

PF



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 884.786

Classif. Internat.: COY/C/A 01N

Mis en lecture le: 16-02-1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 14 août 1980 à 15 h.10

au Service de la Propriété Industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : MONTEDISON SPA,*
31, Foro Buonaparte, Milan (Italie)
repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Nouveaux N-acyl-S-haloalkyles ou S-halovinyl-thiolcarbamates, préparation de ces composés ainsi que leur emploi en tant que fongicides

(Inv.: O.Palla, R. Galli, F.Gozzo, S. Lorusso)

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées en Italie le 16 août 1979, n° 25144 A/79 et le 9 octobre 1979 n° 26341 A/79.

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 16 février 1981.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

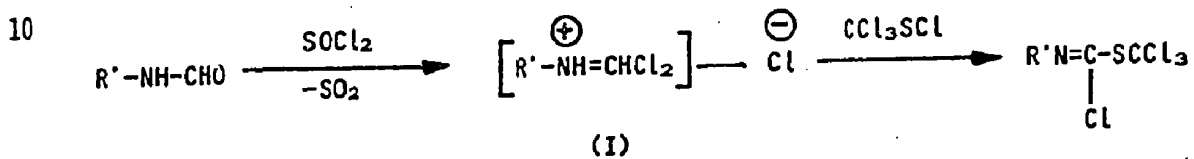
Le Directeur

L. SALPETEUR



La présente invention a pour objet de nouveaux composés consistant en N-acyl-S-haloalkyl- ou S-halovinyl-thiolcarbamates. L'invention se rapporte également à la préparation de ces composés ainsi qu'à leur emploi en tant que fongicides pour lutter contre les infestations de plantes utiles dues à des champignons (fungis).

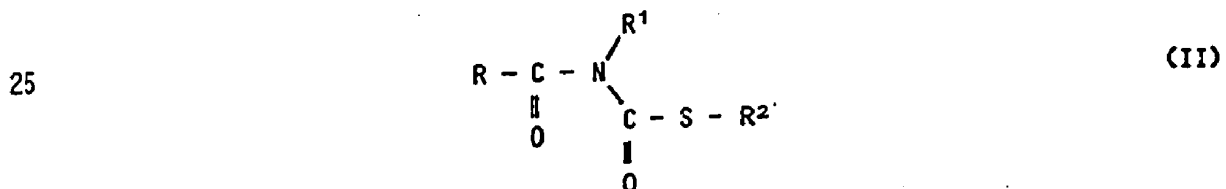
Parmi les produits chimiques, les chlorures de trichlorométhylthioimidoyl aisément obtenus par exemple par le procédé décrit par E. Kuhle dans "Angew. Chemie (Intern. Ed. 1 No. 12 - 1962, page 647) à partir d'un formamide substitué par un atome d'azote selon la réaction:



sont bien connus.

15 Parmi les thiolcarbamates fongicides, seuls les alkyl-m-alkyl-oxyphényl-thiolcarbamates ont été décrits. Il est indiqué qu'ils peuvent être utilisés pour lutter contre le fungi de type Pythium qui attaque et provoque la moisissure des racines de nombreuses plantes ayant un intérêt agricole certain, et notamment des légumes (cf. le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 056 594 d'American Company P.P.G.).

20 La Demanderesse a constaté — et ceci forme l'objet de la présente invention — que de nouveaux N-acyl-S-haloalkyl- ou S-halovinyl-thiolcarbamates présentant la formule générale:



dans laquelle:

R est un radical phényle éventuellement substitué par des atomes d'halogène, un radical benzyle, un radical alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone éventuellement substitué par des atomes d'halogène;

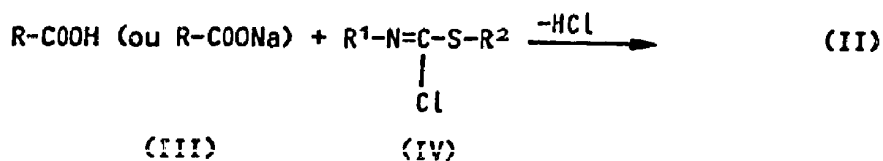
R¹ est un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, phényle éventuellement substitué par un radical alkyle comprenant 1 à 3 atomes de carbone;

R² = -CCl₃; -CCl₂-CCl₂X; -CCl=CClX; -CCl₂Y

5 où X = H, Cl; Y = H, F.

Les composés de formule générale (II) sont pourvus d'une activité fongicide élevée et d'un large spectre d'action.

Le procédé de préparation de ces composés, qui forme un autre objet de la présente invention, consiste à faire réagir un acide carboxylique (III) ou son sel de sodium avec un chlorure d'imidoyle (IV):



15

(R, R¹ et R² ayant les significations précitées).

La réaction peut être effectuée dans un solvant inerte, de préférence un hydrocarbure aromatique (par exemple le benzène) ou dans un système diphasique, conformément aux techniques connues sous le nom de "transfert de phase".

20 Plus particulièrement, lorsque R¹ est un groupe ayant une nature alkylque, la réaction est de préférence effectuée en phase homogène en présence d'une amine tertiaire, à la température d'ébullition du solvant. De même, lorsque R¹ est un groupe de nature aromatique, la réaction est effectuée de préférence selon la méthode de transfert de phase, en présence d'acide carboxylique
 25 utilisé sous la forme d'un sel alcalin et en utilisant en tant que mélange de solvant de l'eau et un hydrocarbure aromatique en présence de petites quantités d'un sel d'ammonium quaternaire.

Les chlorures d'imidoyle de formule (IV) sont en général des composés connus et ils sont susceptibles d'être préparés selon les méthodes décrites
 30 par E. Kuhle [Angew. Chemie, Internat. Ed. 1/12, 647 (1962)].

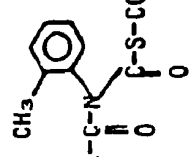
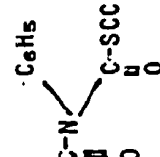
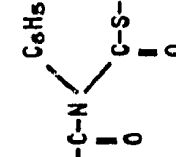
Les composés Nos. 1, 3, 8 et 9, respectivement décrits dans les Exemples 1, 2, 3 et 4, et les composés Nos. 2, 4, 5, 6 et 7, qui sont décrits dans le Tableau I, ci-après, sont préparés de cette façon.

Certains N-acétyl-trichlorométhylthiolcarbamates tombant sous le coup de la formule générale ~~II~~ II
et leurs propriétés physiques et chimiques. X

TABLEAU I

No.	Structure	Point de fusion	Analyse Élémentaire											
			S		Cl		C		H		N			
			trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé		
2		liquide	8,98	9,04	28,43	30,00								
4		liquide	7,25	8,25	26,90	27,40	38,35	49,50	3,38	3,11	3,31	3,60		

TABLEAU I (suite)

No.	Structure	Point de Fusion (°C)	Analyse Élémentaire											
			S		Cl		C		H		N			
			trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé		
5	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C(=O)SCCl3</chem> 	96-97	7,50	7,58	31,90	33,53								
6	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N(C)C(=O)SCCl3</chem> 	127-130			39,0	40,87								
7	<chem>CC1=CC=C(C=C1)CC(=O)N(C)C(=O)SCCl3</chem> 	104-106	8,44	8,25	25,22	27,38								

./.

TABLEAU II

Activité préventive vis-à-vis du mildiou de la vigne (*Peronospora*)
par application sur les feuilles.

Composé No.	R	R ¹	R ²	Dose %	Jours depuis le début de l'application et de l'infestation	
					1	7
1	C ₆ H ₅	CH ₃	SCCl ₃	0,05 0,12	100 100	100 100
2	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	SCCl ₃	0,5 0,12	100 100	82 40
3	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	SCCl ₃	0,5 0,12	100 100	100 100
4	C ₆ H ₅	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	SCCl ₃	0,5 0,12	100 100	100 80
5	4-Cl-C ₆ H ₄	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	SCCl ₃	0,5 0,12	100 60	- -
6	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	SCCl ₃	0,5 0,12	100 100	100 100
8	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CCl ₂ F	0,5 0,12	100 100	100 100
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CHCl ₃	0,5 0,12	100 100	100 100

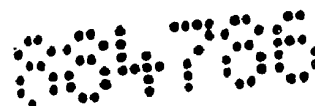


TABLEAU III

Activité préventive vis-à-vis du *Botrytis a.* (mildiou gris)
par application sur des feuilles de plants de vigne.

Composé no.	Dose %	Jours passés depuis l'application de l'infestation	
		1	7
1	0,5	100	100
	0,37	100	100
	0,18	100	100
2	0,5	100	90
	0,18	70	44
3	0,5	100	100
	0,37	100	100
	0,18	100	96
4	0,5	100	84
	0,18	100	78
5	0,5	100	78
	0,18	100	64
6	0,5	100	100
	0,37	100	100
	0,18	100	80

TABLEAU IV

Activité préventive vis-à-vis de la rouille du pois-
par application sur des feuilles de plants. (Uromyces
appendiculatus)

Composé No.	Dose %	Jours passés depuis l'application de l'infestation	
		1	6
1	1 0,5	100	100
		100	100
2	1 0,5	100	100
		99	66
4	1 0,5	100	100
		95	95
8	1 0,5	100	100
		100	100
9	1 0,5	100	100
		100	100

TABLEAU V

Activité préventive vis-à-vis de *Botrytis cinerea* (mildiou gris)
par application sur des feuilles de plants de tomates.

Composé No.	Dose %	Activité préventive	
		Après 1 jour ⁽¹⁾	Après 7 jours ⁽¹⁾
8 (voir Ex. 4)	0,5	100	100
	0,37	100	100
	0,18	100	100
9 (voir Ex. 5)	0,5	84	
	0,18	70	

⁽¹⁾ Jours passés depuis l'application de l'infestation.



Les composés de formule générale (II) sont pourvus d'une activité fongicide intense, qui est particulièrement efficace pour la prévention des infestations dues au *Peronospora* (*Plasmopora viticola*), au mildiou gris (*Botrytis cinérea*), à la rouille du pois (*Uromyces appendiculatus*), etc.

5 En fait, ces composés sont susceptibles d'empêcher que se produisent de telles infestations.

L'activité de ces composés est similaire à celle des composés largement utilisés dans le commerce et appartenant à des classes différentes de celles des composés de formule (I).

10 Les activités exercées par un nombre de composés selon la présente invention pour empêcher des infestations dues au *Peronospora*, au mildiou gris et à la rouille du pois, déterminées par les méthodes décrites dans l'Exemple 5, sont consignées dans les Tableaux II, III, IV et V, ci-avant. †

Les composés de la présente invention peuvent être mis sous la forme de compositions conformément aux méthodes connues et, notamment, sous la forme de poudres, poudres humidifiables, suspensions, émulsifiants, solutions dans des solvants, le cas échéant des agents tensioactifs pouvant être utilisés.

15

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et des exemples donnés à titre illustratif mais non-limitatif.

20

EXEMPLE 1

• Préparation du Composé No. 1: $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}-\text{SCCl}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix})$

25

Un mélange de 3,6g d'acide benzoïque et de 6,7g de méthyl-imino-chloro-S-trichlorométhyl-thioformate ($\text{CH}_3-\text{N}=\text{C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{SCCl}_3 \end{matrix})$ dans 50 ml de benzène sont ajoutés, à température ambiante, à 4,8 ml de triéthylamine dans 20 ml de benzène.

30

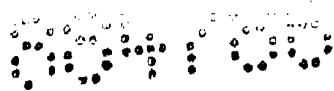
Le mélange réactionnel est porté à la température du reflux durant 3 heures. Le chlorhydrate de triéthylamine est alors séparé, et la phase organique est amenée à passer dans une couche de silica gel de 4 cm d'épaisseur.

Après évaporation du solvant, on obtient 10g d'un produit brut qui, après traitement dans 20 ml de n-hexane, donne lieu à la formation d'un précipité de 2,5g d'un solide jaune.

35

Ce solide est cristallisé dans 15 ml d'éthanol à 95%.

On obtient ainsi 1,5g du composé No. 1, qui se présente sous forme d'un solide cristallin blanc, avec un point de fusion de l'ordre de 126 à 127°C.



A l'analyse élémentaire, on constate que le composé obtenu conduit aux teneurs suivantes (%):

	S	Cl
~ teneurs calculées ...	10,31	34,2
5 ~ teneurs trouvées ...	9,98	32,42

Le produit ainsi formé présente aux analyses I.R. et R.M.N les propriétés physiques suivantes:

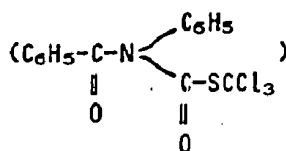
~analyse I.R. : 1695 cm^{-1} ($\delta\text{C} = 0$)
10 1650 cm^{-1} ($\delta\text{C} = 0$)

d'autres bandes à: 1210 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 795 cm^{-1} .

~analyse R.M.N.: 3,34 ppm (S, 3H)
15 7,56 ppm (S, 5H).

EXEMPLE 2

• Préparation du Composé No. 3



20

29g de phénylimino-S-trichlorométhyl-thioformate ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{SCCl}_3 \end{array}$),

dissous dans 100 ml de benzène, 29g de benzoate de sodium, dissous dans 40 ml de H_2O , 3,6g de bromure de N-acétyl-N,N,N-triméthylammonium, sont introduit dans un ballon de 500 ml pourvu d'un agitateur mécanique.

On chauffe l'ensemble au reflux durant 3 heures, sous agitation intense,
25 puis on refroidit et, après addition de 50 ml de diéthyl éther, on obtient deux phases que l'on sépare.

La phase organique est séchée et évaporée. On obtient ainsi un résidu semi-solide (36,2g) que l'on dissout dans 20 ml d'éther diéthylique et 20 ml de n-hexane: dans ce mélange 20g de produit brut sont séparés par précipitation.

30 Par cristallisation de ce produit dans 70 ml d'éthanol à 95%, on obtient 16g du Composé No. 3, présentant un point de fusion de l'ordre de 102 à 103°C.

A l'analyse élémentaire, on constate que le composé obtenu conduit aux teneurs suivantes (%):

	S	Cl
35 ~ teneurs calculées ...	8,56	28,4
~ teneurs trouvées ...	8,47	29,96

Le produit ainsi formé présente aux analyses I.R. et R.M.N. les propriétés physiques suivantes:

~ analyse I.R. : 1680 cm⁻¹ (δC = O)

1660 cm⁻¹ (δC = O)

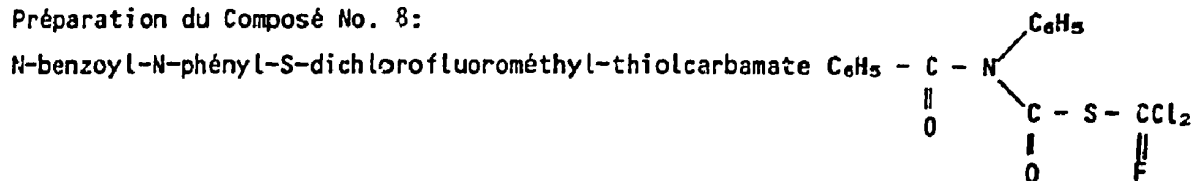
d'autres bandes à: 1230 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹, 790 cm⁻¹.

~ analyse R.M.N.: 7,35 ppm (m = multiplet).

5

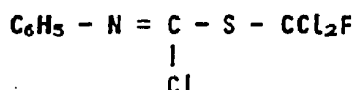
EXEMPLE 3

• Préparation du Composé No. 8:



10

- 2,7g de chlorure de N-phényl-S-dichlorofluorométhyl-thioimidoyle



15

[préparés selon la méthode décrite dans "Angew. Chemie Int. Ed." 1/12, 647 (1962)],

- 20 ml de toluène,

- 4,5g de benzoate de sodium,

- 0,3g de bromure de cétyle-triméthylammonium,

20

- 10 ml d'eau,

sont introduits dans un ballon de 100 ml, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur à reflux.

Le mélange réactionnel est chauffé sous agitation intense à 70-75°C, durant 2 heures. Après refroidissement, 20 ml de diéthyl éther et 20 ml d'eau sont ajoutés.

25

La phase organique est séparée, rendue anhydre par Na₂SO₄ anhydre, et le solvant est alors évaporé sous pression réduite.

On obtient ainsi 3,1g d'une huile à laquelle 5 ml de n-hexane sont ajoutés.

La solution est refroidie à -10°C. On obtient de la sorte un solide que l'on recristallise dans 95% d'éthanol (point de fusion = 84,5 - 85,5°C).

30

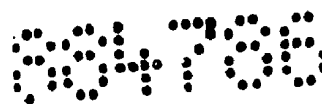
A l'analyse élémentaire, on constate que le composé conduit aux teneurs suivantes (%):

	F	Cl	S
~ teneurs calculées ...	5,31	19,81	8,95
35 ~ teneurs trouvées ...	5,07	19,56	8,83

Le produit ainsi formé présente à l'analyse I.R. les propriétés physiques suivantes:

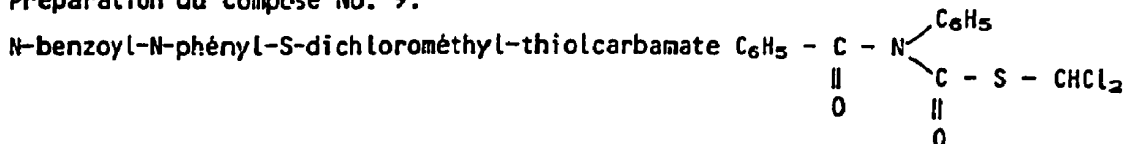
~ analyse I.R. : en accord avec la structure prévue;

bandes significatives à 1680 et 1645 cm⁻¹.



EXEMPLE 4

- Préparation du Composé No. 9:



5

A partir de benzoate de sodium et de chlorure de N-phényl-S-dichlorométhyl-thioimidoyle et en opérant selon la méthode décrite dans l'Exemple 3, le composé précité est préparé, lequel présente les caractéristiques suivantes: point de fusion de l'ordre de 110 à 111°C (cristallisé dans l'éthanol à 95%).

10 A l'analyse élémentaire, on constate qu'il conduit aux teneurs suivantes (%):

	Ci	S
~ teneurs calculées ...	20,85	9,43
~ teneurs trouvées ...	20,72	9,93

15 Le produit ainsi formé présente aux analyses I.R. et R.M.N. les propriétés physiques suivantes:

~ analyse I.R. : en accord avec la structure prévue;
bandes significatives à 1660 et 1685 cm^{-1} .

~ analyse R.M.N.: (CDCl₃, TMS)

20

(ppm) 7,03 (s, 1H)

8,35 (m, 10H)

(s = singulet, m = multiplet).

EXEMPLE 5

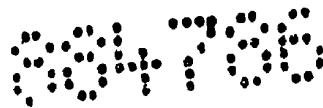
~ Procédé de détermination de l'activité fongicide ~

25 a) Activité préventive sur le mildiou de la vigne [*Plasmopora viticola* (B. et al.) Berl. et de Toni] —

Des feuilles de plants de vigne cv. Dolcetto, ayant poussé en pots dans une enceinte conditionnée à 25°C et 60% d'humidité relative, sont traitées par pulvérisation des deux faces à l'aide d'une solution hydroacétonique à 30 20% d'acétone (vol./vol.) du produit testé.

Après 1 jour, la moitié des plantes testées sont infestées artificiellement par une suspension aqueuse de *Plasmopora viticola* conidia (200 000 conidia/cm²).

Après 24 jours de conservation dans cette chambre saturée d'humidité 35 à 21°C, les plantes sont transférées dans une enceinte ayant une humidité relative de 70% et une température de 21°C, pour une période d'incubation de 7 jours.



L'autre moitié des plantes est infestée artificiellement, après 7 jours, par inoculation sur la face inférieure des feuilles de la même façon que celle qui a été décrite ci-dessus.

5 Le taux d'infestation est évalué visuellement (à la vue), à l'achèvement de la période d'incubation, sur la base d'une échelle de valeurs comprise entre 100 (plantes saines) et 0 (plantes complètement infestées).

b) Activité préventive vis-à-vis du *Botrytis cinerea* sur les plants de tomates —

10 L'activité est déterminée sur des plants de tomates de cv. Marmande, vieilles de 40 jours, ayant poussé dans des pots en enceinte conditionnée, à 25°C et sous une humidité relative à 60%.

15 Les deux faces des feuilles des plantes utilisées sont pulvérisées à l'aide d'une solution hydroacétonique à 20% d'acétone (vol./vol.) des produits testés. Une moitié du produit testé est infestée artificiellement, après 1 jour, par inoculation sur les deux faces de chaque feuille, d'une suspension d'un

20 bouillon de carotte de *Botrytis cinerea* (1 000 000 de spores/cm³). Après 24 jours de conservation dans cette enceinte saturée à 26°C d'humidité, les plantes sont transférées dans une enceinte ayant une humidité relative de

70%, à 26°C, pour une période d'incubation de 6 jours. L'autre moitié des plantes testées est infestée artificiellement, après 7 jours, par inoculation des deux faces des feuilles de la même façon que celle qui est décrite ci-dessus.

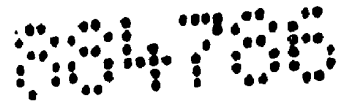
25 Le taux d'infestation est évalué visuellement (à la vue), à l'achèvement de la période d'incubation, sur la base d'une échelle de valeurs comprise entre 100 (plantes saines) et 0 (plantes complètement infestées).

c) Activité préventive sur la rouille du pois [*Uromyces appendiculatus* (Pers.) Link] —

30 Les feuilles de plants de pois cv. Borlotto de Vigevano, ayant poussé en pots dans une enceinte conditionnée à 25°C et sous 60% d'humidité relative sont traitées par pulvérisation sur les deux faces des feuilles à l'aide d'une solution hydroacétonique à 20% d'acétone (vol./vol.) des produits testés.

35 Une partie des plantes testées est infestée de façon artificielle, après 24 heures, par inoculation sur les deux faces de chaque feuille d'une suspension d'*Uromyces appendiculatus* (200 000 spores/cm³).

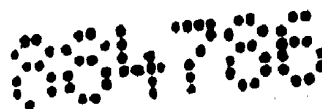
40 Après 24h de conservation dans cette enceinte saturée d'humidité à 21°C, les plantes sont retirées et transférées dans une chambre à 70% d'humidité relative, à 23°C, durant une période d'incubation de 14 jours.



L'autre moitié des plantes testées est infestée artificiellement, après 7 jours, par inoculation des faces inférieures de leurs feuilles de la même façon que celle qui est décrite ci-dessus.

Le taux d'infestation est déterminé visuellement (à la vue) à la fin 5 de la période d'incubation sur la base d'une échelle de valeurs comprise entre 100 (plantes saines) et 0 (plantes complètement infestées).

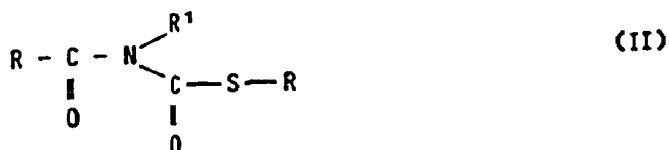
Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples et modes de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications 10 envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.



V

RENDICATIONS

1.- A titre de produits industriels nouveaux, les composés de formule générale:



5

dans laquelle:

- R est un radical phényle éventuellement substitué par les atomes d'halogène, un radical benzyle, un radical alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone éventuellement substitués par des atomes d'halogène;
- R¹ est un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle éventuellement substitué par des radicaux alkyles comprenant 1 à 3 atomes de carbone;
- R² est un radical -CCl₃; -CCl₂-CCl₂X, -CCl=CClX, -CCl₂Y,
 où: X = H, Cl;
 Y = H, F.

10

15

2.- Composés selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

R² est C-Cl₃.

20

3.- Composés selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

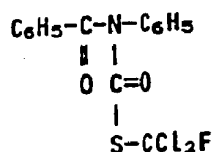
R² est CHCl₂.

4.- Composés selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

R² est C-Cl₂-F.

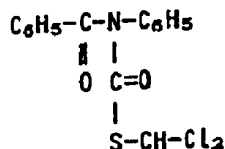
25

5.- Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste en N-benzoyl-S-dichlorofluorométhyl-thiolcarbamate de formule:



30

6.- Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste en N-benzoyl-N-phényl-S-dichlorométhyl-thiolcarbamate de formule:



35

7.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en benzoyl-N-(méthyl)-N-(trichlorométhylthiol)-carbamate.

8.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en benzoyl-N-(n.butyl)-N-(trichlorométhylthiol)-carbamate.

40



17.- Procédé pour lutter contre les infestations dues aux champignons sur les plantes utiles conformément à la revendication 16, caractérisé en ce que l'infestation à juguler est celle des champignons appartenant à l'ordre des *Ficomicoeti*.

5 18.- Procédé pour lutter contre les infestations dues aux champignons sur les plantes utiles conformément à la revendication 16, caractérisé en ce que l'infestation à juguler est celle des champignons appartenant à l'ordre des *Ascomicoeti*.

10 19.- Procédé pour lutter contre les infestations dues aux champignons sur les plantes utiles conformément à la revendication 16, caractérisé en ce que l'infestation à juguler est celle des champignons appartenant à l'ordre des *Basidiomicoeti*.

20.- Compositions fongicides contenant en tant que principe actif l'un quelconque des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

BRUXELLES, le 14 août 1980

P. Pon. de *Nonledison SpA*

P. Pon. du Bureau GEVERS

société anonyme