

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 645 536**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **89 04940**

⑤1 Int Cl⁵ : C 07 C 323/23, 317/14, 323/01; C 07 D 213/34;
A 01 N 41/10, 43/40.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 10 avril 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 41 du 12 octobre 1990.

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

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

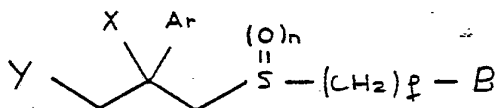
⑦2 Inventeur(s) : Philippe Desbordes ; Michel Euvrard ;
François de Reinach.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Patrick Ranguis, Rhône-Poulenc Agro-
chimie DPL.

⑤4 Composés herbicides et les compositions les contenant.

⑤7 Composés de formule :



dans laquelle :

n = 0, 1, 2

f = 0, 1

Ar est un groupe phényle ou pyridyle éventuellement substi-
tué

X étant un atome de chlore ou de brome

Y étant un atome de brome ou de chlore ou d'iode

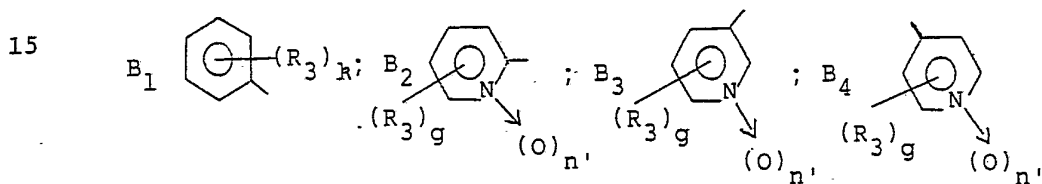
B est choisi parmi les groupes C₁-C₁₀ alkyle, C₃-C₁₀ cycloal-
kyle, ces groupes étant éventuellement substitués par 1 à 4
atomes d'halogène ou choisi parmi les groupes phényle ou
pyridyle ou pyridyle oxydé éventuellement substitués.

Utilisation de ces composés à titre d'herbicide.

FR 2 645 536 - A1

D

- aryle (notamment phényle ou naphthyle), C_7-C_{11} aralkyle (notamment benzyle), C_6-C_{10} aryloxy (notamment phénoxy ou naphthoxy) éventuellement substitué par 1 ou 2 atomes d'halogène, C_7-C_{11} aralkyloxy (notamment benzyloxy) éventuellement substitué par 1 ou 2 atomes d'halogène,
- 5 $m = 0, 1, 2, 3, 4, 5$
 $p = 0, 1, 2, 3, 4$
 les différents radicaux R_1 étant identiques ou différents lorsque m ou p est supérieur ou égal à 2.
- 10 B est choisi parmi les groupes C_1-C_{10} alkyle, C_3-C_{10} cycloalkyle, ces groupes étant éventuellement substitués par 1 à 4 atomes d'halogène ou choisis parmi les groupes



- 20 R_3 ayant l'une des significations indiquées pour R_1 ou NR_4R_5 , $S(O)_hR_6$, $(C=O)R_7$,
 R_4, R_5 identiques ou différents sont H, C_1-C_4 alkyle ou C_6-C_{10} aryle, R_6 est C_1-C_4 alkyle, R_7 est C_1-C_4 alkyle, C_1-C_4 alkoxy, C_1-C_4
- 25 haloalkoxy, NR_9R_{10} ,
 R_9, R_{10} identiques ou différents sont H ou C_1-C_4 alkyle,
 $k = 0, 1, 2, 3, 4, 5$,
 $g = 0, 1, 2, 3, 4$,
- 30 $h = 0, 1, 2$,
 $n' = 0, 1$.

Variantes préférées

- 35 Selon des modes de réalisation préférés on choisira les variantes suivantes prises ou non en combinaison :

- n = 2
- X, Y = Br
- m inférieur ou égal à 2
- p inférieur ou égal à 2
- 5 - k inférieur ou égal à 2
- g inférieur ou égal à 1
- R₁ est halogène, nitro, trifluorométhyle, méthoxy, méthyle.

Les composés de formule I et les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation et qui seront définis à l'occasion de la description de ces procédés peuvent exister sous une ou plusieurs formes d'isomères selon le nombre de centres asymétriques de la molécule. L'invention concerne donc aussi bien tous les isomères optiques que leurs mélanges racémiques et les diastéréoisomères correspondants. La séparation des diastéréoisomères et/ou des isomères optiques peut s'effectuer selon les méthodes connues en soi.

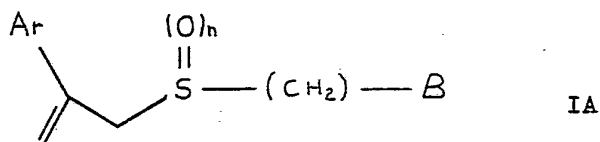
20

Procédés de préparation du composé de formule (I)

Les composés de formule (I) dans laquelle n = 0, 1, 2, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la définition générale de l'invention peuvent être obtenus par mise en contact d'un composé de

25 formule :

30



35 dans laquelle Ar, n, f et B ont la même signification que dans la définition générale de l'invention, avec des halogénures XY comme le chlore (X = Cl, Y = Cl), le brome (X = Br, Y = Br), l'iodure de chlore (X = Cl, Y = I),

l'iodure de brome (X = Br, Y = I) ou le bromure de chlore (X = Cl, Y = Br), dans un solvant inerte aprotique comme le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le tétrahydrofuranne, le diméthoxyéthane, l'acétonitrile en présence ou non d'un acide comme l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique à une température de - 78°C à 60° C (de préférence 0°C à 20°C) et dans un rapport molaire IA : XY compris entre 1 et 5 (de préférence 1 et 2).

Cette réaction est notamment connue par "J. March, Advanced Organic Chemistry" Ed. Mc Graw-Hill (1985) p.724-726, S. Akiyoshi, K. Okuno J. Amer. Chem. Soc. (1952), 74, 5759 et F.G.Weber Tetrahedron (1969), 25, 4283.

Ces mêmes composés de formule (I) dans laquelle n=0, 1 ou 2, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la définition générale de l'invention peuvent également être préparés par action sur un composé de formule (IA) où les substituants ont la même signification que dans la définition générale de l'invention, d'un agent d'halogénéation ZY, Y étant l'atome de chlore ou de brome et Z un radical acétamido comme le N-halogéno acétamide, la N-halogéno succinimide en présence d'un donneur d'anion halogénure X⁻, X étant l'atome de chlore ou de brome, comme les acides halohydriques HX, les halogénures d'ammonium (R)₄ NX, R étant un radical alkyle, ou les sels MX, M étant un atome de métal alcalin, alcalino-terreux ou l'atome d'argent dans un solvant inerte comme le chlorure de méthylène, le chloroforme, l'acétonitrile, le diméthoxyéthane ou l'acide acétique à une température de -78°C à 60°C (de préférence 0°C à 20°C) et dans un rapport molaire IA : ZY : X⁻, compris entre 1 : 1 : 1 et 1 : 5 : 100 (de préférence 1 : 2 : 5). Cette réaction est notamment connue par J. March ibid. p 725, R.E. Buckles et J.W. Long J.Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 2191, A. Marquet et J. Jacques Tetrahedron Letters. (1959), 9, 24 et C.H. Robinson et Coll. J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 2191.

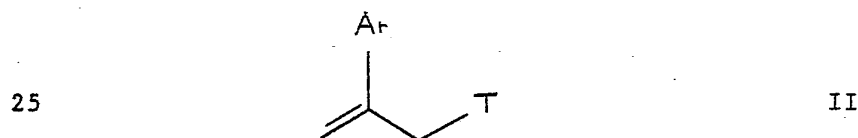
Les composés de formule (I) dans laquelle $n = 0$ ou 1, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la définition générale de l'invention, peuvent être oxydés en sulfoxyde ($n=1$) par un équivalent d'oxydant à une température de -70°C à $+5^{\circ}\text{C}$ (généralement 0°C) ou être oxydés en sulfone ($n=2$) par deux ou plus équivalents d'oxydant à une température de 0°C à 60°C (généralement 10°C à 30°C) par de nombreux oxydants comme KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, acides perbenzoïques, KHSO_5 et d'autres suivant de très nombreuses méthodes connues (ibid J.March p. 1089-1090).

Dans le cas où B est (B_2) , (B_3) , (B_4) et $n'=0$, on choisira un oxydant spécifique du soufre comme l'hydrogénopersulfate de tétrabutylammonium selon B.M. Trost et R. Braslau J. Org. Chem. (1988), 53, 532.

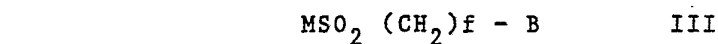
Procédés de préparation du composé de formule IA

Méthode A

Les composés de formule (IA) pour lesquels $n = 2$, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la définition générale de l'invention peuvent être obtenus par mise en contact d'un composé de formule :



dans laquelle Ar, R_1 et m ou p ont la même signification que dans la définition générale de l'invention, T est un atome de chlore ou de brome, avec un composé de formule :



f, B ayant la même définition que celle indiquée dans la définition de l'invention,

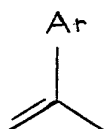
M étant un atome de métal alcalin ou alcalino-terreux (notamment K, Na).

5 La réaction est généralement effectuée dans un solvant aprotique dipolaire notamment le diméthylformamide, la N-méthyl pyrrolidone, à une température comprise entre 25 et 150°C (de préférence 60 à 120°C) et dans un rapport molaire II:III compris entre 1 et 10 (de préférence 1 et 2).

10 Cette réaction est notamment connue par J. March *ibid.* p 363.

Les composés de formule (II) où T est chlore, et Ar est Ar-1 (noyau phényle) sont préparés par chloration d'un composé 2-phényl 1-propène de formule :

15



IV

dans laquelle Ar est Ar-1 (noyau phényle),

20 R_1 et m ayant la même signification que dans la définition de la formule générale, au moyen du réactif $\text{Ca}(\text{OCl})_2/\text{CO}_2$.

Cette réaction est décrite par S.G. Hegde et J. Wolinsky *Tetrahedron Letters* (1981), 22, 5019.

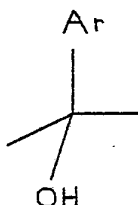
25 Les composés de formule (II) où T est chlore, Ar ayant la même définition que celle indiquée dans la définition générale de l'invention, peuvent également être préparés par chloration des composés de formule (IV) sus indiqués au moyen de N-chloro succinimide en présence de bisaryldisélnide suivant le procédé de K.B. Sharpless et T. Hori *J. Org. Chem.* (1979), 44, 4204.

35 Les composés de formule (II) où T est chlore ou brome, Ar ayant la même définition que celle indiquée dans la définition générale de l'invention, peuvent également être préparés par halogénéation radicalaire thermique ou photochimique par la N-halogéno succinimide du composé de

formule (IV), dans un solvant aprotique comme le tétrachlorure de carbone ou en l'absence de solvant avec ou non un initiateur de radicaux libres à une température de 20°C à 170°C (de préférence 80°C à 100°C) suivant S.F. Reed J. Org. Chem. (1965), 30, 3258. Ils peuvent encore être préparés par halogénéation des composés de formule (II) où T est OH, Ar ayant la même définition que celle indiquée dans la définition générale de l'invention, avec un agent d'halogénéation tel que SOCl₂, POCl₃, PBr₃, ibid J. March p. 382-384 ou avec un mélange LiCl / CH₃SO₂Cl / collidine suivant E.W. Collington et A.I. Meyers J. Org. Chem. (1971), 36, 3044.

Les composés de formule (II) où T est OH, Ar ayant la même définition que celle indiquée dans la définition générale de l'invention, peuvent être préparés par oxydation allylique du composé de formule (IV) par l'oxyde de sélénium catalytique ou non en présence d'un oxydant comme l'hydroperoxyde de tertio-butyle dans un solvant inerte comme les solvants halogénés (de préférence CH₂Cl₂) ou le tertio-butanol, en présence d'acide minéral ou organique selon M.A. Umbreit et K.B. Sharpless J. Amer. Chem. Soc. (1977), 99, 5526.

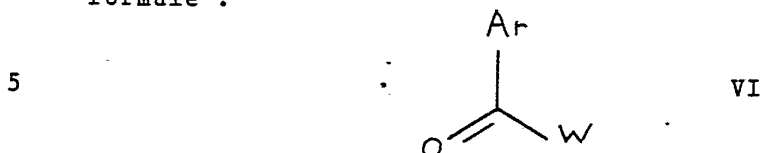
Les composés de formule IV peuvent être obtenus par déshydratation d'un composé 2-aryl 2-propanol de formule (V) :



V

dans laquelle Ar, R₁ et m ou p ont la même signification que dans la définition générale de l'invention, par des agents de déshydratation comme P₂O₅, KHSO₄, POCl₃ / pyridine ibid J. March p. 901-903.

Les composés de formule (V) peuvent être préparés par mise en contact de l'acétophénone ou dérivé d'acide de formule :



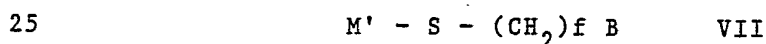
10 dans laquelle Ar, R₁ et m ou p ont la même signification que dans la définition générale de l'invention et W est méthyle, alkoxy (ester benzoïque correspondant) ou chlore avec un ou deux équivalents de iodure de méthyl magnésium suivant J. March ibid p. 816-822.

Les composés de formule (VI) sont obtenus de manière connue en soi.

15 Les composés de formule (III) peuvent être préparés par réduction des halogénures de sulfonyle correspondants (généralement chlorure) par Zn, le sulfite de sodium selon J. March ibid p. 445-446. Les halogénures de sulfonyle peuvent être préparés selon J. March ibid p. 1172.

20 Méthode B

Les composés de formule (IA) dans laquelle n = 0, 1 ou 2 peuvent être préparés par action du sel alcalin d'un thiolate d'aryle ou d'alkyle de formule :



30 dans laquelle M' est un atome de métal alcalin ou alcalinoterreux notamment Na ou K, f et B ayant la même définition que celle indiquée dans la définition de l'invention, sur un composé de formule (II) où T est halogène précédemment décrit dans un solvant inerte protique ou aprotique tel que les cétones, les alcools, le tétrahydrofurane, l'acétonitrile, le diméthylformamide à une température de 0°C à 80°C (généralement 25°C à 60°C)

35 dans un rapport molaire II:VII compris généralement entre 1 et 10 (de préférence 1 et 2).

Le sulfure ainsi obtenu ($n=0$) peut être oxydé en sulfoxyde ($n=1$) par un équivalent d'oxydant à une température de -70°C à $+5^{\circ}\text{C}$ (généralement 0°C) ou être oxydé en sulfone ($n=2$) par deux ou plus équivalents d'oxydant à une température de 0°C à 60°C (généralement 10°C à 30°C) par de nombreux oxydants comme KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, acides perbenzoïques, KHSO_5 et d'autres suivant de très nombreuses méthodes connues (ibid J. March p. 1089-1090).

10 Dans le cas où B est (B_2), (B_3), (B_4) et $n'=0$, on choisira un oxydant spécifique du soufre comme l'hydrogénopersulfate de tétrabutylammonium selon B.M. Trost et R. Braslau J. Org. Chem. (1988), 53, 532.

15 L'invention a également pour objet les produits II à VII nouveaux utiles pour la mise en oeuvre du procédé qui vient d'être décrit.

Les exemples suivants illustrent l'invention en ce qui concerne les produits :

20

Exemple 1

On dissout 10,3 g (0,04 mole) de 2-phényl 1-phénylsulfonyl 2-propène dans 100 cm^3 de chloroforme. On ajoute alors goutte-à-goutte 6,8 g (0,042 mole) de brome jusqu'à coloration persistante. La phase organique est lavée par 50 cm^3 d'une solution à 5 % de thiosulfate de sodium, 50 cm^3 d'eau et séchée sur MgSO_4 . Après évaporation, on obtient 18,8 g d'une huile incolore. Cette huile est dissoute dans un mélange de 20 cm^3 de chloroforme et 40 cm^3 d'éther et stockée à -18°C pendant 1 nuit.

25

30 On filtre 14,3 g (86 %) de cristaux blancs de 1,2-dibromo 2-phényl 3-phénylsulfonyl propane. F = 74°C .

35

Exemple 2

On dissout 2,6g (0,01 mole) de 2-phényl
1-phénylsulfonyl 2-propène dans 20 cm³ de chloroforme. On
refroidit à + 5°C et ajoute goutte-à-goutte 1,8g (0,011
5 mole) d'iodure de chlore en solution dans 5 cm³ de
chloroforme. Le milieu est agité deux heures à 5°C puis
traité d'une manière identique à l'exemple 1.
L'évaporation laisse 5,3g d'une huile jaune. Cette huile
est dissoute dans 7,5 cm³ d'éther et stockée à -18°C
10 pendant 1 nuit.
On filtre 3,3g (78 %) de cristaux blanc cassé de 2-chloro
1-iodo 2-phényl 3-phényl sulfonylpropane. F = 75,5°C (dec.).

Exemple 3

15 On met en suspension 2,6g (0,01 mole) de 2-phényl
1-phénylsulfonyl 2-propène dans un mélange de 50 cm³
d'acide acétique et 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 35 %.
Du chlore est alors introduit dans le milieu réactionnel
jusqu'à dissolution totale de la sulfone allylique (5 mn).
20 Le milieu est versé dans 250g de glace et d'eau et est
fortement agité jusqu'à formation d'une gomme.

La gomme est filtrée, dissoute dans 100 cm³ de
chlorure de méthylène et la phase organique est lavée par
100 cm³ d'une solution à 10 % de carbonate de Sodium, 2 x
25 100 cm³ d'eau et séchée sur MgSO₄.

L'évaporation laisse 4,8g d'une huile jaune. Cette
huile est dissoute dans 20 cm³ d'éther et stockée à -18°C
pendant 1 nuit. Après filtration et recristallisation dans
l'éthanol on obtient 1,2g (36 %) de cristaux jaune clair de
30 1,2-dichloro 2-phényl 3-phénylsulfonylpropane. F = 95°C.

Exemple 4

On met en suspension 2,6g (0,01 mole) de 2-phényl
1-phénylsulfonyl 2-propène dans 50 cm³ d'acide acétique.

On ajoute alors 2g (0,05 mole) de chlorure de lithium, 5 cm³ d'acide chlorhydrique à 35 % et enfin 1,8g (0,01 mole) de N-bromosuccinimide. Le milieu est agité jusqu'à dissolution (15 min) puis traité d'une manière identique à l'exemple 3.

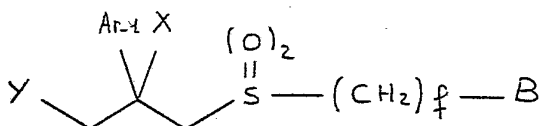
L'évaporation laisse 3,6g d'une huile jaune, redissoute dans 10 cm³ d'éther et stockée à -18°C pendant 1 nuit. On filtre 1,5g (40 %) de cristaux blancs de 1-bromo 2-chloro 2-phényl 3-phénylsulfonylpropane. F = 91°C.

10 Exemple 5

D'une manière identique à l'exemple 1, on traite 1,0g (0,0035 mole) de 2-(3-chloro 2-pyridyl) 1-phénylsulfonyl 2-propène par 0,6g (0,0038 mole) de brome dans le chloroforme. Après traitement, l'évaporation laisse 1,6g d'une huile qui est cristallisée dans 40 cm³ d'éther à -18°C pendant 1 nuit. On filtre 1,2g (75 %) de cristaux blancs de 1,2-dibromo 2-(3-chloro 2-pyridyl) 3-phénylsulfonyl propane. F = 119°C.

20 Les composés rassemblés dans le tableau ci-après ont été préparés selon la méthode de l'exemple 1

25



Exemple	B	f	R ₁	X	Y	F (Solvant)
						ou n _D (température)
6	Phényl	0	2-F	Br	Br	123°C (CHCl ₃ /Pentane)
7	Phényl	0	4-Me	Br	Br	101°C (CHCl ₃ /Et ₂ O)
8	Phényl	0	4-F	Br	Br	103°C (CHCl ₃ /Et ₂ O)
9	Phényl	1	H	Br	Br	93°C (CHCl ₃ /Et ₂ O)
10	2-Cl	0	3-Cl	Br	Br	87°C (CH ₂ Cl ₂ /iPr ₂ O)
	phényl					
11	iPr	0	3-Cl	Br	Br	n _D ²⁴ = 1,5817
12	4-F	0	H	Br	Br	103°C (CHCl ₃ /Pentane)
	phényl					
13	2-Cl	0	H	Br	Br	120°C (CHCl ₃ /Pentane)
	phényl					

15

20

Préparation du 2-phényl 1-phénylsulfonyl 2-propène

On dissout 130 cm³ (1 mole) de 2-phényl 1-propène dans 1 500 cm³ de CH₂Cl₂. On ajoute 300 cm³ d'eau et 101,5 g (0,5 mole) d'hypochlorite de calcium à 70 % en chlore actif. Sous très forte agitation, on additionne pendant 2 h de la carboglace. On décante les deux phases et sèche la phase organique sur MgSO₄. Après évaporation, on obtient 145 g d'une huile jaune. L'analyse RMN (60MHz) révèle la présence de 45 % de 1-chloro 2-phényl 2-propène, 45 % de 1-chloro 2-phényl 1-propène et 10 % de 1-chloro 2-phényl 2-propanol.

30

17 g de ce mélange (0,05 molaire en 1-chloro 2-phényl 2-propène) sont dissous dans 100 cm³ de DMF. On ajoute 8,2 g (0,05 mole) de benzènesulfinate de sodium et chauffe 2h à 70°C. Le mélange réactionnel est versé dans 350 g de glace + eau. On agite fortement avec 150 cm³ de

35

pentane pour extraire le 1-chloro 2-phényl 1-propène et le 1-chloro 2-phényl 2-propanol qui n'ont pas réagi, pendant 15 à 30 mn jusqu'à cristallisation complète. On filtre les cristaux formés, lave par 50 cm³ de pentane, 50 cm³ de diisopropyléther, essore à fond et sèche. On obtient 9,8 g (76 %) de 2-phényl 1-phénylsulfonyl 2-propène. F = 105°C.

De la même manière ont été préparés les composés :

2-(2-fluorophényl) 1-phénylsulfonyl 2-propène, F=95°C
 2-(4-méthylphényl) 1-phénylsulfonyl 2-propène, F=92°C
 2-(4-fluorophényl) 1-phénylsulfonyl 2-propène, F=85°C
 2-(3-chlorophényl) 1-(2-chlorophénylsulfonyl) 2-propène, F=87°C

1-(2-chlorophénylsulfonyl) 2-phényl 2-propène, $n_D^{22} = 1,609$

Préparation du 1-benzylsulfonyl 2-phényl 2-propène

On met en suspension 27g (0,19 mole) de carbonate de potassium dans 600 cm³ d'acétone. Le milieu est chauffé à 60°C et est dégazé à l'azote. On ajoute goutte-à-goutte à 60°C un mélange de 21,7g (0,17 mole) de benzylmercaptan et 59g (0,17 molaire en 1-chloro 2-phényl 2-propène préparé selon l'exemple précédent) en solution dans 175 cm³ d'acétone. Le milieu est chauffé deux heures à 60°C.

Le mélange réactionnel est versé dans 2000g de glace et d'eau, réextrait par 3 x 500 cm³ d'éther. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur MgSO₄.

L'évaporation laisse 82,5 g d'une huile jaune qui est chromatographiée sur silice (éluant : heptane puis heptane/Chloroforme 99/1) pour donner 19,5g (46 %) de 1-benzylthio 2-phényl 2-propène. Huile incolore. $n_D^{25} = 1,6041$.

13,2g (0,055 mole) de 1-benzylthio 2-phényl 2-propène sont dissous dans 300 cm³ de méthanol et 300 cm³ d'eau. On ajoute par portions 36,9g (0,12 molaire en KHSO₅) d'oxone et agite trois heures à température ambiante. On dilue le mélange réactionnel par 1000 cm³ d'eau, ajoute 100 cm³ de pentane et agite fortement

jusqu'à cristallisation. 10,7g (72 %) de cristaux blancs de 1-benzylsulfonyl 2-phényl 2-propène sont obtenus par filtration puis séchage. F = 118°C.

De la même manière ont été préparés les composés :

5 2-(3-chlorophényl) 1-isopropylsulfonyl 2-propène,

$n_D^{25} = 1,5715$

1-(4-fluorophénylsulfonyl) 2-phényl 2-propène, F=83°C.

Préparation du 2-(3-chloro 2-pyridyl) 1-phénylsulfonyl 2-propène

10 On dissout 15,3g (0,1 mole) de 2-(3-chloro2-pyridyl) 1-propène dans 200 cm³ de 1,2-dichloroéthane. On ajoute 0,5g (catalytique) de bis (4-chlorophényl) disélénide et 14,7g (0,11 mole) de N-chlorosuccinimide et chauffe 24 heures à 60°C. On concentre le milieu réactionnel au tiers, 15 filtre le succinimide, et lave la phase organique par 2 x 200 cm³ d'eau, 1 x 200 cm³ d'une solution à 15 % de bicarbonate de sodium, 2 x 200 cm³ d'eau et sèche sur MgSO₄. Brut : 13,9g.

20 L'analyse RMN (60 MHz) révèle la présence de 55 % de 1-chloro 2-(3-chloro 2-pyridyl) 2-propène et 45 % de 1-chloro 2-(3-chloro 2-pyridyl) 1-propène.

D'une manière identique à la préparation du 2-phényl 1-phénylsulfonyl 2-propène, on traite 7g de ce mélange (0,02 molaire en 1-chloro 2-(3-chloro 2-pyridyl) 2-propène) 25 par le benzène sulfinat de sodium pour obtenir après traitement 4,3g (73 %) de 2-(3-chloro 2-pyridyl) 1-phénylsulfonyl 2-propène. F = 135°C.

30 L'invention concerne également l'utilisation à titre d'herbicide des composés de formule (I). Comme mauvaisesherbes pouvant être contrôlées ou détruites par les composés de formule (I), on peut citer :

Graminées / Cypéracées

	Abreviation	Nom latin	Nom français
	AVE	Avena fatua	Folle avoine
5	ECH	Echinochloa crusgalli	Panisse
	LOL	Lolium multiflorum	Ray-grass
	CYP	Cyperus esculentus	Cyperus
	DIG	Digitaria sanguinalis	Digitaire

10

L'utilisation des composés de formule (I) est la plupart du temps sous forme de composition herbicide comportant un ou plusieurs supports acceptables en agriculture.

15

En effet pour leur emploi pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ces composés font partie de compositions. Ces compositions, utilisables comme agents herbicides, contiennent comme matière active un composé selon l'invention tel que décrit précédemment en mélange avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels. Ces compositions font également partie de l'invention.

20

Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... Plus généralement les composés utilisés dans l'invention peuvent être combinés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

25

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % environ (en poids) d'un composé selon l'invention, un ou

30

35

plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle le composé est combiné pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau ; alcools, notamment le butanol etc..).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents.

La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque le composé et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir les matières actives selon l'invention dans de très larges limites, allant de $5 \cdot 10^{-5} \%$ à 95 % (en poids). Leur teneur en agent tensio-actif est avantageusement comprise entre 5 % et 40 % en poids.

Ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en composé pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en composé dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 30 % d'un agent mouillant, de 3 à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

A la place des poudres mouillables, on peut réaliser des pâtes. Les conditions et modalités de réalisation et d'utilisation de ces pâtes sont semblables à celles des poudres mouillables ou poudres à pulvériser.

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou poudres à pulvériser) :

Exemple F 1 :

- matière active (composé n° 1) 50 %
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)..... 2,5 %
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant).. 5 %
- 5 - craie (support inerte)42,5 %

Exemple F 2 :

- matière active (composé n° 1) 10 %
- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C₁₃
10 éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène (agent
mouillant)0,75 %
- lignosulfonate de calcium neutre (agent disper-
sant 12 %
- carbonate de calcium (charge inerte)q.s.p. 100 %

15

Exemple F 3 : cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

- matière active 75 %
- 20 - agent mouillant1,50 %
- agent dispersant8 %
- carbonate de calcium (charge inerte)q.s.p. 100 %

Exemple F 4 :

- 25 - matière active (composé n° 1) 90 %
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant 4 %
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant) ... 6 %

Exemple F 5 :

- 30 - matière active (composé n° 1) 50 %
- mélange de tensio-actifs anioniques et non
ioniques (agent mouillant) 2,5 %
- lignosulfonate de sodium (agent dispersant) 5 %
- argile kaolinique (support inerte)42,5 %

35

Les composés selon l'invention peuvent être formulés sous la forme de granulés dispersibles dans l'eau également compris dans le cadre de l'invention.

5 Ces granulés dispersibles, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6, ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

10 La teneur en matière active de ces granulés est généralement comprise entre environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être
15 essentiellement de deux types distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale ou, de préférence, organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci
20 est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors avantageusement accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant,
25 essentiellement anionique, tel qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreux ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux.

30 Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon
35 plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc.). On termine généralement par

un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus.

De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

5

Exemple F 6 : Granulés dispersibles

Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active (composé n° 1) et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

10

15

Exemple F 7 : Granulés dispersibles

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- | | | |
|----|---|------|
| 20 | - matière active (composé n° 1) | 75 % |
| | - agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium | 2 % |
| | - agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium) | 8 % |
| 25 | - charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin) | 15 % |

Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,15 et 0,80 mm.

Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

35

Les composés de formule (I) peuvent encore être utilisés sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,001 à 20 % de matière active.

En plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés comme les stabilisants, les agents tensio-actifs, les agents de pénétration, les inhibiteurs de corrosion, les colorants ou les adhésifs précédemment cités.

A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les cultures.

A titre d'exemple, voici la composition de quelques concentrés émulsionnables :

Exemple F 8 :

	- matière active	400 g/l
	- dodécylbenzène sulfonate alcalin	24 g/l
	- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules	
5	d'oxyde d'éthylène	16 g/l
	- cyclohexanone	200 g/l
	- solvant aromatique	q.s.p 1 litre

Selon une autre formule de concentré émulsionnable,
on utilise :

10

Exemple F 9 :

	- matière active	250 g
	- huile végétale époxydée	25 g
	- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et	
15	d'éther de polyglycol et d'alcools gras	100 g
	- diméthylformamide	50 g
	- xylène	575 g

Les suspensions concentrées, également applicables
en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un
produit fluide stable ne se déposant pas et elles
contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active,
de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents
thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des
anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des
stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et,
comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel
la matière active est peu ou pas soluble : certaines
matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent
être dissous dans le support pour aider à empêcher la
sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

30

A titre d'exemple, voici une composition de
suspension concentrée :

Exemple F 10:

	- composé	500 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
	- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
5	- polycarboxylate de sodium	20 g
	- éthylène glycol	50 g
	- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
	- polysaccharide	1,5 g
	- eau	316,5 g

10 Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type

15 eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

En ce qui concerne les compositions adaptées au stockage et au transport, elles contiennent plus

20 avantageusement de 0,5 à 95 % (en poids) de substance active.

La présente invention concerne aussi un procédé de désherbage (notamment de zones de culture dicotylédones ou de maïs) qui consiste à appliquer aux plantes devant être

25 détruites une quantité efficace d'un composé de formule (I).

Les produits et compositions selon l'invention s'appliquent commodément sur la végétation et notamment sur les mauvaises herbes à éliminer lorsque celles-ci

30 présentent un feuillage vert.

On peut aussi utiliser un procédé de désherbage qui

35 consiste à appliquer une quantité efficace d'un composé de formule (I) sur des zones ou terrains où l'on veut empêcher la pousse ou le développement de plantes n'ayant pas encore poussé (application de préémergence). On peut également opérer de manière à ce que la culture soit semée avant ou après traitement.

La dose d'application de matière active est généralement comprise entre 1 et 8 000 g/ha.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention :

5 - Application herbicide, en prélevée des espèces végétales

Dans des pots de 7 x 7 x 8 cm remplis de terre agricole légère, on sème un nombre de graines déterminé en fonction de l'espèce végétale et de la grosseur de la graine.

10 Les pots sont traités par pulvérisation de bouillie en quantité correspondant à une dose volumique d'application de 500 l/ha et contenant la matière active à la concentration désirée.

15 Le traitement avec la bouillie est donc effectué sur des graines non recouvertes de terre (on utilise le terme de bouillie pour désigner, en général, les compositions diluées à l'eau, telles qu'on les applique sur les végétaux).

20 La bouillie utilisée pour le traitement est une solution ou suspension de la matière active dans un mélange acétone/eau en proportions 50/50, en présence de 0,05 % en poids de Cemulsol NP 10 (agent tensio-actif) constitué d'alkylphénol polyéthoxylé, notamment de nonylphénol polyéthoxylé) et 0,04 % en poids de tween 20 (agent
25 tensio-actif constitué d'un oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitol).

30 Dans le cas d'une suspension, celle-ci est obtenue en mélangeant et broyant les ingrédients dans un microniseur de façon à obtenir une grosseur moyenne de particules inférieure à 40 microns.

Après traitement, on recouvre les graines d'une couche de terre d'environ 3 mm d'épaisseur.

35 Les pots sont alors placés dans des bacs destinés à recevoir l'eau d'arrosage, en subirrigation, et maintenus pendant 24 jours à température ambiante sous 70 % d'humidité relative.

Au bout de 24 jours, on compte le nombre de plantes vivantes dans les pots traités par la bouillie contenant la matière active à tester et le nombre de plantes vivantes dans un pot témoin traité selon les mêmes conditions, mais au moyen d'une bouillie ne contenant pas de matière active. On détermine ainsi le pourcentage de destruction des plantes traitées par rapport au témoin non traité (première ligne de résultats). Un pourcentage de destruction égal à 100 % indique qu'il y a eu destruction complète de l'espèce végétale considérée et un pourcentage de 0 % indique que le nombre de plantes vivantes dans le pot traité est identique à celui dans le pot témoin. On détermine également le pourcentage de réduction de taille des espèces non détruites ou partiellement détruites (seconde ligne de résultats).

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous pour des doses d'application de 4000 g/ha.

Les espèces végétales utilisées dans ces exemples sont:

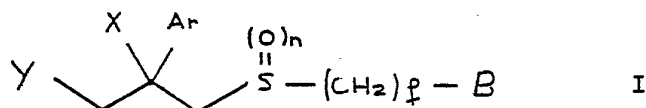
Abreviations	Nom latin	Nom français
AVE	<i>Avena fatua</i>	Folle avoine
ECH	<i>Echinochloa crusgalli</i>	Panisse
LOL	<i>Lolium multiflorum</i>	Ray-grass
CYP	<i>Cyperus esculentus</i>	Cyperus
DIG	<i>Digitaria sanguinalis</i>	Digitaire

	EX	ECH	LOL	AVE	DIG	CYP
15	1	100	100	90		0
		-		-	-	50
	7	30	10	20	80	0
		70	30	20		20
20	8	100	70	80	100	30
			50	-	-	50
	9	100	80	10	98	50
		-		20	-	50
	11	100	98	80	100	
25		-			-	

REVENDEICATIONS

1) Composés de formule :

5



dans laquelle :

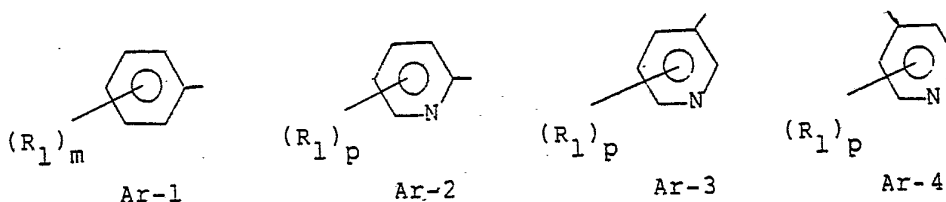
10

$n = 0, 1, 2$

$f = 0, 1$

Ar est choisi parmi les groupes

15



X étant un atome de brome ou de chlore,

20

Y étant un atome de chlore, de brome ou d'iode,

R_1 étant un atome d'halogène (notamment Cl ou Br ou F),

un groupe C_1-C_4 alkyle, C_1-C_4 alkoxy, C_1-C_4

haloalkyle, C_1-C_4 haloalkoxy, nitro, cyano,

C_6-C_{10} aryle (notamment phényle ou naphtyle),

25

C_7-C_{11} aralkyle (notamment benzyle), C_6-C_{10}

aryloxy (notamment phénoxy ou naphthoxy) éventuellement

substitué par 1 ou 2 atomes d'halogène, C_7-C_{11}

aralkyloxy (notamment benzyloxy) éventuellement

substitué par 1 ou 2 atomes d'halogène,

30

$m = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

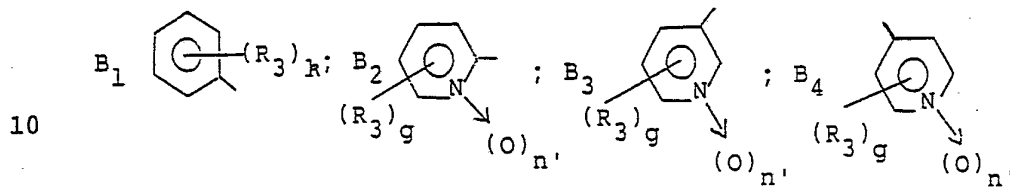
$p = 0, 1, 2, 3, 4$

les différents radicaux R_1 étant identiques ou

différents lorsque m ou p est supérieur ou égal à 2.

B est choisi parmi les groupes C_1-C_{10} alkyle,
 C_3-C_{10} cycloalkyle, ces groupes étant éventuellement
 substitués par 1 à 4 atomes d'halogène ou choisi parmi
 les groupes

5



15

R_3 ayant l'une des significations indiquées pour R_1
 ou NR_4R_5 , $S(O)_hR_6$, $(C=O)R_7$,

R_4 , R_5 identiques ou différents sont H ou C_1-C_4
 alkyl ou C_6-C_{10} aryle, R_6 est C_1-C_4 alkyle,

20

R_7 est C_1-C_4 alkyle, C_1-C_4 alkoxy, C_1-C_4
 haloalkoxy, NR_9R_{10} ,

R_9 , R_{10} identiques ou différents sont H ou C_1-C_4
 alkyle,

$k = 0, 1, 2, 3, 4, 5,$

$g = 0, 1, 2, 3, 4,$

25

$h = 0, 1, 2,$

$n' = 0, 1.$

2) Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
 $n = 2.$

30

3) Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
 X, Y correspondent à l'atome de brome.

4) Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
 m inférieur ou égal à 2.

5) Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
 p inférieur ou égal à 2.

35

6) Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
 k inférieur ou égal à 2.

- 7) Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que g inférieur ou égal à 1.
- 8) Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_1 est halogène, nitro, trifluorométhyle, méthoxy, méthyle.
- 9) Utilisation des composés selon l'une des revendications 1 à 8 à titre d'herbicide notamment sous la forme d'une composition herbicide comportant en outre un support inerte.
- 10) 10) Composition herbicide comportant 0,05 à 95 % en poids d'une matière active selon l'une des revendications 1 à 9 en combinaison avec les supports solides ou liquides acceptables en agriculture et les agents tensio actif acceptables en agriculture.
- 15) 11) Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que ils sont préparés par mise en contact d'un composé de formule IA dans laquelle Ar, n, f et B ont la même signification que dans la revendication 1 et d'un halogénure XY, X, Y ayant la même signification que dans la revendication 1.
- 20

Société dite : RHONE-POULENC AGROCHIMIE