



(19)



CONFÉDÉRATION SUISSE

INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 692 949 A5

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 07 D 261/08  
A 01 N 041/12  
A 01 N 043/80

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

(21) Numéro de la demande: 00677/97

(22) Date de dépôt: 20.03.1997

(30) Priorité: 22.03.1996 GB 9606015.7

(24) Brevet délivré le: 31.12.2002

(45) Fascicule du brevet  
publiée le: 31.12.2002

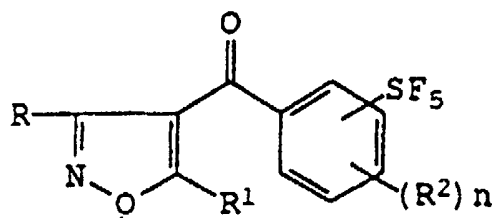
(73) Titulaire(s):  
Rhône-Poulenc Agriculture Ltd,  
Fyfield Road, Ongar/Essex (GB)

(72) Inventeur(s):  
Hawkins, David William,  
Rhône Poulenc Agriculture Ltd, Fyfield Road,  
Ongar, Essex CM5 0HW (GB)

(74) Mandataire:  
Bovard AG, Patentanwälte,  
Optingenstrasse 16, 3000 Bern 25 (CH)

(54) Dérivés du 4-benzoyl isoxazole et des compositions herbicides les contenant.

(57) Les composés de la formule (Ia)



(Ia)

dans laquelle les radicaux sont définis dans la revendication 1 ont une activité herbicide. Ils sont utiles comme principe active dans des compositions herbicides.

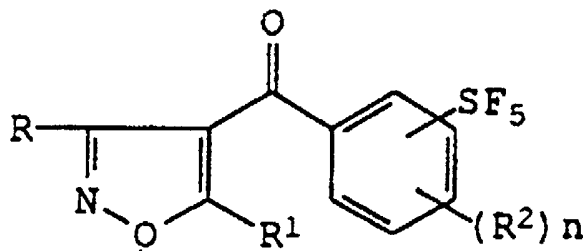


## Description

L'invention concerne de dérivés de l'isoxazole des compositions contenant ces composés, des procédés en permettant la préparation, et de leur utilisation comme herbicides.

Des 4-benzoyl isoxazoles herbicides sont décrits dans les brevets européens publiés sous les numéros 0 418 175, 0 487 357, 0 527 036, 0 527 037, 0 560 482 et 0 560 483. Des 2-cyano-1,3-diones herbicides sont décrits dans les brevets européens publiés sous les numéros 0 213 892, 0 493 630, 0 496 631, 0 625 505 et 0 625 508 et dans le brevet international publié sous le numéro WO 95/25 099. Des 5-phényl isoxazoles herbicides sont décrits dans Le brevet européen publié sous le numéro 0 524 018. Cependant aucun des brevets ci-dessus ne décrit, ni ne suggère, la présence d'un radical pentafluorosulfanyle comme substituant du noyau phényle.

La présente invention concerne des dérivés du 4-benzoyl isoxazole de formule générale (Ia):



(Ia)

dans lesquelles:

R représente l'hydrogène ou un radical  $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ;

$\text{R}^1$  représente:

un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes; ou

un radical cycloalkyle, contenant de 3 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux  $\text{R}^4$  ou les halogènes;

$\text{R}^2$  représente:

un halogène;

un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux  $-\text{OR}^5$ ;

un radical cycloalkyle, contenant de 3 à 6 atomes de carbone; ou un radical choisi parmi les radicaux suivants: nitro, cyano,  $-\text{CO}_2\text{R}^5$ ,  $-\text{NR}^5\text{R}^6$ ,  $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^7$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OR}^5$ ,  $-\text{COR}^5$ ,  $-\text{N}(\text{R}^8)\text{SO}_2\text{R}^7$ ,  $-\text{OR}^7$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OSO}_2\text{R}^7$ ,  $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})_t\text{SO}_q\text{R}^{7a}$ ,  $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ ,  $-\text{N}(\text{R}^8)-\text{C}(\text{Z})=\text{Y}$ ,  $-(\text{CR}^9\text{R}^{10})\text{NR}^8\text{R}^{11}$  et  $\text{R}^4$ ;

n représente 0 ou un nombre entier pouvant prendre toutes les valeurs de 1 à 3; si n est supérieur à 1, les radicaux  $\text{R}^2$  peuvent être identiques ou différents;

m représente 1, 2 ou 3;

p représente 0, 1 ou 2;

q représente 0, 1 ou 2;

t représente un nombre entier pouvant prendre toutes les valeurs de 1 à 4 (et est de préférence égal à 1);

$\text{R}^3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux suivants: halogènes,  $-\text{OR}^5$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^5$ ,  $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^7$ , phényle ou cyano; ou un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux suivants: halogène,  $-\text{OR}^5$  et  $\text{R}^4$ ;

$\text{R}^4$  représente un radical alkyle, alkényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

$\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou un radical  $\text{R}^4$ ;

$\text{R}^7$  et  $\text{R}^{7a}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre,  $\text{R}^4$  ou un radical cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone; ou un radical  $-(\text{CH}_2)_w$ [phényle éventuellement substitué par de 1 à 5 radicaux  $\text{R}^{12}$  qui peuvent être identiques ou différents];

w représente 0 ou 1;

R<sup>8</sup> représente:

l'hydrogène;

un radical alkyle, alkényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 10 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

5 un radical cycloalkyle, contenant de 3 à 6 atomes de carbone;

un radical  $-(CH_2)_w$ -[phényl] éventuellement substitué par de 1 à 5 radicaux R<sup>12</sup> qui peuvent être identiques ou différents]; ou

un radical -OR<sup>13</sup>;

10 R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 (et de préférence de 1 à 3) atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

R<sup>11</sup> représente -S(O)<sub>q</sub>R<sup>7</sup> ou -C(Z)=Y;

R<sup>12</sup> représente:

un atome d'halogène;

15 un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

ou un radical choisi parmi les radicaux suivants: nitro, cyano, -S(O)<sub>p</sub>R<sup>3</sup>, et OR<sup>5</sup>;

Y représente l'oxygène ou le soufre et de préférence Y représente l'oxygène;

Z représente R<sup>4</sup>-NR<sup>8</sup>R<sup>13</sup>, -NR<sup>8</sup>-NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, -SR<sup>7</sup> ou -OR<sup>7</sup>

20 R<sup>13</sup> et R<sup>14</sup> indépendamment l'un de l'autre, représentent R<sup>8</sup>;

et les sels et complexes métalliques de ces composés acceptables pour des usages agricoles, et qui possèdent des propriétés herbicides intéressantes.

Dans certains cas les substituants des composés selon l'invention peuvent donner naissance à des stéréoisomères et/ou à des isomères optiques. De telles formes sont comprises dans le champ de la présente invention.

25 On comprendra que dans la description qui suit, lorsque l'on fait référence aux composés de formule générale (I), cette référence concerne les composés de formule générale (Ia).

Par le terme «sels utilisables pour des applications agricoles», l'on désigne des sels dont les cations ou les anions sont connus et acceptés par l'homme de l'art pour la formation de sels utilisables pour des usages agricoles ou horticoles. De préférence ces sels sont solubles dans l'eau. Des sels pouvant 30 convenir sont les sels de métaux alcalins (par exemple de sodium et de potassium), les sels de métaux alcalino-terreux (par exemple de calcium et de magnésium), les sels d'ammonium et d'aminé (par exemple de diéthanolamine de triéthanolamine, de morpholine et de dioctylméthylamine). Des sels d'addition acides convenables, formés par les composés de formule générale (I) contenant un radical amino, comprennent les sels obtenus avec des acides minéraux tels que des chlorhydrates, des sulfates; des phosphates et des nitrates et des sels obtenus avec des acides organiques, par exemple 35 l'acide acétique.

Par le terme «complexe métallique», on désigne des composés dans lesquels un ou deux des atomes agissent comme agents chélatants vis-à-vis d'un cation métallique. Des exemples de tels cations comprennent le zinc, le manganèse, le cuivre cuivreux et le cuivre cuivrique, le fer ferreux et le fer 40 ferrique, le titane et l'aluminium.

Par les définitions des radicaux dans la formule (Ia) on désigne que des radicaux sans enchaînement des substitutions dans des boucles infinies, bien qu'il soit théoriquement possible.

Les composés dans lesquels la position 2- sur le radical phényle est substituée sont préférés.

De préférence, les positions 5- et 6- du noyau phényle ne sont pas substituées.

45 R<sup>1</sup> représente de préférence:

un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes; ou

un radical cyclopropyle ou 1-méthycyclopropyle,

de préférence encore, R<sup>1</sup> représente un radical cyclopropyle.

50 R<sup>2</sup> représente de préférence:

un halogène;

un radical alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

55 ou un radical choisi parmi les radicaux suivants: nitro, cyano, -S(O)<sub>p</sub>R<sup>7</sup>, -OR<sup>7</sup> et CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>SO<sub>q</sub>R<sup>7</sup>.

n représente de préférence 0, 1 ou 2.

R<sup>3</sup> représente de préférence un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes.

R<sup>7</sup> représente de préférence un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

60 ou un radical phényle éventuellement substitué par des halogènes, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, ou un radical -S(O)<sub>p</sub>R<sup>3</sup>.

Une classe particulièrement préférée des composés de formule générale (Ia) est celle des composés ayant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes:

65

R représente l'hydrogène ou un radical  $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ;

$\text{R}^1$  représente un radical cyclopropyle ou 1-méthyl cyclopropyle;

$\text{R}^2$  représente:

un halogène;

5 un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

un radical  $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^7$ ;

un radical  $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{R}^{7a}$ ;

n représente 0, 1 ou 2;

10  $\text{R}^3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone;

$\text{R}^7$  représente un radical méthyle ou éthyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

$\text{R}^{7a}$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, ou un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou  $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^7$ .

15 Une autre classe particulièrement préférée des composés de formule générale (Ia) est celle dans laquelle:

R représente l'hydrogène ou un radical  $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ;

$\text{R}^1$  représente un radical cyclopropyle;

20  $\text{R}^2$  représente:

un halogène;

un radical méthyle éventuellement substitué par de 1 à 3 atomes d'halogènes (de préférence le fluor);

un radical nitro ou  $-\text{S}(\text{O})_p\text{CH}_3$ ;

n représente 0, 1 ou 2; et

25  $\text{R}^3$  représente un radical méthyle ou éthyle.

Une autre classe particulièrement préférée des composés de formule générale (Ia) est celle dans laquelle:

R représente l'hydrogène;

$\text{R}^1$  représente un radical cyclopropyle;

30  $\text{R}^2$  représente:

un radical méthyle éventuellement substitué par de 1 à 3 atomes d'halogènes (de préférence le fluor);

un radical nitro ou  $\text{S}(\text{O})_p\text{CH}_3$ ;

n représente 0, 1 ou 2.

35 Des composés particulièrement importants de formule générale (I) comprennent les composés suivants:

1. 5-cyclopropyl-4-(4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole;

4. 5-cyclopropyl-4-(2-nitro-4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole;

5. 5-cyclopropyl-4-(2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole;

6. 5-cyclopropyl-4-(2-méthylsulfinyl-4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole;

40 7. 5-cyclopropyl-4-(2-méthylsulfonyl-4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole;

Les composés suivants de formule générale (Ia) dans laquelle le radical  $\text{SF}_5$  est fixé en position 4-sur le noyau phényle font partie de la présente invention.

Dans le tableau qui suit Me représente le radical méthyle, Et le radical éthyle, Ph le noyau phényle. Lorsque les indices n'apparaissent pas dans le tableau, il doit être compris qu'ils sont présents dans les cases appropriées. Par exemple  $\text{CF}_3$  représente le radical  $\text{CF}_3$ ;  $\text{NO}_2$  représente le radical  $\text{NO}_2$ , etc.

Comp. N°	R	$\text{R}^1$	$(\text{R}^2)_n$
4	H	c-Pr	2- $\text{NO}_2$
50 5	H	c-Pr	2-SMe
6	H	c-Pr	2-SOMe
7	H	c-Pr	2-SO <sub>2</sub> Me
55 8	H	1-Me-c-Pr	2-SMe
9	H	1-Me-c-Pr	2-SOMe
10	H	1-Me-c-Pr	2-SO <sub>2</sub> Me
60 11	$\text{CO}_2\text{Et}$	c-Pr	2-SMe
12	$\text{CO}_2\text{Et}$	c-Pr	2-SOMe
13	$\text{CO}_2\text{Et}$	c-Pr	2-SO <sub>2</sub> Me
14	H	c-Pr	2- $\text{CH}_2\text{SMe}$

	Comp. N°	R	R1	(R2)n
5	15	H	c-Pr	2-CH2SOMe
	16	H	c-Pr	2-CH2SO2Me
	17	H	c-Pr	2-Cl
	18	CO2Et	c-Pr	2-Cl
	19	H	1-Me-c-Pr	2-Cl
10	20	H	c-Pr	2-SMe-3-Cl
	21	H	c-Pr	2-SOMe-3-Cl
	22	H	c-Pr	2-SO2Me-3-Cl
15	23	H	c-Pr	2-SEt
	24	H	c-Pr	2-SOEt
	25	H	c-Pr	2-SO2Et
20	26	H	c-Pr	2-SMe-3-Br
	27	H	c-Pr	2-SMe-3-F
	28	H	c-Pr	2-F-3-SMe
25	29	H	c-Pr	2-SMe-3-OMe
	30	H	c-Pr	2-SOMe-3-OMe
	31	H	c-Pr	2-SO2Me-3-OMe
30	32	H	c-Pr	2-SMe-3-Me
	33	H	c-Pr	2-F
	34	H	c-Pr	2-Me
35	35	H	c-Pr	2-Et
	36	H	c-Pr	2-OMe
	37	H	c-Pr	2-Me-3-Cl
40	38	H	c-Pr	2-Me-3-F
	39	H	c-Pr	2-Me-3-SMe
	40	H	c-Pr	2-Me-3-SOMe
45	41	H	c-Pr	2-Me-3-SO2Me
	42	H	c-Pr	2-OMe-3-SMe
	43	H	c-Pr	2-OMe-3-SOMe
50	44	H	c-Pr	2-OMe-3-SO2Me
	45	H	c-Pr	2-CH2S(2-SMe-Ph)
	46	H	c-Pr	2-CH2S(2-SOMe-Ph)
55	47	H	c-Pr	2-CH2S(2-SO2Me-Ph)
	48	H	c-Pr	2-CH2SPh
	49	H	c-Pr	2-CH2SOPh
60	50	H	c-Pr	2-CH2SO2Ph
	51	H	c-Pr	2-Cl-3-OCH2CH2OMe
	52	H	c-Pr	2-Cl-3-CONMe2
65	53	H	c-Pr	2-Cl-3-CO2Me
	54	H	c-Pr	2-NMeSO2Me
	55	H	c-Pr	2-OSO2Me
	56	H	c-Pr	2-NMeCO2Me

	Comp. N°	R	R1	(R2)n
5	57	H	c-Pr	2-CH <sub>2</sub> NMeSO <sub>2</sub> Me
	58	H	c-Pr	2-CH <sub>2</sub> NMeCO <sub>2</sub> Me
	59	H	c-Pr	2-CH <sub>2</sub> S-iBu
	60	H	c-Pr	2-CH <sub>2</sub> SO-iBu
	61	H	c-Pr	2-CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> -iBu

Les composés suivants de formule générale (Ia) dans laquelle le radical-SF<sub>5</sub> est fixé en position 2- sur le noyau phényle font aussi partie de l'invention.

	Comp. N°	R	R1	(R2)n
15	62	H	c-Pr	4-NO <sub>2</sub>
	63	H	c-Pr	4-Cl
	64	H	c-Pr	4-Br
	65	H	c-Pr	4-SMe
	66	H	c-Pr	4-SOMe
20	67	H	c-Pr	4-SO <sub>2</sub> Me
	68	H	1-Me-c-Pr	4-SMe
	69	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	4-SMe
	70	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	4-SOMe
	71	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	4-SO <sub>2</sub> Me
25	72	H	1-Me-c-Pr	4-SOMe
	73	H	1-Me-c-Pr	4-SO <sub>2</sub> Me
	74	H	c-Pr	3-F-4-SMe
	75	H	c-Pr	3-F-4-SOMe
	76	H	c-Pr	3-F-4-SO <sub>2</sub> Me
30	77	H	c-Pr	3-OMe-4-SMe
	78	H	c-Pr	3-OMe-4-SOMe
	79	H	c-Pr	3-OMe-4-SO <sub>2</sub> Me
	80	H	c-Pr	3-SMe-4-SMe
	81	H	c-Pr	3-SMe-4-Cl
35	82	H	c-Pr	3-SOMe-4-Cl
	83	H	c-Pr	3-SO <sub>2</sub> Me-4-Cl
	84	H	c-Pr	3-Cl-4-SMe
	85	H	c-Pr	3-Cl-4-SOMe
	86	H	c-Pr	3-Cl-4-SO <sub>2</sub> Me
40	87	H	c-Pr	3-Me-4-SMe
	88	H	c-Pr	3-Me-4-SOMe
	89	H	c-Pr	3-Me-4-SO <sub>2</sub> Me
	90	H	c-Pr	3-SMe-4-Me
	91	H	c-Pr	3-SOMe-4-Me
45	92	H	c-Pr	3-SO <sub>2</sub> Me-4-Me
	93	H	c-Pr	3-SMe-4-OMe
	94	H	c-Pr	3-SOMe-4-OMe

Comp. N°	R	R1	(R2)n
95	H	c-Pr	3-SO <sub>2</sub> Me-4-OMe
96	H	c-Pr	3-SMe
97	H	c-Pr	3-SOMe
98	H	c-Pr	3-SO <sub>2</sub> Me
99	H	c-Pr	4-CH <sub>2</sub> SMe
100	H	c-Pr	4-CH <sub>2</sub> SOMe
101	H	c-Pr	4-CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Me
102	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	3-F-4-SMe
103	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	3-OMe-4-SMe
104	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	3-SMe-4-SMe
105	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	3-SMe-4-SCl
106	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	3-Cl-4-SOMe
107	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	3-Me-4-SOMe
108	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	3-SO <sub>2</sub> Me-4-Me
109	CO <sub>2</sub> Et	c-Pr	3-SO <sub>2</sub> Me

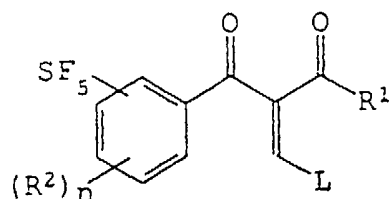
Les composés de formule générale (Ia) peuvent être préparés par application ou adaptation de méthodes connues (c'est-à-dire de méthodes précédemment utilisées ou décrites dans la littérature), par exemple comme celles décrites ci-après.

Dans la description qui suit, lorsque les symboles apparaissent dans des formules et ne sont pas spécifiquement définis, il doit être compris qu'ils «ont la définition donnée ci-dessus», conformément à la première définition de chaque symbole dans la description.

Il doit être compris que dans la description des procédés qui suivent, les séquences réactionnelles peuvent être réalisées dans des ordres différents, et que des groupes protecteurs convenables peuvent être nécessaires pour obtenir les composés désirés.

Il doit être compris que lorsqu'un procédé selon l'invention conduit à la formation d'un mélange de composés de formule générale (Ia) ces composés peuvent être séparés par des méthodes connues.

Selon une caractéristique de la présente invention les composés de formule générale (Ia) dans lesquelles R représente l'hydrogène et R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, et n ont la définition donnée ci-dessus, peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale (II):



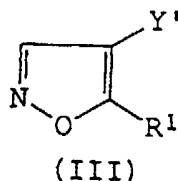
(II)

dans laquelle L représente un groupe partant, et R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont la définition donnée ci-dessus, sur l'hydroxylamine ou sur un sel d'hydroxylamine. Le chlorhydrate d'hydroxylamine est en général préféré. En général L représente un radical alkoxy, par exemple éthoxy, ou N,N-dialkylamino, par exemple diméthylamino. La réaction est en général conduite dans un solvant organique tel que l'éthanol ou l'acétonitrile, ou dans un mélange de solvants organiques et d'eau, de préférence dans un rapport entre le solvant organique et l'eau compris entre 1:99 et 99:1 éventuellement en présence d'un accepteur de base ou d'acide tel que la triéthylamine ou l'acétate de sodium, à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition du solvant.

Les intermédiaires de formule générale (II) sont des produits nouveaux et constituent également une caractéristique de la présente invention.

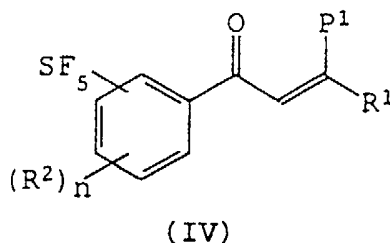
Selon une autre caractéristique de la présente invention, les composés de formule générale (Ia) dans

laquelle R représente l'hydrogène et R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et n ont la définition donnée ci-dessus, peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale (III)



dans laquelle R<sup>1</sup> a la définition donnée ci-dessus, et Y' représente un radical carboxy, ou un dérivé réactif de ces composés (tels qu'un chlorure d'acide carboxylique ou un ester carboxylique) ou un radical cyano, sur un réactif organométallique approprié tel qu'un réactif de Grignard ou un réactif organolithium. La réaction est en général conduite dans un solvant inerte tel que l'éther ou le tétrahydrofurane, à une température comprise entre 0°C et la température de reflux du mélange.

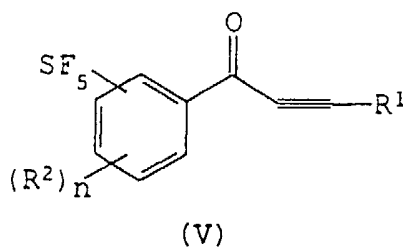
Selon une autre caractéristique de la présente invention les composés de formule générale (Ia) dans laquelle R représente -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, et R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et n ont la définition donnée ci-dessus, peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale (IV):



dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et n ont la définition donnée ci-dessus, et P<sup>1</sup> représente un groupe partant tel qu'un radical N,N-dialkylamino, sur un composé de formule générale R<sup>3</sup>O<sub>2</sub>CC(Z<sup>1</sup>)=NOH, dans laquelle R<sup>3</sup> a la définition donnée ci-dessus, et Z<sup>1</sup> représente un atome d'halogène. En général Z<sup>1</sup> représente un atome de chlore ou de brome. La réaction est en général conduite dans un solvant inerte tel que le toluène ou le dichlorométhane, soit en présence d'une base telle que la triéthylamine soit d'un catalyseur tel qu'un tamis moléculaire de 4 Angstrom ou d'ions fluorures.

Les intermédiaires de formule générale (IV) sont des produits nouveaux et constituent également une autre caractéristique de la présente invention.

Selon une autre caractéristique de la présente invention les composés de formule générale (Ia) dans laquelle R représente -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, et R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et n ont la définition donnée ci-dessus, peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale (V):

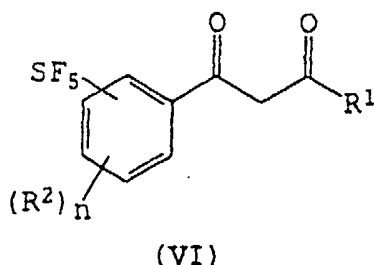


dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et n ont la définition donnée ci-dessus, sur un composé de formule générale R<sup>3</sup>O<sub>2</sub>CC(Z<sup>1</sup>)=NOH, dans laquelle Z<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> ont la définition donnée ci-dessus. La réaction est en général conduite dans un solvant inerte tel que le toluène ou le dichlorométhane, éventuellement en présence d'une base telle que la triéthylamine ou d'un catalyseur tel qu'un tamis moléculaire de 4 Angstrom ou d'ions fluorures. La réaction est de préférence conduite à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du mélange.



Les intermédiaires de formule générale (V) sont des produits nouveaux et constituent également autre caractéristique de la présente invention.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, les composés de formule générale (Ia) dans laquelle R représente  $-\text{CO}_2\text{R}^3$ , et  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et n ont la définition donnée ci-dessus, peuvent être préparés par action d'un sel d'un composé de formule générale (VI):



dans laquelle  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et n ont la définition donnée ci-dessus, sur un composé de formule générale  $\text{R}^3\text{O}_2\text{CC}(\text{Z}^1)=\text{NOH}$ , dans laquelle  $\text{Z}^1$  et  $\text{R}^3$  ont la définition donnée ci-dessus. Les sels préférés comprennent les sels de sodium et de magnésium. La réaction est en général conduite dans un solvant inerte tel le dichlorométhane ou l'acétonitrile, à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du mélange. Le sel du composé de formule générale (VI) est en général préparé in-situ en traitant le composé de formule générale (VI) par une base. Des exemples de bases susceptibles de convenir comprennent les alcoolates de métaux alcalino-terreux tels que le méthylate de magnésium.

Les intermédiaires de formule générale (VI) sont des produits nouveaux et constituent également une autre caractéristique de la présente invention.

Les composés de formule générale (Ia) dans laquelle R est remplacé par un amide ou un nitrile sont des produits nouveaux et constituent également une autre caractéristique de la présente invention.

Les intermédiaires de formule générale (Ia) peuvent être préparés par application ou adaptation de procédés connus.

Les intermédiaires de formule générale (Ia) dans lesquelles R est remplacé par une fonction amide ou nitrile peuvent être préparés par action d'un sel d'un composé de formule générale (VI) sur un composé de formule générale  $\text{P}^2\text{C}(\text{Z}^1)=\text{NOH}$  dans laquelle  $\text{P}^2$  est un amide ou un nitrile. La réaction est conduite en utilisant les mêmes conditions que celles décrites pour la préparation des composés de formule générale (Ia) dans lesquelles R représente un radical  $-\text{CO}_2\text{R}^3$ , à partir des composés de formule générale (VI).

Les composés de formule générale (II) peuvent être préparés par action de composés de formule générale (VI) avec, soit un orthoformiate de trialkyle tel que l'orthoformiate de triéthyle, soit un diméthylformamide dialkylacétal tel que le diméthylformamide diméthylacétal. La réaction avec l'orthoformiate de trialkyle peut être conduite en présence d'anhydride acétique à la température de reflux du mélange et la réaction avec le diméthylformamide dialkylacétal est conduite éventuellement en présence d'un solvant inerte à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du mélange.

Les composés de formule générale (IV) peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale (XVII) sur un chlorure de benzoyle de formule générale (XII):



dans laquelle  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  ont la définition donnée ci-dessus.

La réaction est en général conduite en présence d'une base organique telle que la triéthylamine dans un solvant inerte tel que le toluène ou le dichlorométhane à une température comprise entre  $-20^\circ\text{C}$  et la température ambiante.

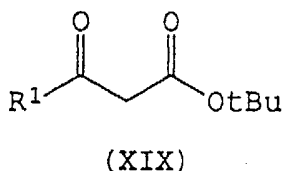
Les composés de formule générale (V) peuvent être préparés par métallation d'un acétylène approprié de formule générale (XVIII):



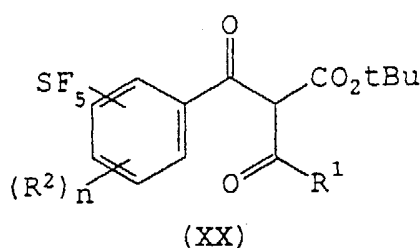
suivi de la réaction du sel métallique ainsi obtenu sur un chlorure de benzoyle de formule générale (XII). La métallation est en général conduite en utilisant le n-butyllithium dans un solvant inerte tel que l'éther ou le tétrahydrofuranne à une température comprise entre  $-78^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$ . La réaction suivante

avec le chlorure de benzoyle est conduite dans le même solvant à une température comprise entre  $-78^{\circ}\text{C}$  et la température ambiante.

Les composés de formule générale (VI) peuvent être préparés par action d'un chlorure d'acide de formule générale (XII) sur un sel métallique d'un composé de formule générale (XIX)

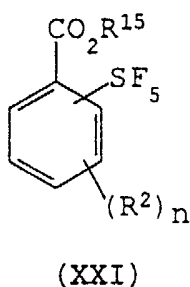


dans laquelle  $\text{R}^1$  a la définition donnée ci-dessus, pour donner un composé de formule générale (XX)



dans laquelle  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et  $n$  ont la définition donnée ci-dessus, qui est par la suite décarboxylé pour donner un composé de formule générale (VI). La réaction permettant d'obtenir le composé de formule générale (XX) est en général conduite dans un solvant tel qu'un alcool inférieur, de préférence le méthanol, en présence d'un métal, de préférence le magnésium. La réaction peut aussi être réalisée en utilisant un sel précédemment préparé, d'un composé de formule générale (XIX). La décarboxylation est en général conduite en mettant sous reflux le composé de formule générale (XX) en présence d'un catalyseur tel que l'acide para-toluènesulfonique ou l'acide trifluoroacétique, dans un solvant inerte, par exemple le toluène ou le 1,2-dichloroéthane.

Les composés de formule générale (VI) peuvent aussi être préparés par la réaction entre un ester d'acide benzoïque de formule générale (XXI):

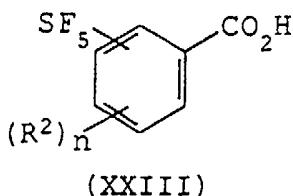


dans laquelle  $\text{R}^2$  et  $n$  ont la définition donnée ci-dessus, et  $\text{R}^{15}$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et un composé de formule générale (XXII):



dans laquelle  $\text{R}^1$  a la définition donnée ci-dessus. La réaction est en général conduite dans un solvant tel que l'éther, le tétrahydrofurane ou le N,N-diméthyl formamide, en présence d'une base, de préférence une base d'un métal alcalin tel que l'hydruide de sodium, à une température comprise entre  $0^{\circ}\text{C}$  et la température de reflux.

Les chlorures d'acide de formule générale (XII) peuvent être préparés par la réaction entre un acide benzoïque de formule générale (XXIII):



et un agent de chloration, par exemple le chlorure de thionyle à la température de reflux du mélange. Dans certains cas le chlorure de benzoyle peut aussi être préparé par la réaction entre l'acide benzoïque et le chlorure d'oxalyle, dans un solvant tel que le 1,2-dichloroéthane, à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux.

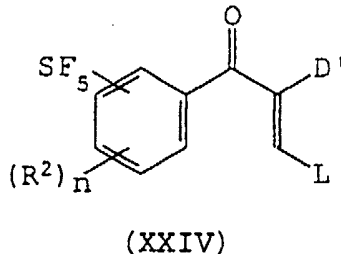
Les acides benzoïques de formule générale (XXIII) sont des produits nouveaux, à l'exception de ceux dans lesquels n représente 0 et le radical  $-SF_5$  est en position m- ou p- du radical carboxy (ces composés ont été décrits par W. A. Sheppard dans le J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 3064-3072), et constituent en tant que tels, une autre caractéristique de la présente invention.

Les esters de formule générale (XXI) sont des produits nouveaux et constituent en tant que tels, une autre caractéristique de la présente invention.

Les esters de formule générale (XXI) peuvent être préparés à partir des acides de formule générale (XXIII) par des procédés connus.

Les composés de formule générale (VIII) peuvent être préparés par métallation de composés de formule générale (VII) dans laquelle A représente le brome ou l'iode par du n-butyllithium par exemple, dans un solvant inerte tel que l'éther ou le tétrahydrofurane, à une température comprise entre  $-78^{\circ}C$  et  $0^{\circ}C$ , suivi de la réaction sur un aldéhyde de formule générale  $R'CHO$ .

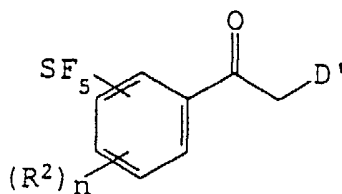
Les composés de formule générale (IX) dans laquelle D représente un radical  $-CO_2$ -alkyle ou  $-CN$  peuvent être préparés par l'action d'un composé de formule générale (XXIV):



dans laquelle D' représente un radical  $-CO_2$ -alkyle ou  $-CN$  et L a la définition donnée ci-dessus, sur un sel d'hydroxylamine tel que le chlorhydrate d'hydroxylamine, dans un solvant tel que l'éthanol ou l'acétonitrile, éventuellement en présence d'un accepteur de base ou d'acide tel que la triéthylamine ou l'acétate de sodium.

Les composés de formule générale (IX) dans laquelle D représente un acide carboxylique ou un chlorure d'acide carboxylique, peuvent être préparés à partir des composés correspondants de formule générale (IX) dans laquelle D représente un ester carboxylique, par hydrolyse du dit ester et conversion, si nécessaire, de l'acide ainsi obtenu en un chlorure d'acide, par exemple par chauffage avec du chlorure de thionyle.

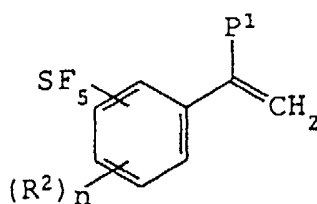
Les composés de formule générale (XXIV) peuvent être préparés par action, d'un cétoester ou d'un cétonitrile de formule générale (XXV):



(XXV)

avec, soit l'orthoformiate de triéthyle en présence d'anhydride acétique à la température de reflux du mélange, soit le diméthylformamide diméthylacétal, éventuellement en présence d'un solvant inerte tel que le toluène, à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du mélange.

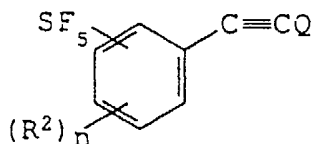
Les composés de formule générale (X) peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale (XXVI):



(XXVI)

dans laquelle P<sup>1</sup> a la définition donnée ci-dessus, avec un chlorure d'acide de formule générale R<sup>1</sup>COCl dans un solvant inerte tel que le dichlorométhane ou le toluène, en présence d'une base telle que la triéthylamine.

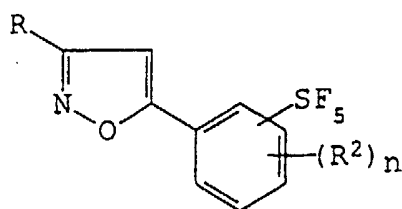
Les composés de formule générale (XI) peuvent être préparés par la métallation du phénylacétylène approprié de formule générale (XXVII):



(XXVII)

dans laquelle Q représente l'hydrogène ou un atome de brome ou d'iode, en utilisant par exemple le n-butyllithium dans un solvant inerte tel que l'éther ou le tétrahydrofurane, à une température comprise entre -78°C et 0°C, suivie de l'action d'un chlorure d'acide de formule générale R<sup>1</sup>COCl.

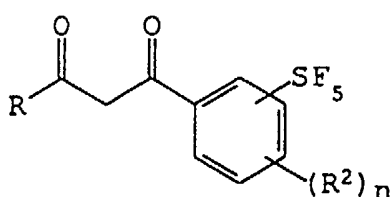
Les composés de formule générale (VII) peuvent être préparés par halogénéation de composés de formule générale (XXVIII):



(XXVIII)

par exemple par chauffage avec le brome ou l'iode, en présence d'acide nitrique concentré.

Les composés de formule générale (XXVIII) peuvent être préparés par l'action d'un composé de formule générale (XXIX)



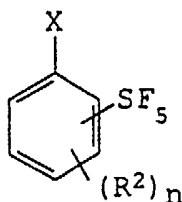
(XXIX)

sur un sel d'hydroxylamine tel que le chlorhydrate, dans un solvant tel que l'éthanol ou l'acétonitrile, éventuellement en présence d'un accepteur de base ou d'acide tel que la triéthylamine ou l'acétate de sodium.

Les bêta-cétonitriles de formule générale (XIII) peuvent être préparés à partir des chlorures d'acides de formule générale  $R^1COCl$  par de nombreuses méthodes bien connues dans la littérature chimique. Voir par exemple Krauss, et al. Synthesis, 1983, 308, ou Muth et al., J. Org. Chem., 1960, 25, 736. Les bêta-cétonitriles de formule générale (XVIII) peuvent aussi être préparés par l'action d'un ester de formule générale  $R^1-CO_2Et$ , dans laquelle  $R^1$  a la définition donnée ci-dessus, sur l'acétonitrile. Cette réaction est décrite dans la littérature; voir par exemple l'article de Abramovitch et Hauser, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2720.

Les bêta-cétonitriles de formule générale (XIV) peuvent aussi être préparés à partir des chlorures de benzoyle de formule générale (XII) ou des benzoates d'éthyle correspondants, de manière analogue à la préparation des bêta-cétonitriles de formule générale (XIII) décrites ci-dessus.

Selon une autre caractéristique de la présente invention les acides benzoïques de formule générale (XXIII) peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale (XXX)



dans laquelle X représente l'iode, le chlore ou, de préférence le brome, et  $R^2$  a la définition donnée ci-dessus, sur un réactif organométallique, en général un réactif de Grignard ou un réactif organolithium. On emploie de préférence le n-butyllithium (dans ce cas X représente un atome d'iode ou de brome) dans un solvant inerte, par exemple l'éther, à une température comprise entre  $-78^\circ C$  et  $20^\circ C$ , suivi de la réaction avec le gaz carbonique ou une source de gaz carbonique.

La préparation des halogénures intermédiaires de formule générale (XXX) peut être faite selon des procédés connus, comme décrit par exemple dans J. Am. Chem. Soc. 84, 3064 (1962).

Les intermédiaires de formule générale (III), (XVII), (XVIII), (XIX) et (XXII) sont connus ou peuvent être préparés par application ou adaptation de procédés connus.

L'homme de l'art appréciera que certains des composés de formule générale (Ia) peuvent être préparés par interconversion d'autres composés de formule générale (Ia) et que de telles interconversions constituent encore d'autres caractéristiques de la présente invention.

Selon une autre caractéristique de la présente invention les composés dans lesquels p ou q représente 1 ou 2 peuvent être préparés par oxydation de l'atome de soufre du composé correspondant dans lequel p ou q représente 0 ou 1. L'oxydation de l'atome de soufre est en général conduite en utilisant l'acide 3-chloroperbenzoïque dans un solvant inerte tel que le dichlorométhane à une température comprise entre -40°C et la température ambiante.

Les sels ou complexes métalliques des composés de formule générale (Ia) acceptables pour des usages agricoles, peuvent être préparés en utilisant des procédés connus ou par application de procédés connus.

Les exemples non-limitatifs suivants illustrent la préparation des composés de formule générale (Ia) et les exemples de référence illustrent la préparation des intermédiaires utilisés pour la synthèse des produits finaux. Les spectres RMN sont enregistrés comme  $\delta$  (ppm) en utilisant le deutérochloroforme comme solvant.

#### Exemple 1

0,42 g de chlorhydrate d'hydroxylamine ont été ajoutés à une solution maintenue sous agitation de 0,97 g de 3-cyclopropyl-2-éthoxyméthylène-1-(4-pentafluorosulfanyl-phényl)-propan-1,3-dione dans l'éthanol. 0,49 g d'acétate de sodium anhydre ont alors été ajoutés et le mélange a été maintenu sous agitation pendant une heure. Le solvant a été évaporé et le résidu partagé entre le dichlorométhane et l'eau. La phase organique a été séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporée, et l'huile résiduaire a été purifiée par chromatographie en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane pour donner, après trituration dans l'hexane, du 5-cyclopropyl-4-(4-pentafluorosulfanyl-benzoyl) isoxazole (Composé 1) sous forme d'un solide blanc; Point de fusion: 57–58°C. Une nouvelle élution donne après trituration dans l'hexane le 4-cyclopropylcarbonyl-5-(4-pentafluorosulfanylphényl) isoxazole (Composé 2) sous forme d'un solide blanc; Point de fusion: 53–55°C.

Les composés suivants ont été préparés par un procédé similaire: 5-cyclopropyl-4-(2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole (Composé 5); Point de fusion: 80–81°C, et le 4-cyclopropylcarbonyl-5-(2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylphényl) isoxazole (Composé 110); RMN 0,98 (m, 2H), 1,21 (m, 2H), 2,0 (m, 1H), 2,5 (s, 3H), 7,58 (d, 1H), 7,68–7,73 (m, 2H), 8,8 (s, 1 H); et le 5-cyclopropyl-4-(2-nitro-4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole (Composé 4); Point de fusion: 132–133°C.

#### Exemple 2

On a ajouté 0,95 g d'acide 3-chloroperbenzoïque à 70% à une solution de 0,6 g de 5-cyclopropyl-4-(2-méthylthio-4-pentafluorosulfanyl benzoyl) isoxazole dans le dichlorométhane et maintenu sous agitation pendant une nuit à 20°C, refroidi, filtré et le filtrat a été lavé successivement avec une solution de métabisulfite de sodium, une solution d'acétate de sodium et de l'eau. La phase organique a été séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporée et le résidu lavé avec de l'hexane pour donner 0,37 g de 5-cyclopropyl-4-(2-méthylsulfonyl-4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole; Point de fusion: 168–170°C.

En utilisant un procédé similaire mais en employant la quantité appropriée d'acide 3-chloroperbenzoïque, on a obtenu 0,37 g de 5-cyclopropyl-4-(2-méthylsulfinyl-4-pentafluorosulfanylbenzoyl) isoxazole (Composé 6); Point de fusion: 174–175°C.

#### Exemple de référence 1

On a chauffé sous reflux pendant 6 heures un mélange de 0,82 g de 3-cyclopropyl-1-(4-pentafluorosulfanylphényl)-propane-1,3-dione et de 3,1 g d'orthoformate de triéthyle. Le résidu en excès et le solvant ont été évaporés pour donner 1,0 g de 3-cyclopropyl-2-éthoxyméthylène-1-(4-pentafluorosulfanylphényl)-propane-1,3-dione sous forme d'une huile orange. Ce produit a été utilisé directement dans la phase réactionnelle suivante.

Les composés suivants ont été préparés par un procédé similaire: 3-cyclopropyl-2-éthoxyméthylène-1-(2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylphényl)-propane-1,3-dione; et 3-cyclopropyl-2-éthoxyméthylène-1-(2-nitro-4-pentafluorosulfanylphényl)-propane-1,3-dione.

#### Exemple de référence 2

On a maintenu sous agitation à température ambiante une solution de 1,43 g de 3-cyclopropyl-3-oxo-

propionate magnésium énoate de t-butyle (préparée à partir de 3-cyclopropyl-3-oxopropionate de t-butyle et de tournures de magnésium dans le méthanol) dans le toluène. On a alors ajouté une solution de 1,07 g de chlorure de 4-pentafluorosulfanylbzoyl dans du toluène. Après 2 heures on a ajouté de l'acide chlorhydrique 2M et le mélange a été maintenu sous agitation vigoureuse pendant 15 minutes. La phase organique a été séchée par élimination azeotropique du solvant. On a alors ajouté 0,1 g d'acide 4-toluènesulfonique et la solution a été chauffée sous reflux pendant 3,5 heures. La solution refroidie a été lavée avec de l'eau, séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporée. La purification du résidu par chromatographie en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane a donné 1,0 g de 3-cyclopropyl-1-(4-pentafluorosulfanylphényl) propan-1,3-dione sous forme d'un solide de couleur fauve; Point de fusion: 70–72°C.

Les composés suivants ont été préparés par un procédé similaire:  
3-cyclopropyl-1-(2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylphényl) propan-1,3-dione;  
RMN: 1,02 (m, 2H), 1,25 (m, 2H), 1,8 (m, 1H), 2,52 (s, 3H), 6,11 (s, 2H), 7,55–7,65 (m, 3H) et  
3-cyclopropyl-1-(2-nitro-4-pentafluorosulfanylphényl) propan-1,3-dione; Point de fusion: 108–110°C.

#### Exemple de référence 3

On a ajouté 1,53 g de chlorure d'oxalyle à une solution maintenue sous agitation de 0,99 g d'acide 4-pentafluorosulfanyl benzoïque dans le dichlorométhane. On a alors ajouté une solution de N,N-diméthyl formamide dans le dichlorométhane (3 ml d'une solution préparée par addition de 2 gouttes de N,N-diméthyl formamide à 10 ml de dichlorométhane). Après 15 minutes la solution a été chauffée à 45°C pour une nouvelle période de 15 minutes et évaporée à sec pour donner du chlorure de 4-pentafluorosulfanylbzoyl sous forme d'une huile orange. Ce produit fut utilisé directement dans la phase réactionnelle suivante.

Les composés suivants ont été préparés par un procédé similaire:  
chlorure de 2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylbzoyl; et  
chlorure de 2-nitro-4-pentafluorosulfanylbzoyl.

#### Exemple de référence 4

On a ajouté 9,4 ml d'une solution de n-butyllithium 1,6 M dans l'hexane à une solution de 3,87 g de pentafluorosulfure de 4-bromophényle dans l'éther à –78°C sous atmosphère inerte. Après avoir maintenu la température à –78°C pendant une heure, on a ajouté 20 g de glace carbonique solide et le mélange a été laissé se réchauffer jusqu'à 5°C en 1 heure et demi. On a alors ajouté de l'acide chlorhydrique 2M et le mélange a été maintenu sous agitation pendant 30 minutes, puis la phase organique a été séparée et extraite avec une solution aqueuse de bicarbonate de soude. L'extrait basique a été lavé à l'eau et acidifié par addition d'acide chlorhydrique. Le précipité solide a été extrait avec de l'éther, séché sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporé. Le résidu a été trituré dans l'hexane pour donner 1,2 g d'acide 4-pentafluorosulfanylbzoyl sous forme d'un solide de couleur fauve; Point de fusion: 188–190°C.

#### Exemple de référence 5

4,38 g d'une solution de pentafluorosulfure de 4-aminophényle dans l'acétonitrile ont été ajoutés goutte à goutte en 15 minutes, à une température comprise entre –2°C et +1°C, à un mélange maintenu sous agitation de 4,46 g de bromure cuivrique et de 5,15 g de nitrite de t-butyle dans l'acétonitrile. Le mélange a été maintenu sous agitation à 0°C pendant 15 minutes puis à température ambiante pendant 4 heures. Le mélange a été versé dans l'eau, acidifié à pH 1 par addition d'acide chlorhydrique et extrait avec de l'éther. L'extrait a été lavé à l'eau, séché sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporé à sec pour donner 5,9 g de pentafluorosulfure de 4-bromophényle sous forme d'une huile sombre; RMC (CDCl<sub>3</sub>); 7,66 (s, 4H).

Le composé suivant a été préparé par un procédé similaire:  
pentafluorure de 4-bromo-3-nitrophénylsulphur, sous forme d'une huile orange; pic unique par chromatographie gazeuse (colonne de type Megabore OV1).

#### Exemple de référence 6

On a chauffé sous reflux pendant 5 heures un mélange de 0,47 g de 2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylbzoylnitrile et de 0,2 g de soude dans un mélange d'eau et d'éthylèneglycol. Le mélange refroidi a été dilué avec de l'eau, acidifié par addition d'acide chlorhydrique, puis le solide a été filtré, lavé avec de l'eau et séché sur du sulfate de magnésium anhydre et filtré pour donner 0,38 g d'acide 2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylbzoyl; Point de fusion: 150–152°C.

Exemple de référence 7

On a ajouté 6,6 g de 2-nitro-4-pentafluorosulfanylbenzonitrile à un mélange d'eau et d'acide sulfurique (1/1) et le mélange a été maintenu sous agitation et chauffé sous reflux pendant 3 heures et demi. Le mélange refroidi a été versé dans un mélange d'eau et de glace, extrait à l'éther et la phase organique a alors été extraite avec une solution aqueuse de bicarbonate de soude (2N). L'extrait basique a été lavé à l'eau, acidifié par addition d'acide chlorhydrique et extrait à l'éther. La couche étherée a été lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporée pour donner 5,97 g d'acide 2-nitro-4-pentafluorosulfanylbenzoïque; Point de fusion: 165–167°C.

Exemple de référence 8

On a ajouté 8,97 g de thiométhylate de sodium à une solution de 11,7 g 2-nitro-4-pentafluorosulfanylbenzonitrile dans l'acétone et maintenu sous agitation à 20°C pendant une nuit, puis évaporé et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane (3/97) pour donner 4,65 g de 2-méthylthio-4-pentafluorosulfanylbenzonitrile; Point de fusion: 101–102°C.

Exemple de référence 9

On a ajouté 5,05 g de cyanure cuivreux à une solution maintenu sous agitation de 18,5 g de pentafluorosulfure de 4-bromo-3-nitro-phényle dans le N,N-diméthyl formamide et chauffé à 140°C pendant 4 heures. Un mélange de 20,0 g de chlorure ferrique, d'acide chlorhydrique concentré et d'eau a été ajouté à 105°C et chauffé en continu pendant 1,25 heure. Le mélange refroidi a été dilué avec de l'eau, extrait à l'éther et la phase organique a été extraite avec de l'eau, séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporée pour donner 14,7 g de 2-nitro-4-pentafluorosulfanylbenzonitrile; Point de fusion: 57–59°C.

Exemple de référence 10

29,0 g de pentafluorosulfure de 4-acétamido-3-nitrophényle ont été chauffés sous reflux avec de l'acide chlorhydrique 6N et du dioxanne pendant 40 minutes puis ont été concentrés jusqu'à bas volume, rendus basiques par addition d'une solution aqueuse de bicarbonate de soude et extraits à l'éther. L'extrait a été lavé à l'eau, séché sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporé pour donner 24,7 g de pentafluorosulfure de 4-amino-3-nitrophényle; Point de fusion: 132–135°C.

Exemple de référence 11

27,0 g de pentafluorosulfure de 4-acétamidophényle ont été ajoutés en 5 minutes à un mélange maintenu sous agitation d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique concentré (1 partie/2 parties en volume) à 0–5°C. Après 5 minutes on a ajouté 1 partie d'acide acétique et l'on a maintenu sous agitation à 5°C pendant une heure et demi. Le mélange a alors été ajouté à un mélange d'eau et de glace, extrait à l'acétate d'éthyle et l'extrait a été lavé avec une solution aqueuse de bicarbonate de soude, séché sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporé. Le résidu a été trituré avec de l'éther pour donner 30,0 g de pentafluorosulfure de 4-acétamido-3-nitrophényle; Point de fusion: 135–138°C.

Exemple de référence 12

De l'anhydride acétique a été ajouté en 5 minutes à une solution, maintenue sous agitation, de 30,2 g de pentafluorosulfure de 4-aminophényle dans de l'acide acétique à 40°C, puis à 65°C pendant 30 minutes. Le mélange refroidi a été ajouté à de l'eau, maintenu sous agitation pendant une heure et filtré. Le solide a été lavé avec de l'eau, une solution aqueuse de bicarbonate de soude, et de l'eau, séché et purifié par agitation avec de l'hexane pour donner 27,0 g de pentafluorosulfure de 4-acétamidophényle; Point de fusion: 131–132°C.

L'une des caractéristiques de la présente invention est de fournir des moyens de contrôler la croissance des mauvaises herbes (c'est-à-dire de la végétation poussant là où on ne le souhaite pas) en appliquant à l'emplacement souhaité des quantités actives de au moins un des dérivés de l'isoxazole répondant à la formule (Ia) ou à un sel ou un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles. Dans ce but, les dérivés de l'isoxazole sont normalement employés sous forme de compositions herbicides, (c'est-à-dire de compositions dans lesquelles la matière active est associée avec des diluants ou des charges et/ou des tensioactifs convenables pour des compositions herbicides), telles que celles décrites ci-après.

Les composés de formule (Ia) sont actifs à la fois contre les dicotylédones et contre les monocotylédones (ou graminées) par des traitements effectués en pré- et/ou en post-émergence.

Par le terme «traitement de pré-émergence», on désigne des applications sur un sol dans lequel sont



présentes les graines ou les jeunes plantules, mais au dessus de la surface duquel elles n'ont pas encore émergé.

Par le terme «traitement de post-émergence», on désigne des applications faites sur la partie aérienne ou exposée des mauvaises herbes, ayant émergé au dessus de la surface du sol.

5 Les composés de formule (Ia) peuvent par exemple être utilisés pour contrôler la croissance de Dicotylédones telles que:

Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflexus, Bidens pilosa, Chenopodium album, Galium aparine, Ipomoea spp., par exemple Ipomoea purpurea, Sesbania exalta, Sinapis arvensis, Solanum nigrum et Xanthium strumarium, et

10 des graminées telles que Alopecurus myosuroides, Avena fatua, Digitaria sanguinalis, Echinochloa crus-galli, et Sorghum bicolor, Eleusine indica et Setaria spp., par exemple Setaria faberii ou Setaria viridis et

des cypéracées telles que Cyperus esculentus.

15 La quantité de composé de formule (Ia) à utiliser dépend de la nature des mauvaises herbes, du type de formulation, des conditions climatiques et édaphiques et – quand les produits sont utilisés dans des zones de culture – de la nature des cultures concernées. En cas d'application dans une zone de culture, la dose employée devra être suffisante pour être efficace sur les mauvaises herbes à détruire, tout en ne causant pas de dommages significatifs permanents à la culture concernée; en général, en prenant en compte l'ensemble de ces facteurs, des applications faites à des doses comprises entre

20 0,01 et 5 kg de matière active par hectare donnent de bons résultats. Il doit cependant être compris que des doses plus ou moins élevées peuvent être utilisées selon le type de problème à résoudre.

Les composés de formule (Ia) peuvent être utilisés pour contrôler sélectivement la croissance des mauvaises herbes, par exemple pour lutter contre les mauvaises herbes précédemment décrites, par des applications de pré- ou de post-émergence, localisées ou non localisées, dans des lieux où poussent

25 des mauvaises herbes et où l'on souhaite faire pousser des cultures.

Ces cultures peuvent être des céréales telles que: le blé, l'orge, l'avoine, le maïs, le riz, mais aussi d'autres cultures telles que le soja, les haricots, les pois, la luzerne, le coton, les arachides, le lin, les oignons, les carottes, les choux, le colza, le tournesol, la betterave, et des prairies permanentes ou temporaires, avant ou après le semis de la culture et avant ou après la levée de la culture.

30 Pour le désherbage sélectif des cultures telles que celles précédemment décrites, les composés de formule générale (Ia) peuvent être utilisés à des doses comprises entre 0,01 et 4 kg par hectare et de préférence entre 0,01 et 1 kg par hectare.

Les composés de formule générale (Ia) peuvent aussi être utilisés pour contrôler la croissance des mauvaises herbes, et particulièrement de celles décrites ci-dessus, par des traitements de pré- ou de

35 post-émergence, dans des vergers et dans d'autres zones où poussent des arbres, par exemple dans des forêts des bois ou des parcs et dans des plantations telles que canne à sucre, palmiers à huile, plantations d'hévéas. Pour ce type d'application, ils peuvent être utilisés de manière dirigée ou non dirigée, c'est à dire en utilisant une pulvérisation orientée ou non vers les mauvaises herbes ou vers le sol où l'on craint de les voir apparaître, avant ou après la plantation des arbres, à des doses comprises entre

40 0,25 kg et 5 kg et de préférence entre 0,5 kg et 4 kg de matière active par hectare.

Les composés de formule générale (Ia) peuvent aussi être utilisés pour combattre les mauvaises herbes, et notamment celles précisées ci-dessus, dans des zones non cultivées, mais dans lesquelles le contrôle des mauvaises herbes est néanmoins souhaitable.

Des exemples de telles zones non cultivées sont par exemple les terrains d'aviation, les voies de

45 chemin de fer, les bordures de routes, les berges des rivières et d'autres voies d'eau, les zones de broussailles, les jachères et les terres non cultivées, et notamment celles dans lesquelles la croissance des mauvaises herbes doit être évitée pour limiter les risques d'incendie. Pour de telles applications où un désherbage complet est souvent recherché, les composés selon l'invention sont utilisés à des doses supérieures à celles utilisées en cas de désherbage sélectif. La dose précise à utiliser dépendra de la

50 nature de la végétation et du type d'effet recherché.

Des applications en pré- ou en post-émergence, et de préférence en pré-émergence, appliquées de manière dirigée ou non, à des doses d'emploi comprises entre 1,0 kg et 20,0 kg, et de préférence entre 5 kg et 10 kg de matière active par hectare conviennent tout particulièrement à ce type d'application.

Quand ils sont utilisés en pré-émergence, les composés de formule générale (Ia) peuvent être incorporés dans le sol dans lequel on veut éviter de voir pousser les mauvaises herbes. Il faut comprendre

55 que, lorsqu'ils sont utilisés en post-émergence, c'est à dire par application sur la partie aérienne ou exposée des plantes, les composés de formule générale (Ia) viendront normalement en contact avec le sol et pourront de ce fait manifester leur activité de pré-émergence, notamment pour le contrôle des herbes à germination tardive.

60 Quand on désire un effet particulièrement prolongé, l'application des composés selon l'invention peut, si on le souhaite, être répétée.

Selon une autre de ses caractéristiques, la présente invention couvre des compositions herbicides contenant comme matière active un ou plusieurs dérivés de l'isoxazole de formule (Ia), ou d'un sel ou

65 d'un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles, en association avec et, de préférence, dispersé de manière homogène en elles, une ou plusieurs charges ou des diluants

et/ou agents tensioactifs compatibles avec des usages agricoles, [c'est-à-dire des diluants ou des charges et/ou agents tensio-actifs de types acceptés par l'homme de l'art comme pouvant convenir pour des compositions herbicides et qui sont compatibles avec les composés de formule générale (Ia)]. Le terme «dispersé de manière homogène» est utilisé pour désigner des compositions dans lesquelles les de formule générale (Ia) sont dissous dans d'autres composés. Le terme «composition herbicide» est utilisé au sens large pour désigner non seulement des compositions prêtes à l'emploi, mais aussi des compositions qui peuvent être diluées avant emploi. De préférence les compositions contiennent de 0,05 à 90% en poids de un ou plusieurs composés de formule générale (Ia).

Les compositions herbicides peuvent contenir à la fois des diluants ou charges et des tensioactifs (par exemple des agents mouillants, dispersants, ou émulsifiants). Les agents tensioactifs qui peuvent être présents dans les compositions herbicides selon l'invention peuvent être ioniques ou non-ioniques, par exemple des sulforcinolates, des dérivés d'ammonium quaternaire, des produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec des alkyl et polyaryl phénols, par exemple nonyl ou octyl-phénols, ou des carboxylates d'anhydrosorbitols rendus solubles par éthérification de leurs radicaux hydroxy libres par condensation avec l'oxyde d'éthylène, des esters alcalins ou alcalino-terreux d'acides sulfuriques ou sulfoniques tels que des di-nonyl ou di-octyl-sodiumsulfosuccinates et des sels alcalins ou alcalino-terreux de dérivés d'acide sulfoniques à poids moléculaire élevé tels que les lignosulfonates de sodium ou de calcium et les alkylbenzène sulfonates de sodium et de calcium.

Les compositions herbicides selon l'invention peuvent contenir jusqu'à 10% en poids, par exemple de 0,05 à 10% en poids, des agents tensioactif mais, si on le désire, les compositions herbicides selon l'invention peuvent contenir des quantités plus importantes allant, par exemple jusqu'à 15% en poids dans des concentrés émulsionnables liquides, et jusqu'à 25% en poids dans des concentrés liquides solubles dans l'eau.

Des exemples de diluants ou charges convenables sont les silicates d'aluminium, le talc, la magnésie calcinée, le kieselguhr, le phosphate tricalcique, la poudre de liège, des charbons absorbants, et des argiles telles que le kaolin et la bentonite. Les compositions solides (qui peuvent être des poudres, des granulés ou des poudres mouillables) sont de préférence préparées en broyant les composés de formule générale (Ia) avec des diluants solides, ou en imprégnant ces diluants ou charges solides avec des solutions des composés de formule générale (Ia) dans des solvants volatiles, puis en évaporant les solvants, et si nécessaire, en broyant le produit ainsi obtenu pour obtenir une poudre. Les granulés peuvent être obtenus par adsorption des composés de formule (Ia) (dissous dans des solvants convenables, éventuellement volatiles), par le diluant ou par la charge sous forme granulée suivie, si on le souhaite, d'une évaporation du solvant. Les granulés peuvent aussi être obtenus par granulation de formulations en poudres, telles que celles décrites précédemment. Les compositions herbicides solides, et en particulier les poudres mouillables, peuvent contenir des agents mouillants ou dispersants tels que ceux décrits précédemment, qui peuvent aussi quand ils sont solides, servir eux-mêmes de charges ou de diluants.

Les compositions liquides selon l'invention peuvent être des solutions aqueuses, organiques ou organo-aqueuses, des suspensions et des émulsions qui peuvent contenir un agent tensio-actif. Des diluants liquides convenables pour de telles compositions liquides comprennent: l'eau, des glycols, l'alcool tétrahydrofurfurylique, l'acétophénone, la cyclohexanone, l'hydrophorone, le toluène, le xylène, des huiles animales végétales ou minérales, des fractions naphthalénique ou aromatique légères du pétrole, ou des mélanges de ces différents diluants. Les agents tensio-actifs présents dans ces compositions liquides, peuvent être ioniques ou non ioniques, comme décrit précédemment et, quand ils sont liquides, ils peuvent eux-même servir de diluants.

Les poudres, les granulés dispersibles et les compositions liquides concentrées peuvent être diluées avec de l'eau ou avec des diluants convenables, tels que des huiles minérales ou végétales, particulièrement, dans le cas de liquides concentrés dans lesquels le diluant ou la charge est une huile, pour donner des compositions prêtes à l'emploi.

Quand on le souhaite, les compositions liquides de formule générale (Ia) peuvent être utilisées sous forme de concentrés auto-émulsionnables, contenant la matière active dissoute dans l'agent émulsifiant ou dans des solvants contenant l'agent émulsifiant, compatibles avec la matière active, la simple addition d'eau à ces compositions les rendant prêtes à l'emploi.

Les concentrés liquides dans lesquels le diluant ou la charge est une huile peuvent être utilisées sans autre dilution en utilisant des techniques de pulvérisation électrostatique.

Les compositions herbicides selon l'invention peuvent aussi contenir, si on le souhaite, des agents de formulation classiques tel que: agents d'adhésion, colloïdes protecteurs, épaississants, agents de pénétration, stabilisants, agents séquestrants, agents évitant la prise en masse, colorants et inhibiteurs de corrosion. Ces agents peuvent aussi servir de charges ou de diluants.

Sauf précision contraire, les pourcentages donnés ci-après le sont en poids.

Les compositions herbicides préférées selon l'invention sont les suivantes:

- des suspensions aqueuses concentrées contenant de 10 à 70% de un ou plus des composés de formule générale (Ia), de 2 à 10% d'agents tensioactifs, de 0,1 à 5% d'épaississants et de 15 à 87,9% d'eau;
- des poudres mouillables contenant de 10 à 90% de un ou plusieurs composés de formule générale (Ia), de 2 à 40% de carbonate de sodium et de 8 à 88% de diluants ou charges solides;

- des granulés dispersables dans l'eau, comprenant de 1 à 75%, et par exemple de 50 à 75%, de au moins un composé de formule générale (Ia), de 2 à 10% d'agents tensio-actifs et de 1 à 20%, par exemple de 5 à 15%, d'agents liants solubles dans l'eau;
- des suspensions émulsionnables liquides concentrées, contenant de 10 à 70% de au moins un composé de formule générale (Ia), de 5 à 15% d'agents tensio-actifs, de 0,1 à 5% d'agents épaississants et de 10 à 84,9% de solvants organiques;
- des granulés, contenant de 1 à 90%, et par exemple de 2 à 10% de au moins un composé de formule générale (Ia), de 0,5 à 7%, par exemple de 0,5 à 2% d'agents tensioactifs et de 3 à 98,5%, par exemple de 88 à 97,5% de supports granulés; et
- des concentrés émulsionnables contenant de 0,05 à 90%, et de préférence de 1 à 60% de au moins un composé de formule générale (I), de 0,01 à 10% et de préférence de 1 à 10% d'agents tensioactifs et de 9,99 à 99,94%, et de préférence de 39 à 98,99% de solvant organique.

Les compositions herbicides selon l'invention peuvent également contenir des composés de formule (Ia) en association avec, et de préférence dispersés de manière homogène dans, une ou plusieurs autres matières actives pesticides, et si nécessaire une ou plusieurs des charges et diluants, agents tensio-actifs et autres adjuvants classiques précédemment définis.

Des exemples d'autres matières actives pesticides susceptibles d'être associées avec les composés de l'invention comprennent notamment des herbicides susceptibles d'élargir leur spectre d'activité et par exemple:

alachlor [2-chloro-2,6'-diéthyl-N-(méthoxy-méthyl)-acétanilide], atrazine [2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine; bromoxynil [3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile]; chlortoluron [N'-(3-chloro-4-méthylphényl)-N,N-diméthylurée], cyanazine [2-chloro-4-(1-cyano-1-méthyléthylamino)-6-éthylamino-1,3,5-triazine], 2,4-D [Acide 2,4-dichlorophénoxy-acétique], dicamba [Acide 3,6-dichloro-2-méthoxybenzoïque], acétochlor; difenzoquat [Sels de 1,2-diméthyl-3,5-diphényl-pyrazolium]; flampropméthyl [méthyl N-2-(N-benzoyl-3-chloro-4-fluoroanilino)-propionate]; fluométuron [N'-(3-trifluoro-méthylphényl)-N,N-diméthylurée, ioxynil [4-hydroxy-3,5-diodobenzo-nitrile], isoproturon [N'-(4-isopropylphényl)-N,N-diméthylurée], des insecticides comme par exemple des pyréthroïdes synthétiques tels que la perméthrine ou la cyperméthrine et des fongicides comme par exemple des carbamates tels que le méthyl N-(1-butyl-carbamoyl-benzimidazol-2-yl) carbamate et des triazoles comme par exemple le 1-(4-chloro-phénoxy)-3,3-diméthyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-one.

Des composés biologiquement actifs qui peuvent être inclus dans, ou utilisés en même temps que les compositions herbicides de l'invention, par exemple ceux définis précédemment, peuvent, quand ils se présentent sous forme d'acides et, si on le souhaite, être utilisés sous forme de leurs dérivés habituels, par exemple leurs sels de métaux alcalins ou d'aminé ou leurs esters.

Une autre caractéristique de la présente invention concerne des produits manufacturés contenant au moins un dérivé de l'isoxazole de formule (Ia), ou de préférence, une composition herbicide telle que définie précédemment, et de préférence une composition herbicide concentrée à diluer avant emploi, contenant au moins un dérivé de l'isoxazole de formule (Ia), contenue dans un récipient approprié contenant, physiquement associé au dioxanne- récipient, les instructions d'emploi nécessaires à la mise en œuvre des dérivés de formule générale (Ia) ou des compositions herbicides les contenant, pour lutter contre les mauvaises herbes. Les récipients utilisés seront ceux dont l'emploi est classique pour le stockage de substances chimiques et de compositions herbicides solides ou liquides. Ce sera par exemple des bidons ou des fûts métalliques qui peuvent être intérieurement vernis, des matériaux en plastique, des bouteilles de verre ou de plastique et, quand le contenu du récipient est solide (par exemple des granulés), des boîtes en carton, en papier ou en plastique, ou des sacs.

Les récipients seront normalement de taille suffisante pour contenir une quantité suffisante du dérivé de formule générale (Ia) ou de la composition herbicide pour le traitement contre les mauvaises herbes d'au moins 4,047 m<sup>2</sup>, mais ne seront pas trop grands pour rester facilement manipulables. Les conditions d'emploi seront physiquement associées au récipient, par exemple par impression directe, ou par impression sur une étiquette collée sur le récipient. Les directives d'emploi indiqueront normalement que le contenu du récipient, éventuellement après dilution, doit être appliqué à des doses comprises entre 0,01 et 20 kg de matière active par hectare selon et pour les buts décrits précédemment.

Les exemples suivants illustrent des compositions herbicides selon l'invention.

Les noms suivants sont des marques déposées: Arylan; Synpéronic; Arkopon; Soprophon; Tixosil; Soprophor; Ethylan; Attagel; Rhodorsil.

Exemple C1

On prépare un concentré émulsionnable à partir de

5	Matière active (composé 1)	20% poids/vol.
	N-méthylpyrrolidone (NMP)	25% poids/vol.
	Dodécylbenzènesulfonate de calcium	70% poids/vol.
	(CaDDBS) (Arylan CA)	4% poids/vol.
10	Condensat d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène nonyl phénol (NPEOPO) (Synperonic NPE 1800)	6% poids/vol.
	Solvant aromatique (Solvesso)	QSP 100 vol.

15 en mélangeant la NMP, la matière active (Composé 1), le CADDBS, le NPEOPO et le solvant aromatique à 90% jusqu'à obtention d'une solution claire et en ajustant le volume par addition de solvant aromatique.

Des concentrés émulsionnables similaires peuvent être obtenus de la même manière en remplaçant le composé 1 par d'autres composés de formule générale (Ia), (Ib) ou (Ic).

20 Exemple C2

On prépare une poudre mouillable à partir des composés suivants:

	Matière active (composé 1)	50% poids/poids
25	Dodécylbenzènesulfonate de sodium (Arylan SX85)	3% poids/poids
	Oléyl taurate de méthyl sodium (Arkopon T)	5% poids/poids
	Polycarbonate de sodium (Sopropon T36)	1% poids/poids
	Dioxyde de silice ultrafin	3% poids/poids
30	Kaolin	38% poids/poids

en mélangeant tous les ingrédients ensemble et en les broyant dans un microniseur pendant 24 heures.

35 Des poudres mouillables similaires peuvent être préparées par un procédé semblable en remplaçant le composé 1 par d'autres composés de formule générale (Ia), (Ib) ou (Ic).

Exemple C3

On prépare une suspension concentrée à partir des composés suivants:

40	Matière active (composé 1)	50% poids/poids
	Antigel (Propylène glycol)	5% poids/vol.
	Phosphate de tristyrylphénol éthoxylé (Soprophor FL)	0,5% poids/vol.
	Nonyl phénol éthoxylé 9 moles (Ethylan BCP)	0,5% poids/vol.
45	Attaclay (Attagel)	1,5% poids/vol.
	Antimousse (Rhodorsil AF426R)	0,003% poids/vol.
	Eau	QSP 100 volumes

50 en mélangeant tous les ingrédients ensemble et en les broyant dans un moulin à billes.

Des poudres solubles similaires peuvent être préparées par un procédé semblable en remplaçant le composé 1 par d'autres composés de formule générale (Ia), (Ib) ou (Ic).

55

60

65

Exemple C4

Un granulé dispersable dans l'eau a été préparé à partir des produits suivants:

5	Matière active (composé 1)	50% poids/poids
	Dodécylbenzènesulfonate de sodium (Arylan SX85)	3% poids/poids
	Oléyl taurate de méthyl sodium (Arkopon T)	5% poids/poids
	Polycarbonate de sodium (Sopropon T36)	1% poids/poids
10	Liant (lignosulfonate de sodium)	8% poids/poids
	Kaolin	30% poids/poids
	Dioxyde de silice ultrafin (Tixosil 38)	3% poids/poids

- 15 En mélangeant ensemble les ingrédients ci-dessus, en broyant le mélange dans un microniseur et en les granulant par addition d'eau une unité de granulation convenable (par exemple un sécheur à lit fluide), et en les séchant. La matière active peut aussi être broyée seule ou mélangée avec tout ou partie des autres adjuvants.

- 20 Des granulés dispersables similaires peuvent être préparées par un procédé semblable en remplaçant le composé 1 par d'autres composés de formule générale (Ia).

Les composés selon l'invention ont été utilisés dans des applications herbicides selon les procédés suivants.

Méthode d'utilisation des composés herbicides: activité herbicide

25 a) Généralités

- 30 Des quantités convenables des composés utilisés pour traiter les plantes ont été dissoutes dans l'acétone pour donner des solutions équivalentes à des doses d'emploi allant jusqu'à 1000 g par hectare des composés à tester. Ces solutions ont été appliquées par un appareil classique de pulvérisation herbicide de laboratoire, apportant l'équivalent d'une quantité de 290 litres de liquide par hectare.

b) Contrôle des mauvaises herbes: Essais en pré-émergence

- 35 Les graines ont été semées sur la surface de pots en plastique de 70 mm<sup>2</sup> et de 75 mm de profondeur, remplis d'un sol non-stérile. Les quantités de graines par pot sont les suivantes:

Variété	Nombre moyen de graines par pot
<u>1) Dicotylédones</u>	
40 Abutilon theophrasti	10
Amaranthus retroflexus	20
Galium aparine	10
45 Ipomea purpurea	10
Sinapis arvensis	15
Xanthum strumarium	2
50 <u>2) Graminées</u>	
Alopecurus myosuroides	15
55 Avena fatua	10
Echinochloa crus-galli	15
Setaria viridis	20
60 <u>3) Cypéracées</u>	
Cyperus esculentus	3

65

Cultures

	Variété	Nombre moyen de graines par pot
5	<u>1) Dicotylédones</u>	
	Coton	3
	Soja	3
10	<u>2) Graminées</u>	
	Maïs	2
	Riz	6
15	Blé	6

Les composés de l'invention ont été appliqués sur la surface du sol contenant les graines, comme expliqué sous a): Chaque traitement ne comporte qu'un seul pot de chaque espèce, avec un témoin non traité et un témoin traité à l'acétone seule.

Après traitement, les pots sont conservés en serre, ou ils sont maintenus humides par capillarité et arrosés. L'estimation visuelle des dommages causés aux plantes est faite entre 20 et 24 jours après le traitement; les résultats sont exprimés en pourcentage de réduction de croissance, ou en dommage causé à la culture ou aux mauvaises herbes, par référence au témoin non traité.

25 c) Contrôle des mauvaises herbes: Essais en post-émergence

Les différentes espèces d'herbes et de cultures ont été semées directement dans des pots en plastique de 70 mm<sup>2</sup> et de 75 mm de profondeur, remplis d'un terreau de rempotage John Innes, à l'exception de *Amaranthus* qui a été repiquée au stade jeune plantule et transférée dans les pots une semaine avant la pulvérisation. Les plantes sont alors maintenues en croissance en serre jusqu'à ce qu'elles soient prêtes à recevoir la pulvérisation par les composés utilisés pour traiter les plantes.

Le nombre de plantes par pot est le suivant:

	Variété	nombre de plantes/pot	Stade
35	<i>Abutilon theophrasti</i>	3	1-2 feuilles
	<i>Amaranthus retroflexus</i>	4	1-2 feuilles
40	<i>Galium aparine</i>	3	1 <sup>er</sup> verticille
	<i>Ipomea purpurea</i>	3	1-2 feuilles
	<i>Sinapis arvensis</i>	4	2 feuilles
45	<i>Xanthium strumarium</i>	1	2-3 feuilles
	<u>2) Graminées</u>		
	<i>Alopecurus myosuroides</i>	8-12	1-2 feuilles
50	<i>Avena fatua</i>	15	1-2 feuilles
	<i>Echinochloa crus-galli</i>	4	2-3 feuilles
	<i>Setaria viridis</i>	15-25	1-2 feuilles
55	<u>3) Cypéracées</u>		
	<i>Cyperus esculentus</i>	3	3 feuilles

60

65

Cultures

	Variété	nombre de plantes/pot	Stade
5	1) Dicotylédones		
	Coton	2	1 feuille
	Soja	3	3 feuilles
10	2) Graminées		
	Maïs	2	2-3 feuilles
	Riz	4	2-3 feuilles
15	Blé	5	2-3 feuilles

20 Les composés de l'invention sont appliqués sur les plantes comme expliqué sous a): Chaque traitement ne comporte qu'un seul pot de chaque espèce, avec un témoin non traité et un témoin traité à l'acétone seule.

Après traitement, les pots sont conservés en serre, ou ils sont maintenus humides par capillarité et arrosés une fois après 24 heures puis l'humidité est contrôlée par sub-irrigation. L'estimation visuelle des dommages causés aux plantes est faite entre 20 et 24 jours après le traitement; les résultats sont exprimés en pourcentage de réduction de croissance, ou en dommage causé à la culture ou aux mauvaises herbes, par référence au témoin non traité.

25 Le nombre de plantes par pot est le suivant:

	Variété	nombre de plantes/pot	Stade
30	1) Dicotylédones		
	Abutilon theophrasti	3	1-2 feuilles
	Amaranthus retroflexus	4	1-2 feuilles
	Galium aparine	3	1 <sup>er</sup> verticille
35	Ipomea purpurea	3	1-2 feuilles
	Sinapis arvensis	4	2 feuilles
	Xanthium strumarium	1	2-3 feuilles
40	2) Graminées		
	Alopecurus myosuroides	8-12	1-2 feuilles
45	Avena fatua	12-18	1-2 feuilles
	Echinochloa crus-galli	4	2-3 feuilles
	Setaria viridis	15-25	1-2 feuilles
50	3) Cypéracées		
	Cyperus esculentus	3	3 feuilles

55

60

65

Cultures

	Variété	nombre de plantes/pot	Stade
5	1) Dicotylédones		
	Coton	2	1 feuille
	Soja	3	2 feuilles
10	2) Graminées		
	Maïs	2	2-3 feuilles
	Riz	4	2-3 feuilles
15	Blé	5	2-3 feuilles

Les composés de l'invention sont appliqués sur les plantes comme expliqué sous a): Chaque traitement ne comporte qu'un seul pot de chaque espèce, avec un témoin non traité et un témoin traité à l'acétone seule.

Après traitement, les pots sont conservés en serre, ou ils sont maintenus humides par capillarité et arrosés une fois après 24 heures puis l'humidité est contrôlée par sub-irrigation. L'estimation visuelle des dommages causés aux plantes est faite entre 20 et 24 jours après le traitement; les résultats sont exprimés en pourcentage de réduction de croissance, ou en dommage causé à la culture ou aux mauvaises herbes, par référence au témoin non traité.

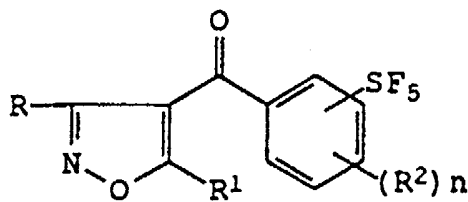
Appliqués en post-émergence, à une dose de 1000 g par hectare ou moins, les composés 1 à 7 et 110-115 donnent une réduction de croissance d'au moins 90% de une ou plusieurs des mauvaises herbes sur lesquelles ils ont été testés.

Appliqués en pré-émergence, à une dose de 1000 g par hectare, les composés 1 à 7 et 110-115 donnent une réduction de croissance d'au moins 90% de une ou plusieurs des mauvaises herbes sur lesquelles ils ont été testés.

Aux doses d'application toxiques pour les adventices, ces composés ont été sélectifs sur au moins une des cultures sur lesquelles ils ont été testés.

**Revendications**

1. Un composé de formule générale (Ia):



(Ia)

dans laquelle:

R représente l'hydrogène ou un radical  $-CO_2R^3$ ;

R<sup>1</sup> représente:

un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes; ou  
un radical cycloalkyle, contenant de 3 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux R<sup>4</sup> ou les halogènes;

R<sup>2</sup> représente:

un halogène;



- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux -OR<sup>5</sup>;
- un radical cycloalkyle, contenant de 3 à 6 atomes de carbone; ou un radical choisi parmi les radicaux suivants: nitro, cyano, -CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>; -S(O)<sub>p</sub>R<sup>7</sup>, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OR<sup>5</sup>, -COR<sup>5</sup>, -N(R<sup>8</sup>)SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>, OR<sup>7</sup>, -OH, OSO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>, -(CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>)<sub>l</sub>SO<sub>q</sub>R<sup>7a</sup>, -CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, -N(R<sup>8</sup>)-C(Z)=Y, -(CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>)NR<sup>8</sup>R<sup>11</sup> et R<sup>4</sup>;
- 5 n représente 0 ou un nombre entier pouvant prendre toutes les valeurs de 1 à 3; si n est supérieur à 1, les radicaux R<sup>2</sup> peuvent être identiques ou différents;
- m représente 1, 2 ou 3;
- p représente 0, 1 ou 2;
- 10 q représente 0, 1 ou 2;
- t représente un nombre entier pouvant prendre toutes les valeurs de 1 à 4;
- R<sup>3</sup> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux suivants: halogènes, -OR<sup>5</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -S(O)<sub>p</sub>R<sup>7</sup>, phényle ou cyano; ou un radical phényle éventuellement substitué par un ou
- 15 plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux suivants: halogène, -OR<sup>5</sup> et R<sup>4</sup>;
- R<sup>4</sup> représente un radical alkyle, alkényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;
- R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou un radical R<sup>4</sup>;
- R<sup>7</sup> et R<sup>7a</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, R<sup>4</sup> ou un radical cycloalkyle contenant de 3 à
- 20 6 atomes de carbone; ou un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>[phényle éventuellement substitué par de 1 à 5 radicaux R<sup>12</sup> qui peuvent être identiques ou différents];
- w représente 0 ou 1;
- R<sup>8</sup> représente:  
l'hydrogène;
- 25 un radical alkyle, alkényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 10 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;
- un radical cycloalkyle, contenant de 3 à 6 atomes de carbone;
- un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>[phényle éventuellement substitué par de 1 à 5 radicaux R<sup>12</sup> qui peuvent être identiques ou différents]; ou
- un radical -OR<sup>13</sup>;
- 30 R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;
- R<sup>11</sup> représente -S(O)<sub>q</sub>R<sup>7</sup> ou -C(Z)=Y;
- R<sup>12</sup> représente:
- 35 un atome d'halogène;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;
- ou un radical choisi parmi les radicaux suivants: nitro, cyano, -S(O)<sub>p</sub>R<sup>3</sup>, et OR<sup>5</sup>;
- Y représente l'oxygène ou le soufre;
- 40 Z représente R<sup>4</sup>, -NR<sup>8</sup>R<sup>13</sup>, -NR<sup>8</sup>-NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, -SR<sup>7</sup> ou -OR<sup>7</sup>;
- R<sup>13</sup> et R<sup>14</sup>, indépendamment l'un de l'autre, représentent R<sup>8</sup>;
- ou les sels et complexes métalliques de ces composés acceptables pour des usages agricoles.
2. Un composé selon la revendication 1, dans laquelle la position 2- du noyau phényle est substituée.
- 45 3. Un composé selon la revendication 1 ou 2, dans lesquelles les positions 5- et 6- du noyau phényle ne sont pas substituées.
4. Un composé selon l'une des revendications précédentes dans lesquelles R<sup>1</sup> représente:  
un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes; ou
- 50 un radical cyclopropyle ou 1-méthylcyclopropyle, et de préférence un radical cyclopropyle.
5. Un composé selon l'une des revendications précédentes dans lesquelles R<sup>2</sup> représente:  
un halogène;
- un radical alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;
- 55 un radical choisi parmi les radicaux suivants: nitro, cyano, S(O)<sub>p</sub>R<sup>7</sup>, -OR<sup>7</sup>, -CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>SO<sub>q</sub>R<sup>7</sup>.
6. Un composé selon l'une des revendications précédentes dans lesquelles n représente 0, 1 ou 2.
7. Un composé selon l'une des revendications précédentes dans lesquelles R<sup>3</sup> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes.
- 60 8. Un composé selon la revendication 1, répondant à la formule générale (Ia) et possédant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes:  
R représente l'hydrogène ou un radical -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>;
- R<sup>1</sup> représente un radical cyclopropyle ou 1-méthyl cyclopropyle;
- R<sup>2</sup> représente:
- 65 un halogène;

un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

un radical  $-S(O)_pR^7$ ;

un radical  $-CH_2S(O)_qR^{7a}$ ;

5 n représente 0, 1 ou 2;

$R^3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone;

$R^7$  représente un radical méthyle ou éthyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes;

10  $R^{7a}$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone et qui est éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, ou un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou  $-S(O)_pR^7$ .

9. Un composé selon la revendication 1 répondant à la formule générale (Ia) dans laquelle:

R représente l'hydrogène ou un radical  $-CO_2R^3$ ;

$R^1$  représente un radical cyclopropyle;

15  $R^2$  représente:

un halogène;

un radical méthyle éventuellement substitué par de 1 à 3 atomes d'halogènes (de préférence le fluor);

un radical nitro ou  $-S(O)_pCH_3$ ;

n représente 0, 1 ou 2; et

20  $R^3$  représente un radical méthyle ou éthyle.

10. Un composé selon la revendication 1 de formule générale (Ia) dans laquelle:

R représente l'hydrogène;

$R^1$  représente un radical cyclopropyle;

$R^2$  représente:

25 un radical méthyle éventuellement substitué par de 1 à 3 atomes d'halogènes (de préférence le fluor);

un radical nitro ou  $S(O)_pCH_3$ ;

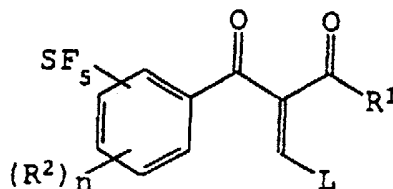
n représente 0, 1 ou 2.

11. Une composition herbicide contenant un ou plusieurs composés de formule générale (Ia) tels que définis dans la revendication 1, ou un sel ou un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles, en association avec des diluants, charges et/ou agents tensio-actifs compatibles avec des utilisations agricoles.

12. Un procédé de contrôle de la croissance des adventices en un lieu, qui consiste à appliquer sur le dit lieu une quantité herbicide efficace de au moins un composé de formule générale (Ia), tel que défini dans l'une des revendications 1 à 10, un sel ou un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles, ou une composition telle que définie dans la revendication 11.

13. Un procédé de préparation d'un composé de formule générale (Ia), le dit procédé comprenant:

– l'action d'un composé de formule générale (II)



(II)

dans laquelle L représente un groupe partant, et  $R^1$ ,  $R^2$  et n ont la définition donnée dans la revendication 1,

55 sur l'hydroxylamine ou sur un sel d'hydroxylamine;

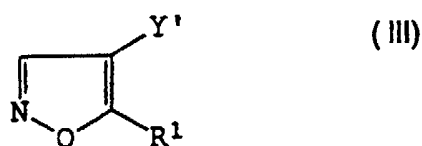
– et si l'un des radicaux selon la définition de la formule (Ia) représente un radical  $-S(O)_pR^7$ ,  $-S(O)_pR^3$  ou  $(CR^9R^{10})_iSO_qR^{7a}$  et p ou q représentent 1 ou 2,

l'oxydation de l'atome de soufre du composé correspondant de formule générale (Ia), dans lesquelles p ou q représentent 0 ou 1;

60 – éventuellement suivies de la conversion du composé de formule générale (Ia) ainsi obtenu en un sel, ou en un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles.

14. Un procédé de préparation d'un composé de formule générale (Ia) dans laquelle R représente l'hydrogène et  $R^1$ ,  $R^2$  et n ont la définition donnée dans la revendication 1, comprenant:

– l'action d'un composé de formule générale (III)



5

10 dans laquelle R<sup>1</sup> a la définition donnée dans la revendication 1, et Y' représente un radical carboxy, ou un dérivé réactif de ces composés ou un radical cyano, sur un réactif organométallique approprié;

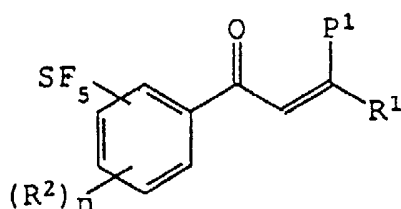
– et si l'un des radicaux selon la définition de la formule (Ia) représente un radical -S(O)<sub>p</sub>R<sup>7</sup>, -S(O)<sub>p</sub>R<sup>3</sup> ou (CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>)<sub>i</sub>SO<sub>q</sub>R<sup>7a</sup> et p ou q représentent 1 ou 2, l'oxydation de l'atome de soufre du composé correspondant de formule générale (Ia), dans lesquelles p

15 ou q représentent 0 ou 1;

– éventuellement suivies de la conversion du composé de formule générale (Ia) ainsi obtenu en un sel, ou en un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles.

15 15. Un procédé de préparation d'un composé de formule générale (Ia) dans laquelle R représente -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, et R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et n ont la définition donnée dans la revendication 1,

20 – comprenant l'action d'un composé de formule générale (IV):



25

30

( IV )

35

dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et n ont la définition donnée ci-dessus, et P<sup>1</sup> représente un groupe partant, sur un composé de formule générale R<sup>3</sup>C<sub>2</sub>CC(Z<sup>1</sup>)=NOH, dans laquelle R<sup>3</sup> a la définition donnée dans la revendication 1, et Z<sup>1</sup> représente un atome d'halogène;

– et si l'un des radicaux selon la définition de la formule (Ia) représente un radical -S(O)<sub>p</sub>R<sup>7</sup>, -S(O)<sub>p</sub>R<sup>3</sup> ou (CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>)<sub>i</sub>SO<sub>q</sub>R<sup>7a</sup> et p ou q représentent 1 ou 2, l'oxydation de l'atome de soufre du composé correspondant de formule générale (Ia), dans lesquelles p

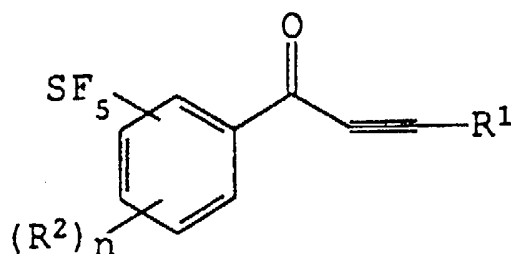
40 ou q représentent 0 ou 1;

– éventuellement suivies de la conversion du composé de formule générale (Ia) ainsi obtenu en un sel, ou en un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles.

45 16. Un procédé selon la revendication 15 dans laquelle le groupe partant est un radical N,N-dialkyl-amino.

17. Un procédé de préparation d'un composé de formule générale (Ia) dans laquelle R représente -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, et R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et n ont la définition donnée dans la revendication 1, comprenant:

– l'action d'un composé de formule générale (V):



50

55

60

( V )

65

dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$  et  $n$  ont la définition donnée dans la revendication 1,  
sur un composé de formule générale  $R^3O_2CC(Z^1)=NOH$ , dans laquelle  $Z^1$  représente un atome  
d'halogène, et  $R^3$  a la définition donnée dans la revendication 1;

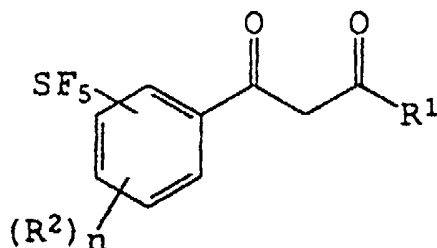
– et si l'un des radicaux selon la définition de la formule (Ia) représente un radical  $-S(O)_pR^7$ ,  $-S(O)_pR^3$   
ou  $(CR^9R^{10})_iSO_qR^{7a}$  et  $p$  ou  $q$  représentent 1 ou 2,

l'oxydation de l'atome de soufre du composé correspondant de formule générale (Ia), dans lesquelles  $p$   
ou  $q$  représentent 0 ou 1;

– éventuellement suivies de la conversion du composé de formule générale (Ia) ainsi obtenu en un sel,  
ou en un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles.

18. Un procédé de préparation d'un composé de formule générale (Ia) dans laquelle  $R$  représente  
 $-CO_2R^3$ , et  $R^1$ ,  $R^2$  et  $n$  ont la définition donnée dans la revendication 1, comprenant:

– l'action d'un sel d'un composé de formule générale (VI):



(VI)

dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$  et  $n$  ont la définition donnée dans la revendication 1,

sur un composé de formule générale  $R^3O_2CC(Z^1)=NOH$ , dans laquelle  $Z^1$  représente un atome  
d'halogène, et  $R^3$  a la définition donnée dans la revendication 1,

– et si l'un des radicaux selon la définition de la formule (Ia) représente un radical  $-S(O)_pR^7$ ,  $-S(O)_pR^3$   
ou  $(CR^9R^{10})_iSO_qR^{7a}$  et  $p$  ou  $q$  représentent 1 ou 2,

l'oxydation de l'atome de soufre du composé correspondant de formule générale (Ia), dans lesquelles  $p$   
ou  $q$  représentent 0 ou 1;

– éventuellement suivies de la conversion du composé de formule générale (Ia) ainsi obtenu en un sel,  
ou en un complexe métallique de ces composés acceptable pour des usages agricoles.