



N° 898.274

Classif. Internat.: COFF / AO 1 N

Mis en lecture le:

21 -05- 1984

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 21 novembre 19 83 à 15 h. 05*

au Service de la Propriété industrielle

**ARRÊTE :**

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : MONSANTO COMPANY  
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63167  
(Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Dérivés de la N-halo phosphonométhylamine  
(Inv. : R. K. Singh)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 22 novembre 1982,  
n° 443.276 au nom de R. K. Singh dont elle est l'ayant  
cause

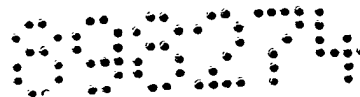
Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

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 21 mai 19 84  
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS



MEMOIRE DESCRIPTIF  
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE  
DE  
BREVET D'INVENTION EN BELGIQUE

---

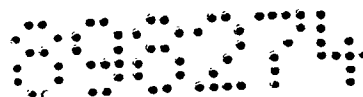
Dérivés de la N-halo phosphonométhylamine.

---

Société dite : MONSANTO COMPANY  
Inventeur : Rajendra Kumar Singh

Priorité conventionnelle : demande de brevet déposée aux  
Etats-Unis d'Amérique le 22 novembre 1982 sous le numéro  
443 276, au nom de l'inventeur.

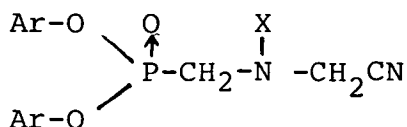
---



- 1 -

La présente invention concerne certains nouveaux dérivés de la N-halophosphonométhylamine . Ces nouveaux composés ont un intérêt parce qu'ils présentent une activité  
5 comme herbicides organiques non sélectifs.

Les nouveaux composés selon l'invention ont la formule:



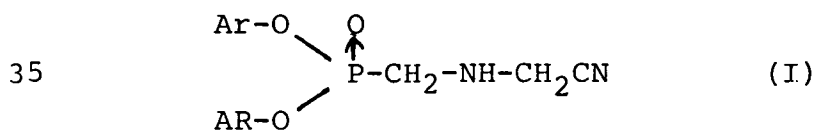
10 où X est choisi parmi le chlore et le brome, et chaque Ar est choisi dans le groupe comprenant les radicaux aryles substitués et non-substitués,

En général le substituant d'halogène préféré sur l'atome d'azote est le chlore. Le groupe Ar préféré est le  
15 phényle non-substitué mais d'autres groupements Ar sont les groupements naphtyles, p-méthoxy-phényle ; 4-méthyl-phényle; 2-chlorophényle; 3-méthyle; 4-chloro phényle; et 2-chloro-4-méthoxy-phényle,

Les composés préférés selon l'invention ont des  
20 groupements Ar identiques et, comme il est indiqué ci-dessus les composés que l'on préfère davantage sont les dérivés diphényliques.

Des composés représentatifs de l'invention sont le diphényl ester de l'acide [chloro (cyanométhyl)amino]  
25 méthyl phosphonique; le bis(4-méthoxyphényl) ester de l'acide [chloro(cyanométhyl) amino] méthyl phosphonique; le bis(4-chloro, 3-méthyl-phényl) ester de l'acide [chloro-(cyanométhyl) amino] méthyl phosphonique; le bis-(2-napthalényl ) ester de l'acide [chloro(cyanométhyl)amino]  
30 méthyl phosphonique; et les même esters de l'acide [bromo (cyanométhyl) amino] méthyl-phosphonique.

Les composés de l'invention peuvent être obtenus en faisant réagir un composé qui a la formule :



avec une source d'halogène telle que le N-halosuccinimide.

✓

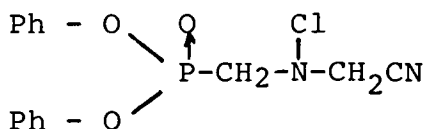
Cette réaction peut être assez lente et peut prendre plusieurs jours. Elle est habituellement mise en oeuvre dans un solvant non-polaire tel que <sup>le</sup>diéthyléther sous agitation continue à température ambiante.

Le composé (I) peut être obtenu par neutralisation d'un sel d'acide correspondant en utilisant une base. La neutralisation est, de préférence, mise en oeuvre à basse température autour de 0°C et dans un solvant organique tel que le dichlorométhane. Le sel d'acide lui-même peut être obtenu par toute technique décrite dans le brevet US No. 4 067 719 qui est incorporé ici, comme référence.

La présente invention sera maintenant décrite plus particulièrement en se référant aux exemples suivants qui ont un but illustratif seulement et ne sont pas prévus pour impliquer une limitation ou restriction essentielle de la portée de l'invention.

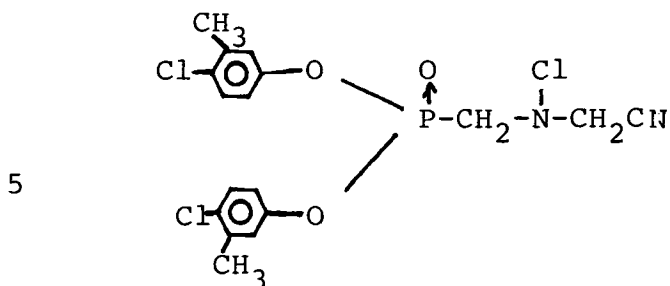
Exemple 1

Cet exemple décrit la préparation d'un composé ayant la formule :



On a mélangé durant 12 jours à température ambiante un mélange de réaction comprenant 3,02 g de diphenyl ester de l'acide (cyanométhylamino) méthyl phosphonique (fraîchement préparé à partir du sel d'acide méthyl - sulfonique par neutralisation à 0°C en utilisant une base), et 1,6 g de N-chlorosuccinimide dans 200 ml de diéthyléther. On a alors filtré le mélange de la réaction au travers de celite (agile) et on a fait évaporer le solvant d'éther laissant 3,8 g de produit. On a purifié le produit en le disposant sur une colonne d'environ 70 g de silicagel et en éluant avec un mélange 60-40 de cyclohexane et d'acétate d'éthyle. Le produit purifié pesait 2,4 g.



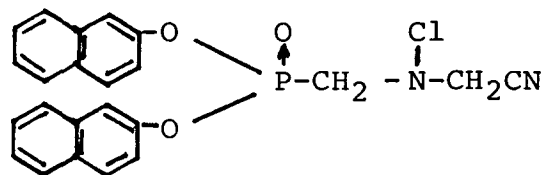


On a agité durant 11 jours à température ambiante un mélange de réaction comprenant 8,4 g de bis(4-chloro-3-méthylphényl)ester de l'acide (cyanométhylamino)méthyl phosphonique (fraîchement préparé à partir du sel d'acide méthylsulfonique correspondant par neutralisation à 0°C en utilisant une base), 3,42 g de N-chlorosuccinimide et 400 ml de diéthyléther. L'analyse du mélange de la réaction en utilisant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire 31p a montré que la réaction est en fait complète. On a concentré la solution sous vide à 28°C jusqu'à environ la moitié du volume et on l'a filtré au travers d'argile pour donner une solution jaune clair qui a été concentrée davantage sous vide. On a séparé environ 70 ml de solution concentrée par chromatographie sur 41 g de silica gel en utilisant un mélange 20:80 d'acétate d'éthyle/cyclohexane.

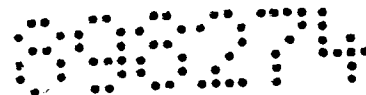
25 La structure du produit pur a été confirmée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire 31p et protonique.

Exemple 4

Cet exemple décrit la préparation d'un composé ayant la formule :



35 On a réalisé un mélange de la réaction comprenant 8,0 g de bis(2-naphthalényl)ester de l'acide (cyanométhylamino)méthyl phosphonique (fraîchement préparé à partir du sel



- 5 -

d'acide méthylsulfonique correspondant par neutralisation à 0°C en utilisant une base ), et 5,3 g de N-chloro-succinimide dans 800 ml de diéthyl~~é~~ther. On a agité le  
5 mélange à température ambiante durant 15 jours après laquelle période on l'a filtré à travers de la celite et on a réduit le volume jusqu'à un quart du volume de départ sous vide. L'analyse en utilisant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire  $^{31}\text{P}$  a montré que la réaction était  
10 complète .

Environ 8 g de produit ont été chromatographié sur 75 g de silica gel en utilisant 400 ml de mélange 20:80 d'acétate d'éthyl~~e~~/cyclohexane suivi par 400 ml de mélange 40:60 du même solvant. Un produit purifié  
15 (1,2g) a été obtenu qui a prouvé qu'il avait une stabilité limitée.

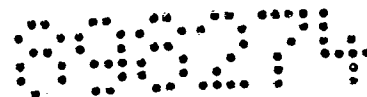
Les produits obtenus des exemples 1 à 4 avaient une solubilité limitée en milieu aqueux et ont été soumis à des essais pour leur évaluation comme herbicide sous  
20 forme d'une solution à 1 % de tétrahydrofurane.

#### Exemple 5

Cet exemple montre l'activité herbicide de post-  
25 émergence de composés préparés comme il est décrit dans les exemples 1 à 4.

Une solution à 1 % de tétrahydrofurane de chaque  
30 composé a été formulée directement avant l'application en une solution à pulvériser comprenant 3 parties de cyclohexanone et une partie d'un agent tensio-actif. L'agent tensio-actif était constitué de 35 parties de sel de butylamine de l'acide dodécylbenzylsulfonique et 65 parties de talloil condensé avec de l'oxyde d'éthylène en un rapport de 11 moles d'oxyde d'éthylène pour une mole de talloil.

On a appliqué la solution à pulvériser à des plantes  
35 âgées de deux semaines des espèces <sup>indiquées</sup> /en quantité suffisante pour obtenir les taux d'application indiqués . On a ensuite disposé les plantes dans une serre et on les a laissés sous



- 6 -

de bonnes conditions de croissance durant quatre semaines.

L'état des plantes a été observé après deux et quatre  
} semaines et on <sup>a</sup> fait une détermination de l'ampleur des  
5 dégâts qu'elles ont subis. Celle-ci a été traduite en un  
code comme suit:

	0 - 24% de dégâts	- 0
	25 - 49% de dégâts	- 1
	50 - 74% de dégâts	- 2
10	75 - 99% de dégâts	- 3
	100 % détruites	- 4

Les plantes traitées et la lettre code attribuée  
à celles-ci étaient comme suit:

	A - Chardon du Canada	K - Herbe de basse-cour
15	B - Nielle des champs	L - Soja
	C - Feuille de velours	M - Betterave à sucre
	D - Volubilis des jardins	N - Blé
	E - Quart d'agneau	O - Riz
	F - Belle herbe	P - Sorgho
20	G - Carex jaune des noyers	Q - Sarrasin sauvage
	H - Herbe de charlatan	R - Chanvre sesbania
	I - Jeunes plante d'herbe de Johnson	S - Panicum Spp.
	J - Brome duvetoux	T - Herbe sauvage

25 La réaction des plantes au traitement est indiquée dans  
le tableau I.

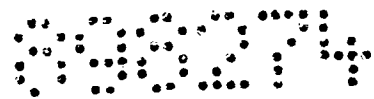


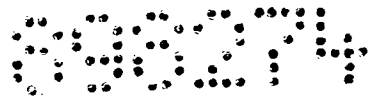
Tableau I

Réaction herbicide de post-émergence

Composé	Taux d'application kg/h	SAT*	Plantes																				
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	
5 Ex. 1	11,2	2	1	3	2	1	3	2	1	1	3	1	3										
	11,2	4	1	3	3	2	4	3	0	1	2	2	3										
	5,6	2	1	3	1	1	3	1	2	1	3	0	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	10	5,6	4	2	4	1	2	3	4	4	1	3	0	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		5,6	2	-	3	2	3	3	3	-	-	-	3	3	2	2	2	3	3	2	1	3	-
		5,6	4	-	3	3	3	3	4	-	-	-	3	5	3	2	3	3	5	3	1	3	-
		1,2	2	-	1	1	1	2	2	-	-	-	1	2	1	1	1	1	2	1	-	1	-
1,2	4	-	2	0	1	1	1	-	-	-	0	2	2	0	1	1	3	1	0	1	-		
15 Ex. 2	11,2	2	2	3	1	3	3	1	2	1	1	1	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	11,2	4	2	2	2	3	3	0	2	1	0	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5,6	2	1	2	2	2	3	1	2	1	1	1	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5,6	4	2	2	3	2	3	1	2	1	1	1	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	20	5,6	2	-	2	2	3	3	4	-	-	-	1	1	2	1	2	1	2	2	1	1	3
5,6		4	-	3	2	2	3	5	-	-	-	1	1	2	0	2	1	2	2	1	1	3	
1,2		2	-	2	2	2	3	2	-	-	-	1	0	1	1	2	1	2	1	0	0	3	
1,2		4	-	2	2	1	3	2	-	-	-	1	0	1	0	1	1	3	1	0	1	3	
25 Ex. 3	5,6	2	0	2	1	2	4	2	1	0	0	0	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5,6	4	0	2	2	2	4	2	1	0	0	0	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5,6	2	-	3	2	3	4	2	-	-	-	2	2	1	1	1	1	3	2	1	1	3	
	5,6	4	-	3	2	3	5	2	-	-	-	2	3	1	1	0	2	4	3	1	2	3	
30 Ex. 4	5,6	2	-	1	0	0	3	2	0	0	0	0	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5,6	4	-	2	0	2	1	1	-	-	-	0	1	1	1	-	1	2	2	0	0	2	

\* SAT = Semaine Après Traitement

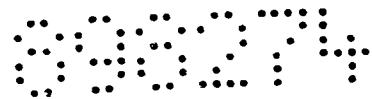
Ainsi qu'on peut le voir d'après les valeurs du tableau I, lorsque le degré de complexité du groupement aryle augmente, il y a une diminution apparente de l'efficacité herbicide.



- 8 -

Les compositions herbicides , y compris des concentrés qui exigent une dilution avant l'application en plantes selon l'invention contiennent de 5 à 95 parties en poids 5 d'au moins un composé selon l'invention et de 5 à 95 parties en poids d'un adjuvant sous forme liquide ou solide; par exemple environ 0,25 à 25 parties en poids d'agent de mouillage, environ 0,25 à 25 parties en poids d'un agent de dispersion et environ 4,5 à environ 94,5 parties en poids 10 d'un produit d'extension liquide inerte, par exemple l'eau, l'acétone , le tétrahydrofurane, toutes les parties étant exprimées en poids de la composition totale. De préférence , les compositions selon l'invention contiennent de 5 à 75 parties en poids ensemble avec les adjuvants. 15 Lorsque cela est nécessaire, environ 0,1 à 2,0 parties en poids d'un produit d'extension liquide inerte peuvent être remplacées par un inhibiteur de corrosion ou un agent anti-mousse ou les deux. Les compositions sont préparées en mélangeant l'ingrédient actif avec un adjuvant y compris des 20 diluants, des produits d'extension , des véhicules, et des agents de conditionnement pour obtenir des compositions sous forme de solides particulières finement divisés , de pastilles, de solutions, de dispersions ou d'émulsions . Donc, l'ingrédient actif peut être utilisé avec un adjuvant 25 tel qu'un solide finement divisé , un liquide d'origine organique , de l'eau , un agent de mouillage, un agent de dispersion, un agent émulsifiant ou toute combinaison convenable de ceux-ci.

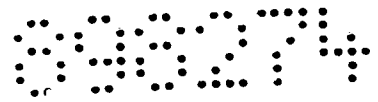
Les compositions herbicides selon l'invention, en particulier 30 culier les liquides et les poudres solubles , de préférence contiennent comme agent de conditionnement 1 ou plusieurs agents tensio-actifs en quantités suffisantes pour rendre une composition donnée aisément dispersable dans l'eau ou dans une huile. L'incorporation de l'agent tensio-actif dans 35 les compositions augmente grandement leur efficacité. Par l'expression " agent tensio-actif", il doit être compris que



les agents de mouillage, les agents de dispersion, les agents de mise en suspension, et les agents émulsifiants sont incorporés dans celle-ci. Des agents anioniques, cationiques et non-ioniques peuvent être utilisés avec une facilité égale.

Les agents de mouillage préférés sont les alkyl benzène et alkyl naphthalène sulfonates, des alcools d'acide gras sulfatés, les amines ou amides d'acides, les esters d'acides à longue chaîne d'isocyanate de sodium, les esters<sup>de</sup>/sulfosuccinates de sodium, les esters d'acidesgras sulfatés ou sulfonates, les sulfonates de pétrole, les huiles végétales sulfonatées, les dérivés de polyoxyéthylène de phénol et alkylphénols (en particulier isooctylphénol et nonylphénol) et des dérivés de polyoxyéthylène d'esters d'acidesgras supérieurs monocarboxyliques d'anhydride d'hexitol (par exemple le sorbitan). Les produits de dispersion préférés sont la méthylcellulose, l'alcool polyvinylique, les lignites sulfonate de sodium, les alkyl naphthalène sulfonates polymères, le naphthalène sulfonate de sodium, le bis-naphthalène sulfonate de polyméthylène et les N-méthyl-N-(acide à longue chaîne) laurates de sodium.

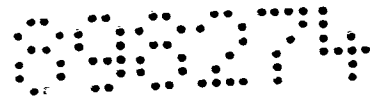
En opérant selon la présente invention, des quantités efficaces de composés ou de compositions selon l'invention sont appliquées aux plantes, ou aux sols contenant les plantes<sup>ou sont</sup>/incorporées dans le milieu aquatique selon toute manière convenable. L'application de compositions liquides et solides particulières aux plantes ou au sol peut être mise en oeuvre par des procédés habituels par exemple des dispositifs de formation de poussière, les dispositifs de pulvérisation télescopique et à main et des dispositifs de formation de poussière par pulvérisation. Les compositions peuvent également être appliquées à partir d'avions sous forme d'une poussière ou d'une pulvérisation de part leur efficacité à faible dosage. L'application de compositions herbicides aux plantes aquati-



ques est habituellement mis en oeuvre en ajoutant les compositions au milieu aquatique dans la zone où le contrôle des plantes aquatiques est souhaité.

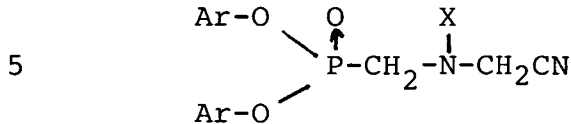
5 L'application d'une quantité efficace de composé ou composition<sup>s</sup> selon l'invention aux plantes est essentielle et critique pour la mise en oeuvre de l'invention. La quantité exacte de l'ingrédient actif à utiliser dépend de la réaction souhaitée de la part de la plante aussi bien  
10 que d'autres facteurs tels que des espèces de plantes et leur état de développement, et la quantité de chute de pluie ainsi que la glycine spécifique utilisée. Dans un traitement comme effoliant pour le contrôle de la croissance végétale, les ingrédients actifs sont appliqués  
15 en quantité d'environ 0,112 à environ 22,4 ou davantage de kg par hectare. Dans des traitements de pré-émergence, le taux d'application peut être d'environ 0,56 à environ 22,4 ou davantage de kg par hectare. Dans des applications pour le contrôle des plantes aquatiques, les ingrédients  
20 actifs sont appliqués en quantités d'environ 0,01 partie par million à environ 1000 parties par million, en fonction du milieu aquatique. Une quantité efficace pour le contrôle phytotoxique ou herbicide est cette quantité nécessaire  
25 pour un contrôle global ou sélectif c'est-à-dire une quantité phytotoxique ou herbicide. Il est admis qu'un spécialiste en la matière peut aisément déterminer depuis les enseignements de la description, y compris les exemples, le taux d'application approximatif.

30 Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux compositions et procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.



Revendications:

1. Composé caractérisé par ce qu'il a la formule:



où X est choisi dans le groupe comprenant le brome et le chlore; et les groupements Ar sont chacun choisis individuellement parmi les groupements comprenant les groupements aryles substitués ou non-substitués où les substituants sont choisis parmi les groupements alkyle inférieur, alkoxy inférieure et halogène.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente le chlore.

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que chaque groupe Ar est choisi parmi les groupements phényles substitués et non-substitués où les substituants sont choisis parmi les groupements comprenant le chlore, groupements méthyle et méthoxy.

4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ce composé est l'ester diphénylique de l'acide [chloro(cyanométhyl)amino] méthyl phosphonique.

5. Composition herbicide caractérisée à ce qu'elle comprend 5 à 95 parties en poids d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 95 à 5 parties en poids d'un adjuvant.

6. Procédé herbicide caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer à une plante une quantité efficace du point de vue herbicide d'une composition selon la revendication 5.

5 Approuvé:  
6 mots ajoutés.

Bruxelles, le 21 novembre 1983  
P.Pon. Société dite :  
MONSANTO COMPANY

