(=O)R^6$) sont intéressants du fait qu'ils s'hydrolysent dans le sol en le composé de base dans lequel R^5 est l'hydrogène.

Des groupes R^5 représentatifs sont l'hydrogène, NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , acétyle, propionyle, butyryle, isobutyryle, isovaléryle, 3,3-diméthylbutyryle, benzoyle, 1-naphtoyle, 2-naphtoyle. R^5 représente avantageusement l'hydrogène.

Les composés de la présente invention peuvent être préparés conformément au schéma suivant :

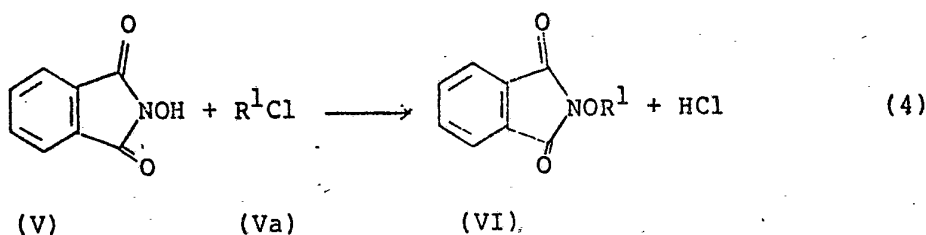




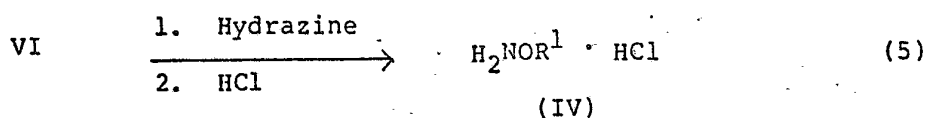
10

Les composés intermédiaires appropriés de formule (IV) peuvent être préparés conformément à la séquence réactionnelle suivante :

15



20



25

Des composés de formule (I) dans laquelle R^5 représente autre chose que l'hydrogène peuvent être préparés conformément aux procédés classiques par traitement du composé hydroxylique (Ia) avec un sel basique approprié pour former des composés dans lesquels R^5 représente Na^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , etc.. De même, le composé hydroxylique (Ia) peut être acylé par traitement avec un halogénure d'acide approprié pour former des composés dans lesquels R^5 représente :

35



La réaction (1) ci-dessus peut être conduite à

la température ambiante, en utilisant des quantités pratiquement équimolaires de la dione (II) et de l'halogénure d'acide (IIa). Le chlorure d'acide ($X=Cl$) est utilisé de préférence. On peut conduire la réaction dans un solvant organique tel que des hydrocarbures halogénés, des éthers ou des glycols. On préconise la présence d'une base telle qu'une amine organique ou un carbonate de métal alcalin, de manière à désactiver l'halogénure d'hydrogène qui est dégagé. Des amines organiques appréciées sont la pyridine et des tri-alkylamines telles que la triéthylamine. Les conditions de pression sont déterminantes, et la pression atmosphérique peut être utilisée avantageusement.

On peut conduire la réaction (2) dans un solvant organique inerte choisi par exemple entre des hydrocarbures halogénés ou des éthers. On utilise au moins deux moles de chlorure d'aluminium par mole d'ester (III). Lors du traitement, le produit brut doit être désactivé avec un donneur de protons, de préférence un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique, pour produire la trione (IIIa).

La réaction (3) est une condensation classique de formation d'une oxime. Etant donné qu'on utilise le chlorhydrate (IV), on le neutralise tout d'abord avec une base, de préférence un alcoolate de métal alcalin, avant sa combinaison avec la trione (IIIa) ou bien la base libre venant de la réaction 5 peut être utilisée directement. On peut conduire la réaction dans un solvant organique inerte, de préférence un alcool inférieur.

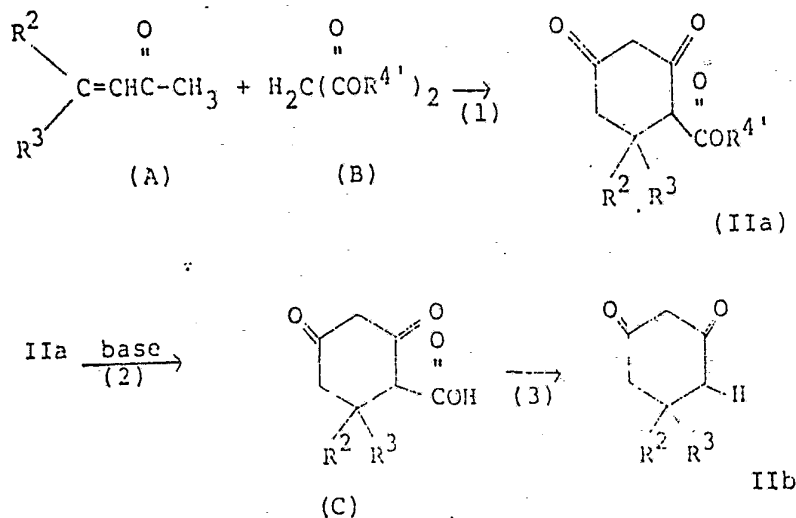
La réaction (4) est une alkylation classique qui peut être conduite dans des solvants organiques inertes tels que le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, des éthers, des éthers de glycol ou des hydrocarbures. On conduit la réaction en présence d'une base telle que le carbonate de potassium, à la température ambiante.

On peut conduire la réaction (5) à des températures élevées, de préférence à 30-100°C. Le phtalimide (VI) est avantageusement chauffé à la pression atmosphérique avec un léger excès molaire d'hydrazine dans un solvant organique inerte tel qu'un alcool inférieur, à la

température de reflux. Le mélange brut est ensuite refroidi et éventuellement désactivé avec un acide minéral, de préférence l'acide chlorhydrique, ce qui donne le sel (IV) formé comme produit, ou bien la base libre peut être utilisée directement dans la réaction 3.

A titre de variante relative aux réactions (1) et (2) ci-dessus, la trione (IIIa) peut être formée en une seule étape par traitement de la dione (II) avec l'halogénure d'acide (IIa) dans un solvant hydrocarboné halogéné, de préférence le tétrachlorure de carbone, en présence d'acide trifluorométhyl-sulfonique. Normalement, on conduit la réaction à température élevée (30-150°C), et elle est accomplie en 90 minutes mais elle donne un mélange de produits. Du fait que la durée totale des réactions (1) et (2) est d'environ 24 heures, et que l'on obtient un produit plus pur, la séquence de réactions (1) et (2) en deux étapes est préférable à la variante en une seule étape.

On peut préparer les matières de départ de formule II par des procédés connus ou après une modification évidente de ces procédés (par exemple en utilisant la matière première appropriée). Les composés de formule II peuvent être préparés commodément par le procédé suivant représenté schématiquement par les équations réactionnelles globales ci-après :



dans lesquelles $R^{4'}$ est un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, et R^2 et R^3 ont les définitions données ci-dessus.

5 Ces réactions sont des réactions de type classique que l'on peut conduire de la manière usuelle. La première étape réactionnelle est normalement conduite par mise en contact du composé A avec le composé B et une base (par exemple des alcoolates de métaux alcalins) dans des conditions réactives, de préférence dans un sol-
10 vant inerte (par exemple un alkanol tel que l'éthanol). Normalement, on conduit la réaction à une température d'environ 60 à 110°C en utilisant environ 0,5 à 1,5 moles, de préférence 0,9 à 1,1 moles de composé A et de la base par mole de composé B.

15 Dans la seconde étape, le groupement ester du composé IIa est hydrolysé par une base en l'acide carboxylique, par exemple, par mise en contact de sodium métallique dans un alkanol (tel que l'éthanol) ou d'un hydrure de métal alcalin à des températures comprises dans
20 l'intervalle d'environ 60 à 110°C. Les étapes 1 et 2 peuvent être conduites ensemble par combinaison des corps réactionnels.

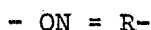
Dans la troisième étape, le composé C peut être décarboxylé par traitement avec un acide inorganique
25 fort (par exemple acide chlorhydrique, acide sulfurique). Cette étape est normalement conduite à des températures comprises dans l'intervalle de 25 à 110°C et elle peut être conduite convenablement in situ une fois terminée l'étape 2 d'hydrolyse par une base.

30 Les composés de formule IIIa peuvent aussi être préparés par réaction des composés de formule II avec l'anhydride correspondant en présence d'une base organique, de préférence dans un excès d'anhydride ou de solvant organique inerte. Normalement, cette réaction est conduite
35 à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 50 à 110°C en utilisant environ 5 à 0,5 moles d'anhydride par mole de composé II.

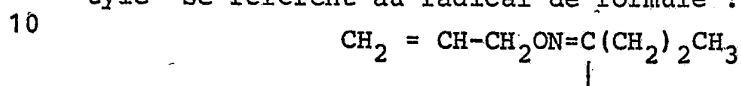
Les produits respectifs des réactions ci-dessus

peuvent être isolés et purifiés par des techniques classiques, par exemple chromatographie, distillation, cristallisation etc., selon l'opération qui convient.

Les termes "oxyaminoalkylidène" et "oxyiminoalkyle" se réfèrent au radical de formule :



dans laquelle R est un groupe alkyle. Par exemple, les termes "1-allyloxyaminobutylidène" et "1-allyloxyiminobutyle" se réfèrent au radical de formule :



Comme cela est également bien connu dans le cas des composés de formule I dans laquelle R⁵ est l'hydrogène, les composés sont en général appelés cyclohexane-1,3-diones plutôt que d'être appelés 3-hydroxycyclohex-2-ène-1-ones.

Exemple 1

Trans-2-[1-(3-chlorallyloxyimino)butyle]-5-(2-éthylthiopropyl)cyclohexane-1,3-dione

(a) On a ajouté 86,6 grammes de crotonaldéhyde goutte à goutte à un mélange contenant 64,0 grammes d'éthanthiol et 2 ml de triéthylamine dans 500 ml d'acétonitrile à la température ambiante (environ 20-25°). Le mélange résultant a été agité pendant la nuit (environ 15 heures) à la température ambiante puis évaporé à l'évaporateur rotatif pour chasser l'acétonitrile. Le résidu a été dissous dans 300 ml d'éther éthylique, lavé deux fois à l'eau, déshydraté sur du sulfate de magnésium puis concentré par évaporation, ce qui a donné un concentré liquide jaune de bêta-éthylthiobutyraldéhyde.

(b) Un mélange contenant 15,9 grammes de bêta-éthylthiobutyraldéhyde et 38,2 grammes de triphénylphosphoranylidène-2-propanone dans 300 ml de chlorure de méthylène a été chauffé au reflux pendant la nuit puis évaporé en donnant un résidu épais. Le résidu a été mélangé avec de l'hexane et le mélange a été filtré. Le filtrat a été évaporé sous vide et le résidu a été distillé ensuite sous vide, en donnant la 6-éthylthio-3-heptène-2-one.

(c) 2, 53 grammes de sodium métallique ont été ajoutés à 100 ml d'éthanol à la température ambiante. On a ensuite ajouté au mélange 17,6 grammes de malonate de diéthyle en agitant, puis on a ajouté 17,2 grammes de 6-éthylthio-3-heptène-2-one. On a ensuite fait refluer le mélange résultant pendant 4 heures, puis on a ajouté une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium contenant 9,5 grammes d'hydroxyde de sodium dans 75 ml d'eau et on a fait refluer le mélange pendant encore 2 heures. Le mélange a été refroidi à 50°C puis acidifié par addition d'acide chlorhydrique concentré. Il a ensuite été chauffé jusqu'à ce que la décarboxylation soit terminée, puis évaporé en donnant un résidu liquide. Le résidu a été mélangé avec de l'éther éthylique, lavé à l'eau et évaporé en donnant un liquide brun. Le liquide extrait avec une base et un acide a donné la 5-(2-éthylthiopropyl)cyclohexane-1,3-dione.

(d) On a dissous 0,2 gramme de sodium métallique dans 1 ml de méthanol puis on a ajouté à la solution, 3,2 grammes de 5-(2-éthylthiopropyl)cyclohexane-1,3-dione. On a ajouté 20 ml d'anhydride butyrique puis on a fait refluer le mélange pendant 3 heures. Le mélange a ensuite été évaporé et le résidu a été mélangé avec du chlorure de méthylène puis extrait avec une solution aqueuse à 5 % en poids d'hydroxyde de sodium. L'extrait basique a été lavé au chlorure de méthylène puis acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré et extrait ensuite dans du chlorure de méthylène. Cet extrait a été évaporé ensuite en donnant la 2-butyryl-5-(2-éthylthiopropyl)cyclohexane-1,3-dione.

(e) On a mélangé ensemble 0,38 gramme de méthylate de sodium, 10 ml de méthanol et 1,0 gramme de chlorhydrate de 3-chlorallyloxyamine ($\text{H}_2\text{NOCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$) puis on a agité le mélange pendant 10 minutes à la température ambiante. On a ajouté deux grammes de 2-butyryl-5-(2-éthylthiopropyl)cyclohexane-1,3 dione et on agité le mélange résultant pendant environ deux jours à la température ambiante. Le mélange a ensuite été concentré par évaporation, et le concentré a été mélangé avec 60 ml d'éther diéthylique et 40 ml d'eau. La phase d'éther a été extraite avec 40 ml de solution aqueuse

à 2 % en poids d'hydroxyde de sodium, lavée avec 20 ml d'eau, déshydratée sur du sulfate anhydre de magnésium et évaporée en donnant une petite quantité du composé indiqué dans le titre, sous la forme de l'isomère trans.

5 La phase extraite avec la solution à 2% d'hydroxyde de sodium a été acidifiée à un pH d'environ 1 avec de l'acide chlorhydrique aqueux 6N, puis elle a été extraite avec 100 ml de chlorure de méthylène. La phase organique a été lavée avec 40 ml d'eau, déshydratée sur du sulfate de
10 magnésium puis évaporée en donnant comme résidu l'isomère trans du composé indiqué dans le titre (composé n°54 du tableau A donné plus loin). La majeure partie du composé indiqué dans le titre a été isolée de la phase d'extraction à l'hydroxyde de sodium.

15 Exemple 2

Cet exemple illustre la préparation des composés acyloxy de l'invention.

On ajoute 0,89 gramme (0,011 mole) de chlorure d'acétyle à un mélange réactionnel contenant 3,0 grammes
20 (0,01 mole) de 2-1-(3'-chlorallyloxyamino)-butylidène-7-5-(2-éthylthiopropyl)-cyclohexane-1,3-dione et 0,87 gramme (0,011 mole) de pyridine dans 20ml de chlorure de méthylène sous agitation à 0°C. Le mélange est ensuite agité à la température ambiante pendant deux heures. Il est ensuite traité par lavage à l'eau, déshydratation sur du sulfate anhydre
25 de magnésium, et filtré. Le filtrat est évaporé sous vide en donnant la 3-acétyloxy-2-1-(3'-chlorallyloxyamino)-butylidène-7-5(2-éthylthiopropyl)cyclohex-2-ène-1-one.

30 En suivant le même mode opératoire, on prépare respectivement de la même façon, le dérivé 3-acétyloxy correspondant de chacun des produits énumérés sur le tableau A donné plus loin.

Exemple 3

35 Cet exemple illustre la préparation des sels de la présente invention.

On ajoute 0,4 gramme (0,01 mole) d'hydroxyde de sodium dissous dans 2 ml d'eau à 3,0 grammes (0,01 mole) de 2-1-(3'-chlorallyloxyamino)-butylidène-7-5-(2-éthylthio-

propyl)-cyclohexane-1,3-dione dans 10 ml d'acétone. Les solvants sont évaporés sous vide en donnant le sel de sodium, au niveau du groupe 3-hydroxy, de la 2/1-(3'-chlorallyloxyamino)-butylidène/-3-hydroxy-5-(2-éthylthiopropyl)-cyclohex-2-ène-1-one.

En suivant le même mode opératoire, on prépare respectivement de la même façon les sels de sodium de chacun des produits énumérés sur le tableau A donné plus loin.

Les composés de la présente invention sont en général des composés herbicides dans des applications tant en pré-levée qu'en post-levée. Pour la lutte en pré-levée contre une végétation indésirable, les composés herbicides sont appliqués en quantités efficaces du point de vue herbicide au lieu ou au milieu de croissance de la végétation, par exemple un sol infesté de mauvaises herbes et/ou de plantules de cette végétation. Une telle application inhibe la croissance des graines, des graines germées et des plantules ou les détruit. Pour des applications en post-levée, les composés herbicides sont appliqués directement aux feuillages et à d'autres parties des plantes. Généralement, les composés herbicides de l'invention sont particulièrement efficaces contre les mauvaises herbes de la famille des graminées et par un réglage correct de la dose, on peut les appliquer de façon sûre pour combattre des graminées ou empêcher leur développement dans des cultures de plantes latifoliées. Les composés de l'invention sont doués d'une excellente stabilité dans le sol. Cela présente un intérêt particulier pour une application en pré-levée.

Lorsque les composés sont appliqués au-dessus du sol à des plantes en cours de croissance en quantité choisie de manière qu'ils ne détruisent pas des plantes bénéfiques, ils exercent également des actions efficaces régulatrices ou retardatrices de croissance et on peut les utiliser avantageusement par exemple pour empêcher ou retarder le développement de bourgeons latéraux de plantes et pour favoriser la chute de fruits superflus dans le cas de divers arbres fruitiers.

Les composés peuvent être appliqués dans l'une

quelconque de diverses compositions. En général, on peut les diluer avec un support du type utilisé et considéré habituellement dans la pratique, par exemple des substances solides inertes, l'eau et des liquides organiques.

Les composés sont inclus dans de telles compositions en une quantité suffisante pour qu'ils puissent exercer un effet herbicide ou régulateur de croissance. On inclut habituellement dans de telles formulations une proportion d'environ 0,5 à 95 % en poids des composés.

Des compositions solides peuvent être préparées avec des poudres inertes. Les compositions peuvent par conséquent être des poudres homogènes que l'on peut utiliser telles quelles, diluées avec des matières solides inertes pour former des poudres pour poudrage, ou mises en suspension dans un milieu liquide convenable en vue d'une application par pulvérisation. Les poudres comprennent habituellement l'ingrédient actif mélangé à de faibles quantités d'un agent de conditionnement. Des argiles naturelles absorbantes telles que l'attapulgite, ou relativement non-absorbantes telles que les kaolinites, la terre de diatomées, la silice fine synthétique, le silicate de calcium et d'autres supports solides inertes d'emploi classique dans des compositions herbicides en poudre peuvent être utilisées. L'ingrédient actif représente habituellement une proportion de 0,5 à 90 % de ces compositions en poudre. Les matières solides doivent ordinairement être très finement divisées. Pour la transformation des poudres en poudres pour poudrage, on utilise d'ordinaire le talc, la pyrophyllite etc..

Les compositions liquides renfermant les composés actifs décrits ci-dessus peuvent être préparées par mélange du composé avec un milieu diluant liquide convenable. Des exemples représentatifs des milieux liquides habituellement utilisés sont le méthanol, le benzène, le toluène, etc.. L'ingrédient actif constitue d'ordinaire environ 0,5 à 50 % de ces compositions liquides. Certaines de ces compositions sont destinées à être utilisées telles quelles et d'autres doivent être diluées avec de grandes quantités

d'eau.

Des compositions sous la forme de poudres mouillables ou de liquides peuvent également contenir un ou plusieurs agents tensio-actifs tels que des agents mouillants, des agents dispersants ou des agents émulsionnants. Les agents tensio-actifs provoquent la dispersion ou la mise en émulsion aisée dans l'eau des compositions de poudres mouillables ou de liquides, en donnant des compositions pulvérisables aqueuses.

Les agents tensio-actifs utilisés peuvent être de type anionique, cationique ou non-ionique. Ils comprennent par exemple, des carboxylates de sodium à longue chaîne, des alkylaryle sulfonates, le laurylsulfate de sodium, des oxydes polyéthyléniques, des lignosulfonates et d'autres agents tensio-actifs.

Dans le cas de l'utilisation comme traitement en pré-levée, il est souhaitable d'inclure un engrais, un insecticide, un fongicide ou un autre herbicide.

La quantité de composé actif ou de composition que l'on administre varie avec la partie de plante ou le milieu de croissance de la plante qui doit être touchée en particulier, le lieu général d'application -c'est-à-dire des aires protégées telles que des serres comparativement à des aires découvertes telles que des champs - de même que le type désiré de lutte. En général, pour la lutte herbicide tant en pré-levée qu'en post-levée, on applique les composés de l'invention à des taux de 0,2 à 60 kg/ha, et le taux préconisé se situe dans l'intervalle de 0,5 à 40 kg/ha. Pour obtenir un effet régulateur ou retardateur de la croissance des plantes, il est essentiel d'appliquer les composés à une concentration moins élevée que pour la destruction des plantes. Par conséquent, les taux d'application pour des effets régulateurs ou retardateurs de croissance des plantes sont généralement inférieurs aux taux utilisés pour détruire les plantes. Ces taux varient en général de 0,1 à 5 kg/ha et de préférence de 0,1 à 3 kg/ha.

Des essais herbicides portant sur des composés représentatifs de l'invention ont été effectués en utili-

sant les méthodes suivantes :

Essai herbicide en pré-levée

On a préparé une solution acétonique du composé d'essai en mélangeant 500 mg du composé, 158 mg d'un surfactant non-ionique et 20 ml d'acétone. On a ajouté 20 ml de cette solution à 80 ml d'eau pour obtenir la solution d'essai.

Des graines de la végétation d'essai ont été semées dans un pot de terre et la solution d'essai a été appliquée uniformément par pulvérisation à la surface du sol à une dose de $27,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Le pot a été arrosé et introduit dans une serre. On a arrosé le pot par intermittences et on a observé la levée des plantules, l'état de santé des plantules levées, etc., pendant une période de trois semaines. A la fin de cette période, on a évalué l'efficacité herbicide du composé sur la base des observations physiologiques. On a utilisé une échelle de 0 à 100 dans laquelle 0 représente l'absence de phytotoxicité et 100 représente la destruction totale. Les résultats de ces essais ressortent du tableau I.

Dans la poursuite des essais, on a répété le mode opératoire ci-dessus en utilisant une solution d'essai diluée que l'on a appliqué par pulvérisation à la surface du sol à diverses doses. Les résultats de ces essais apparaissent sur le tableau II.

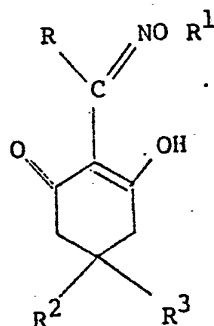
Essai herbicide en post-levée

Le composé d'essai a été formulé de la même manière que pour l'essai en pré-levée ci-dessus. Cette formulation a été appliquée uniformément par pulvérisation sur deux pots similaires de plantes âgées de 24 jours (environ 15 à 25 plantes par pot) à la dose de $27,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Les plantes, une fois sèches, ont été placées dans une serre puis arrosées au pied par intermittences, lorsque cela s'est montré nécessaire. On a observé les plantes périodiquement pour déceler les effets phytotoxiques et les réponses physiologiques et morphologiques au traitement. Au bout de trois semaines, l'efficacité herbicide du composé a été évaluée sur la base de ces observations. On a utilisé une

échelle de 0 à 100 dans laquelle 0 représente l'absence de phytotoxicité et 100 représente une destruction totale. Les résultats de ces essais ressortent du tableau I.

Dans la poursuite des essais, on a répété le mode opératoire ci-dessus en utilisant la solution d'essai diluée que l'on a appliquée par pulvérisation à la surface du sol à diverses doses. Les résultats de ces essais ressortent du tableau II.

TABLEAU A
Composés de formule



R^2 et R^3 représentent chacun un groupe méthyle, sauf spécification contraire.

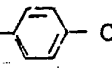
N°	R	R ¹	P.f. °C	Analyse			
				C		H	
				Calc.	Trouvé	Calc.	Tr.
1	CH ₃ CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH=CHCl (trans)	Huile	57,82	57,03	7,55	7,42
		(R ² =H, R ³ =-CH ₂ CHSCH ₂ CH ₃)				3,76	3,72
		CH ₃					
2	CH ₃ CH ₂ CH ₂	CH ₂ -  -Cl					
		(R ² =H, R ³ =-CH ₂ CHSCH ₂ CH ₃)					
		CH ₃					
			Huile	62,32	61,54	7,13	7,14
						3,30	2,93

TABLEAU I - ACTIVITE HERBICIDE

Pourcentage d'inhibition pré/post (27,5µg/cm²)

N°	C	M	A	D	P	F
1	0/40	0/20	0/0	100/100	100/100	100/100
5 2	0/30	0/10	0/18	100/100	100/100	100/100

C = Chénopode blanc (*Chenopodium album*)M = Moutarde des champs (*Brassica arvensis*)A = Amarante (*Amaranthus retroflexus*)D = Digitalia (*Digitalia sanguinalis*)10 P = Panic pied de coq (*Echinochloa crusgalli*)F = Folle avoine (*Avena fatua*)

TABLEAU II - ACTIVITE HERBICIDE

No	Taux	Pourcentage d'inhibition pré/post (taux en µg/cm²)						
		Soja	Riz	C	M	A	D	P
11	4, 4	2/0	97/72	0/0	0/0	0/0	57/0	100/100
	1, 8	0/0	40/30	0/0	0/0	0/0	0/0	63/95
	0, 7	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	20/73
	0, 28	0/-	0/-	0/0	0/0	0/0	0/-	0/-
16	4, 4	0/0	78/57	0/0	0/0	63/0	60/25	100/100
	1, 8	0/0	65/10	0/0	0/0	65/0	0/3	92/98
	0, 7	0/0	3/3	0/0	0/0	0/0	0/0	40/95
	0, 28	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/32
19	27, 5	0/10	13/0	0/55	0/68	0/30	45/23	93/58
20	27, 5	0/0	50/60	0/30	0/0	0/0	70/65	100/98
22	27, 5	0/0	43/55	20/23	0/60	0/23	55/25	100/98
23	27, 5	0/20	20/10	0/38	0/98	0/28	55/10	100/70
24	27, 5	0/0	78/50	30/35	0/75	0/23	100/28	100/95

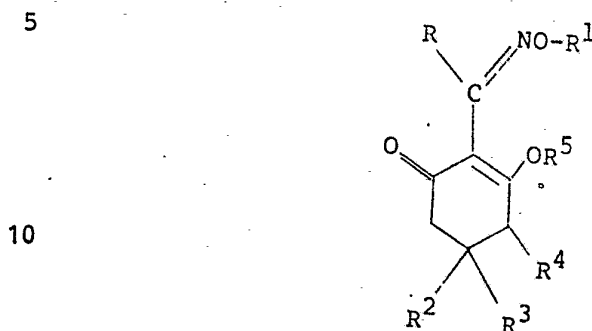
TABLEAU II -- (SUITE)

<u>N°</u>	<u>Taux</u>	<u>Soja</u>	<u>Riz</u>	<u>C</u>	<u>M</u>	<u>A</u>	<u>D</u>	<u>P</u>	<u>E</u>
1	4,4	2/0	100/100	0/0	0/0	0/0	94/97	100/100	99/100
	1,8	0/0	100/100	0/0	0/0	0/0	95/90	100/100	96/100
	0,7	0/0	99/100	0/0	0/0	0/0	73/58	98/98	85/100
	0,28	0/0	73/82	0/0	0/0	0/0	13/15	58/90	73/87
2	4,4	5/0	98/100	0/0	0/0	0/0	93/75	100/100	99/100
	1,8	2/0	87/100	0/0	0/0	0/0	33/58	100/100	92/100
	0,7	0/0	57/97	0/0	0/0	0/0	0/15	98/98	77/98
	0,28	0/0	0/62	0/0	0/0	0/0	0/0	10/92	62/82

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif et nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composé suivant le brevet principal, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



dans laquelle R est le groupe propyle ;

15 R¹ est un groupe trans 3-chlorallyle ou 4-chloro-benzyle ;

l'un des groupes R¹ et R² est l'hydrogène et l'autre est le groupe 2-éthylthiopropyle ;

R⁴ est l'hydrogène,

20 R⁵ est l'hydrogène, un cation ou un groupe -CR⁶ dans lequel R⁶ est un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, le radical phényle ou le radical naphthyle.

2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R¹ est le groupe trans-3-chlorallyle.

25 3. Composé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que R⁵ est l'hydrogène.

4. Composé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que R⁵ est un cation.

30 5. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R¹ est le groupe trans-3-chlorallyle et R⁵ est l'hydrogène.

6. Composition herbicide, comprenant un support biologiquement inerte et une quantité efficace du produit herbicide d'un composé de formule suivant la revendication

35 1.

7. Procédé pour détruire une végétation, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer à ladite végétation ou à son milieu de croissance, une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé de formule suivant la

40 revendication 1.

8. Procédé pour détruire le panic sanguin, le panic pied de coq ou la folle avoine, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer à ces végétaux ou à leur milieu de croissance une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé de formule suivant la revendication 1.

- 5 9. Procédé pour détruire le panic sanguin, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer à cette plante ou à son milieu de croissance une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé de formule suivant la revendication 1.