

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

⑫

N° 80 15994

Se référant : au brevet d'invention du 16 juillet 1980.

⑤4

Nouveaux dérivés de la pyridine, leur préparation et leur application pour le désherbage sélectif de cultures.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 D 213/78; A 01 N 43/40.

②2

Date de dépôt..... 16 juillet 1980.

③2 ③1

Priorité revendiquée ;

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 22-1-1982.

⑦1

Déposant : RHONE-POULENC AGROCHIMIE, résidant en France.

⑦2

Invention de : François de Reinach Hirtzbach et Dominique Ambrosi.

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

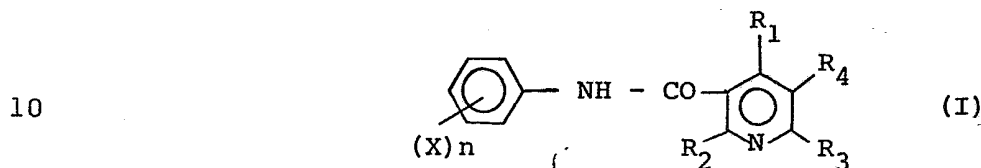
⑦4

Mandataire : Chaumette, Rhône-Poulenc Agrochimie,
B.P. 9163, 69263 LYON CEDEX.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente invention concerne de nouveaux dérivés de la pyridine, leur préparation, les compositions herbicides les contenant ainsi que leur application pour le désherbage sélectif de cultures, notamment du coton et du tournesol.

L'invention concerne les nouveaux dérivés de la pyridine répondant à la formule :



dans laquelle les substituants ont les significations indiquées ci-après, étant entendu que, dans ce qui suit, sauf indication contraire, l'adjectif "inférieur", appliqué à un radical organique signifie que ce radical comporte au plus six atomes de carbone.

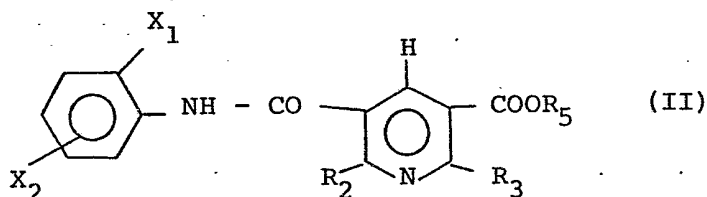
Dans la formule I :

- R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur,
- R_4 représente un radical choisi parmi :
 - . le radical -COOH ou un sel acceptable en agriculture que ce radical peut former avec une base minérale (par exemple soude, potasse) ou organique (par exemple une amine primaire secondaire ou tertiaire telle que une mono, di ou tri-alcanolamine),
 - . le radical -COOR₅ dans lequel R_5 représente un radical alkyle inférieur, le radical -CO-N $\begin{smallmatrix} \nearrow R_6 \\ \searrow R_7 \end{smallmatrix}$ dans lequel R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur,
 - . et le radical cyano.
- X représente un atome ou radical choisi parmi :

- . les atomes d'halogènes,
- . les radicaux alkyle inférieurs,
- . les radicaux alkoxy inférieurs,
- . les radicaux alcényle inférieurs,
- 5 . les radicaux alcényloxy inférieurs,
- . les radicaux halogénoalkyle inférieurs,
- . le radical amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle inférieurs, identiques ou différents, ou par le radical - CO- R₈
- 10 dans lequel R₈ représente un radical alkyle inférieur, alkoxy inférieur, alkylamino inférieur ou dialkylamino dans lequel chacune des parties alkyle, identiques ou différentes, comporte de 1 à 6 atomes de carbone,
- 15 . le radical nitro,
- . et le radical cyano.

- n est un nombre entier de 0 à 5 étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, les substituants X peuvent être identiques ou différents.

20 Parmi les composés selon la formule I, l'invention concerne plus particulièrement les composés répondant à la formule II :



dans laquelle :

30 - R₂ et R₃ ont la même signification que dans la formule I, mais représentent de préférence un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone (par exemple méthyle),

35 - R₅ a la même signification que précédemment, mais représente de préférence un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone (par exemple méthyle ou éthyle),.

- X_1 représente un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone (par exemple méthyle ou éthyle) ou un atome d'halogène (par exemple chlore),

5 - X_2 , identique ou différent de X_1 , représente un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone (par exemple méthyle ou éthyle) ou un atome d'halogène (par exemple chlore).

Parmi ces composés préférés, on peut citer, en particulier, les composés suivants :

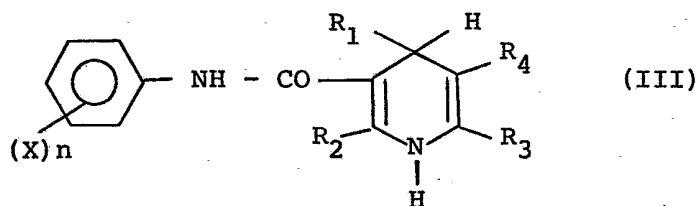
10 . diméthyl-2,6 (diméthyl-2,6 anilide)-3 éthoxycarbonyl-5 pyridine,

. diméthyl-2,6 (diéthyl-2,6 anilide)-3 éthoxycarbonyl-5 pyridine,

15 Les composés selon la formule I peuvent être préparés selon un procédé qui comprend les deux étapes successives A et B décrites ci-après :

- Etape A : Préparation de la dihydro-1,4 pyridine de formule III

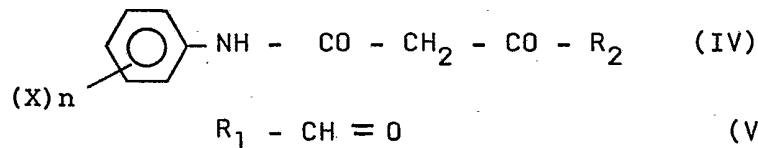
20

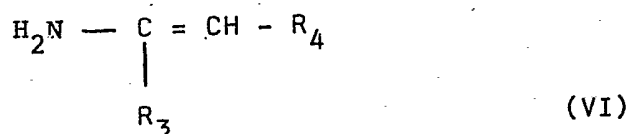


25

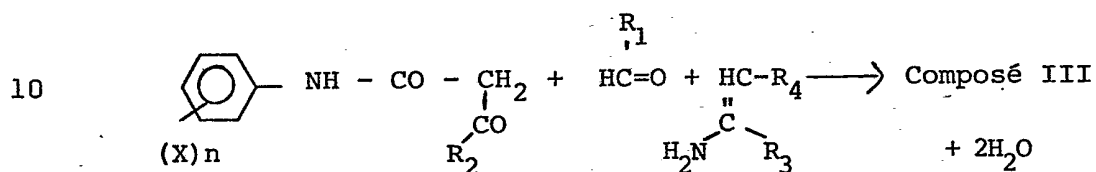
dans laquelle X , n , R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont la même signification que dans la formule I, selon un procédé qui consiste à faire réagir ensemble l'anilide de formule IV, l'aldéhyde de formule V et le dérivé aminoéthylénique de

30 formule VI :





5 dans lesquelles X, n, R₁, R₂, R₃ et R₄ ont la même signification que dans la formule I, selon le schéma réactionnel :



15 La réaction est exothermique. Elle s'effectue en milieu solvant organique dès la température ambiante. Elle peut également s'effectuer à température plus élevée (étant entendu que cette température doit rester inférieure à la température de dégradation thermique des réactifs de départ et des produits formés. Des températures comprises entre
20 15°C et 100°C donnent généralement de bons résultats.

Comme solvants appropriés, on peut citer des solvants organiques usuels, protiques ou aprotiques, comme les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques, les hydrocarbures halogénés, les alcanols inférieurs comme par exemple le méthanol, l'éthanol, 25 l'isopropanol, l'alcool tertibutylique, des éthers comme par exemple le diéthyléther, des nitriles comme par exemple l'acétonitrile, des amides comme le diméthylformamide. Avantageusement, la réaction est effectuée à la température
30 de reflux du solvant utilisé. Si nécessaire, la réaction peut être effectuée en vase clos ou sous atmosphère de gaz inerte par exemple d'azote.

La réaction selon l'étape A s'effectue dès la mise en présence des trois réactifs de formules IV, V et VI.
35 Pour cela, il est avantageux de dissoudre l'anilide (IV) et le composé aminoéthylénique (VI) dans un solvant approprié,

puis de faire réagir l'aldéhyde (V) sur la solution ainsi obtenue.

5 Le produit III est séparé du mélange réactionnel par les techniques usuelles, généralement, il cristallise à partir de ce mélange par simple refroidissement ou par addition d'eau.

10 Les produits de départ répondant aux formules V et VI sont disponibles dans le commerce. L'anilide répondant à la formule IV peut être préparé selon la méthode décrite dans "Organic Syntheses, volume 3, page 10", à partir de matières premières appropriées.

- Etape B : Déshydrogénation de la dihydro-1,4 pyridine de formule III pour donner le dérivé de pyridine répondant à la formule I.

15 Cette déshydrogénation peut être effectuée selon des méthodes en soi connues, décrites notamment dans Chemical Reviews 1972, Vol.72, No 1, p.31, telles que :

20 - par action d'un oxydant tel que l'acide nitreux ou l'acide nitrique (généralement formé in situ par action du nitrite de sodium sur l'acide acétique), l'acide chromique, l'iode ou le soufre,

- par chauffage de la dihydropyridine de formule III, si nécessaire en présence d'un catalyseur de déshydrogénation tel que par exemple le palladium.

25 Dans le cas de certains des composés préparés, on a observé de plus que la déshydrogénation de la dihydropyridine pour donner la pyridine correspondante s'effectue parfois spontanément dès la température ambiante, sans utilisation de catalyseur, au bout d'un temps plus ou moins long.

30 Avantageusement, le passage de la dihydropyridine de formule III à la pyridine de formule I s'effectue par action du nitrite de sodium sur une suspension de la dihydropyridine de formule III dans l'acide acétique. La réaction étant exothermique, il est généralement préféré de
35 refroidir le mélange réactionnel de façon à ce que sa température ne dépasse pas 25°C.

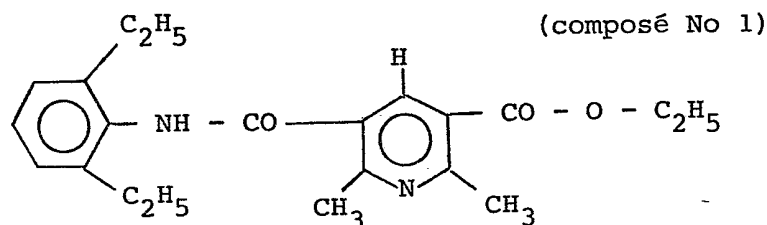
La pyridine de formule I est séparée du mélange réactionnel par les techniques usuelles. Généralement, elle est précipitée par neutralisation du mélange réactionnel par une base minérale telle que l'ammoniaque. Elle peut ensuite être purifiée par les méthodes usuelles telles que

recristallisation dans un solvant approprié (par exemple éthanol), chromatographie en phase liquide etc

Les exemples ci-après, décrits à titre non limitatif, illustrent la préparation des composés selon l'invention ainsi que leurs propriétés herbicides. La structure de ces composés a été confirmée par spectrométrie infra-rouge et/ou par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN), les spectres ayant été réalisés à 60 mégahertz dans le DMSO, avec l'hexaméthylène disiloxane comme référence interne.

Exemple 1 :

Préparation de la (diéthyl-2,6 anilide)-3-éthoxycarbonyl-5 lutidine-2,6 (composé No 1) ou selon une autre dénomination équivalente : diméthyl-2,6 (diéthyl-2,6 anilide)-3 éthoxycarbonyl-5 pyridine, de formule :



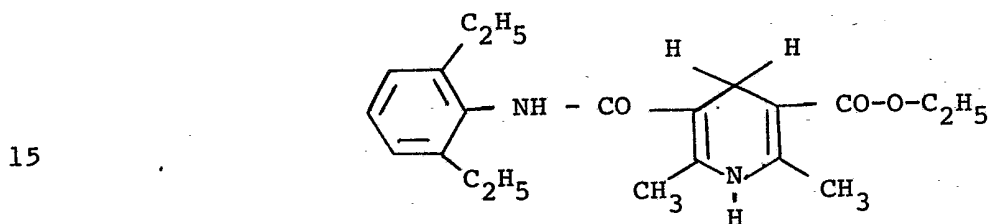
Dans un ballon tricol de 250 ml, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation mécanique centrale, on charge :

- 23,3 g (0,1 mole) de diéthyl-2,6 acétoacétanilide,
- 12,9 g (0,1 mole) de β - aminocrotonate d'éthyle,
- 50 ml d'éthanol.

Le mélange est agité puis chauffé de la température ambiante jusqu'à 35°C, jusqu'à dissolution complète des réactifs.

Après refroidissement à 20°C, on coule dans le mélange, en une minute, 10 ml d'une solution aqueuse à 30 % (en poids) de formaldéhyde (soit environ 0,1 mole). La réaction est exothermique et la température s'élève spontanément de 20°C jusqu'à 55°C environ. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant 60 mn.

Après refroidissement jusqu'à température ambiante, filtration, lavage par l'eau du précipité, on obtient 14,5 g d'un mélange comprenant d'une part la dihydro-1,4 (diéthyl-2,6 anilide)-3 éthoxycarbonyl-5 lutidine-2,6, de formule :



et d'autre part, comme sous-produit, la dihydro-1,4 di-(éthoxycarbonyl)-3,5 lutidine-2,6 dont la formation résulte de la condensation de deux moles de β - aminocrotonate d'éthyle et d'une mole de formaldéhyde.

Par recristallisation dans 250 ml d'éthanol, on obtient 9 g de dihydro-1,4 (diéthyl-2,6 anilide)-3 éthoxycarbonyl-5 lutidine-2,6 fondant à 209°C (rendement par rapport à l'acétoacétanilide : 25 %).

Dans le ballon décrit plus haut, on charge :

30 . 5,5 g de la dihydro-1,4 (diéthyl-2,6 anilide)-3 éthoxycarbonyl-5 lutidine-2,6 obtenue dans l'étape précédente,

. et 55 ml d'acide acétique.

Le mélange réactionnel est refroidi à 16°C et on ajoute alors par petites portions 1,2 g de nitrite de sodium.

35 La réaction exothermique est contrôlée par refroidissement à l'aide d'un bain de glace, de manière à ce que

la température du mélange réactionnel n'excède pas 25°C.

Après 30 mn d'agitation vers 20-25°C, le mélange réactionnel est versé sur de la glace et neutralisé par 75 ml d'ammoniaque concentrée. Le précipité obtenu est filtré et lavé à l'eau. Après filtration sur 120 g de silice, éluee par le mélange chlorure de méthylène/éther 8/2, on obtient 4,2 g du composé cherché (composé No 1).

- point de fusion : 216°C

- rendement (à partir de la dihydrolutidine): 77 %

10 - formule brute : $C_{21}H_{26}N_2O_3$.

Le diéthyl-2,6 acétoacétanilide de départ a été préparé par action de la diéthyl-2,6 aniline sur le dicétène, selon la méthode décrite dans "Organic Syntheses, Volume 3, page 10", dans le cas de la préparation de l'acétoacétanilide.

Exemple 2 : Préparation des composés No 2 à 19

En opérant selon la méthode décrite à l'exemple précédent, à partir des matières premières appropriées, les composés No 2 à 19 ont été préparés. Les formules et caractéristiques physicochimiques de ces composés sont indiquées dans le tableau 1 figurant à la fin de la description. Les rendements indiqués dans ce tableau sont calculés par rapport à l'acétoacétanilide de départ.

25 Exemple 3 : activité herbicide en serre, en prélevée des espèces végétales.

Dans des pots de 9 x 9 x 9 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.

30 On recouvre ensuite les graines d'une couche de terre d'environ 3 mm d'épaisseur.

Après humidification de la terre, les pots sont traités par pulvérisation d'une quantité de bouillie par pot correspondant à un volume de 500 l/ha et contenant la matière active à la dose considérée.

35 La bouillie a été préparée en diluant par une quan-

tité d'eau déterminée, de façon à obtenir la concentration voulue, une poudre mouillable ayant la composition pondérale suivante :

- matière active à tester..... 20 %
- 5 - support inerte solide : kaolinite 69 %
- agent tensioactif (défloculant):ligno-sulfonate de calcium 5 %
- agent tensioactif (mouillant) : isopropylnaphtalène sulfonate de sodium 1 %
- 10 - silice antimottante 5 %

Cette poudre a été obtenue en mélangeant et broyant les ingrédients dans un microniseur, de façon à obtenir une grosseur moyenne de particules inférieure à 40 microns.

- 15 Selon la concentration en matière active de la bouillie, la dose de matière active appliquée a été de 2 à 8 kg/ha.

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

- 25 Au bout de 35 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. Un pourcentage de destruction égal à 100 % indique qu'il y a eu destruction complète de l'espèce végétale considérée et un
- 30 pourcentage de 0 % indique que le nombre de plantes vivantes dans le pot traité est identique à celui dans le pot témoin.

Pour cet essai, les espèces végétales utilisées ont été les suivantes :

- | | | |
|----|----------------------------|------------------------|
| 35 | <u>Adventices</u> | <u>Symbole utilisé</u> |
| | Folle avoine (Avena fatua) | FAV |

	Digitaire (<i>Digitaria sanguinalis</i>)	DIG
	Panisse (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	PAN
	Ray-grass (<i>Lolium multiflorum</i>)	RAY
	Sétaire (<i>Setaria faberii</i>)	SET
5	Vulpin (<i>Alopecurus myosuroides</i>)	VUL
	Chénopode (<i>Chenopodium</i> sp)	CHE
	Morelle (<i>Solanum nigrum</i>)	MOR
	Moutarde (<i>Sinapis arvensis</i>)	MOU
	Stellaire (<i>Stellaria media</i>)	STE
10	<u>Cultures</u>	
	Coton (<i>Gossypium barbadense</i>)	COT
	Tournesol (<i>Helianthus annuus</i>)	TOU

Les résultats observés sont indiqués dans le tableau 2 figurant à la fin de la description.

15 Ces résultats montrent l'excellente activité herbicide des composés selon l'invention sur la plupart des adventices traitées, tant graminées que dicotylédones ainsi que leur sélectivité vis-à-vis des cultures considérées.

20 Pour leur emploi dans la pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls, mais le plus souvent sous forme de compositions qui font également partie de l'invention et qui contiennent, en général, en plus de la matière active selon l'invention, un ou plusieurs supports, solides ou liquides, acceptables en agriculture
25 et/ou un ou plusieurs agents tensioactifs, également acceptables en agriculture.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée
30 pour faciliter son application sur les plantes ou sur le sol. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides etc...) ou liquide (eau, alcools, fraction de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés etc ...).

35 L'agent tensioactif peut être un agent émulsion-

nant, dispersant, défloculant ou mouillant, de type ionique ou non ionique. 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.

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % environ (en poids) d'un ou plusieurs composés selon l'invention, de 1 % à 94,95 % environ de un ou plusieurs supports solides ou liquides et/ou de 0,1 % à 20 % environ de un ou plusieurs agents tensioactifs.

Toutefois, ces compositions peuvent contenir, de plus, toutes sortes d'autres ingrédients tels que, par exemple, des épaississants, des agents thixotropes, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des agents de pénétration, des stabilisants, des épaississants etc ... ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment herbicides, fongicides et insecticides) ou à propriétés favorisant la croissance des plantes (notamment des engrais) ou à propriétés régulatrices de la croissance des plantes. Plus généralement, les composés selon l'invention peuvent être associés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques usuelles de préparation des compositions pesticides.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées sous la forme de poudres mouillables, de poudres pour poudrage, granulés, solutions, de concentrés émulsionnables, d'émulsions, de concentrés en suspension et d'aérosols.

Les poudres mouillables, ou poudres à pulvériser contiennent habituellement de 20 à 95 % en poids de matière

active et contiennent généralement, en plus d'un support solide, de 0 à 5 % en poids d'agent mouillant, de 3 à 10 % en poids d'un ou de stabilisants et/ou d'autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs ou des agents antimottants, colorants etc ...

Elles sont préparées en mélangeant les constituants dans des mélangeurs et en les broyant dans des moulins ou autres broyeurs appropriés, broyeurs à air par exemple, de façon à obtenir la granulométrie voulue.

A titre d'exemple, voici la composition d'une poudre mouillable à 80 % (pourcentages en poids) :

. matière active (composé No 1)	80 %
. alkylnaphtalène sulfonate de sodium	2 %
. lignosulfonate de sodium	2 %
. silice antimottante	3 %
. kaolinite	13 %

Un autre exemple de poudre mouillable est donné ci-après :

. matière active (composé No 1)	50 %
. alkylnaphtalène sulfonate de sodium	2 %
. méthyl cellulose de faible viscosité	2 %
. terre de diatomées	46 %

Un autre exemple de poudre mouillable est donné ci-après :

. matière active (composé No 1)	90 %
. dioctylsulfosuccinate de sodium	0,2 %
. silice synthétique	9,8 %

Les granulés destinés à être disposés sur le sol sont habituellement préparés de manière qu'ils aient des dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et ils peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. En général, les granulés contiendront de 0,5 à 25 % de matière active et de 0 à 10 % en poids d'additifs comme des stabilisants, des agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

Les concentrés émulsionnables applicables en pulvé-

risation contiennent habituellement de 10 à 50 % en poids/-
volume de matière active. En plus de la matière active et
du solvant, ils peuvent également contenir, si nécessaire,
de 2 à 20 % en poids/volume d'additifs appropriés tels que
5 des agents tensioactifs, des stabilisants, des agents de
pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants,
des adhésifs.

Les concentrés en suspension, également applicables
en pulvérisation, sont préparés de manière que l'on obtien-
10 ne un produit fluide stable ne se déposant pas et ils con-
tiennent habituellement de 10 à 75 % en poids de matière
active, de 0,5 à 15 % en poids d'agents tensioactifs, de
0,1 à 10 % en poids d'agents thixotropes, de 0 à 10 %, d'ad-
15 ditifs appropriés, comme des antimousses, 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 sensiblement
insoluble : certaines matières solides organiques ou des
sels minéraux peuvent être dissouts dans le support pour
20 aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour
l'eau.

Les dispersions et émulsions aqueuses, obtenues en
diluant par de l'eau des compositions mentionnées plus
haut, notamment les poudres mouillables et concentrés émul-
25 sionnables selon l'invention, sont également comprises dans
le cadre général de la présente invention. Les émulsions
ainsi obtenues peuvent être du type eau-dans-l'huile ou du
type huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consis-
tance épaisse comme celle d'une mayonnaise.

30 Toutes ces dispersions et émulsions aqueuses ou
bouillies sont applicables aux cultures à désherber par
tout moyen convenable, principalement par pulvérisation, à
des doses qui sont généralement de l'ordre de 500 à 1 000
litres de bouillies à l'hectare.

35 Comme indiqué plus haut, l'invention concerne éga-
lement un procédé de désherbage de cultures telles que le

coton et le tournesol, selon lequel on applique sur les plantes et/ou sur le sol de la zone à désherber une quantité efficace d'au moins un des composés selon l'invention. Généralement, des quantités de matière active allant de 0,5
5 à 10 kg/ha donnent de bons résultats, étant entendu que le choix de la quantité de matière active à utiliser est fonction de l'intensité du problème à résoudre, des conditions climatiques et de la culture considérée. Le traitement est en général effectué en prélevée des cultures et adventices
10 ou en présemis des cultures avec incorporation dans le sol, bien que dans certains cas, selon le composé utilisé de bons résultats puissent également être obtenus par des traitements de post-levée.

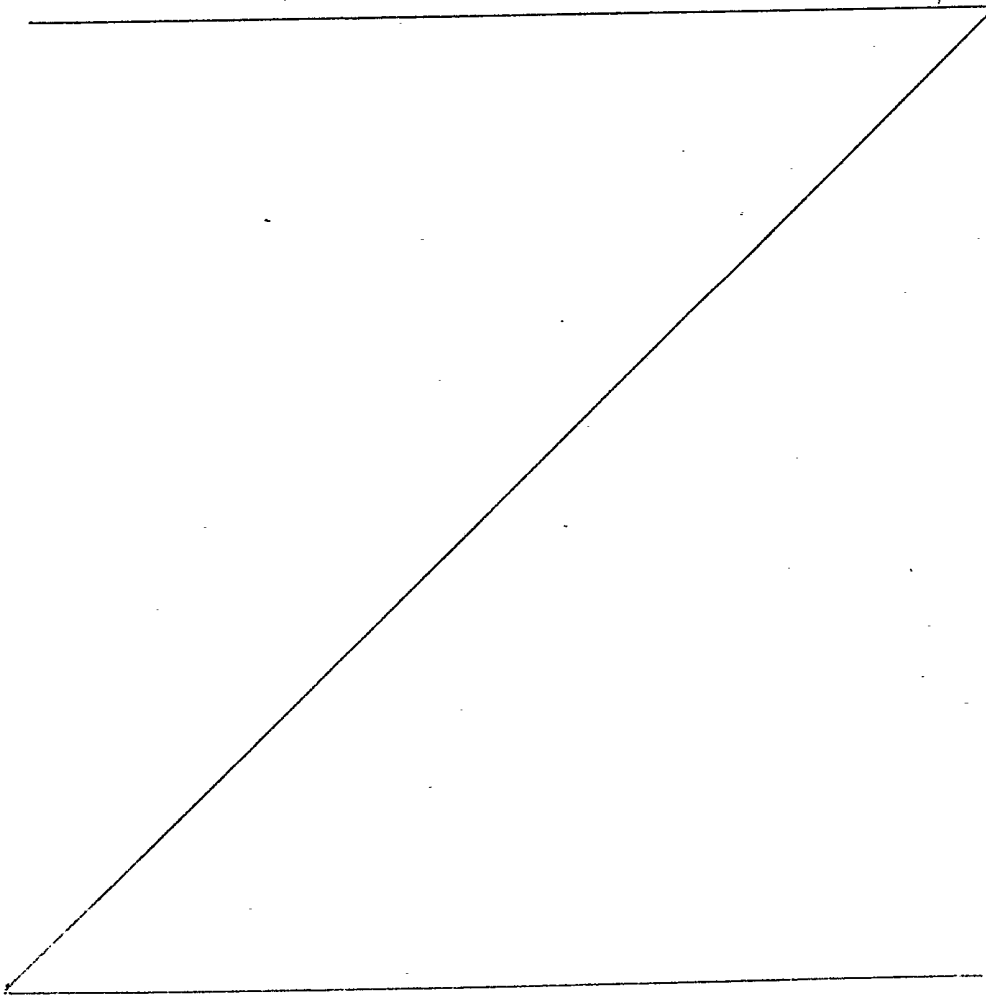
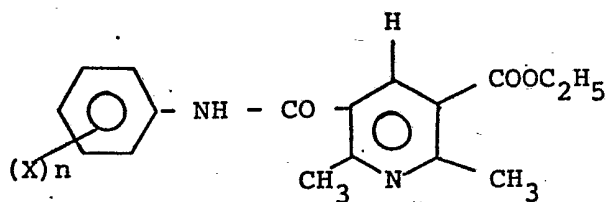


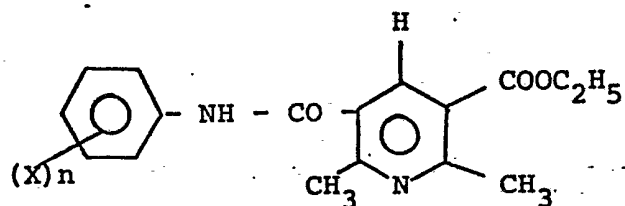
TABLEAU 1



Composé No		Formule brute	Point de Fusion (°C)	Rende- ment %
2		$C_{17}H_{18}N_2O_3$	105	11
3		$C_{17}H_{17}ClN_2O_3$	136	40
4		$C_{17}H_{17}FN_2O_3$	137	-
5		$C_{17}H_{17}ClN_2O_3$	88	23
6		$C_{17}H_{15}Cl_3N_2O_3$	189	51
7		$C_{18}H_{20}N_2O_3$	132	12
8		$C_{19}H_{22}N_2O_3$	188	4
9		$C_{20}H_{24}N_2O_3$	133	-

.../...

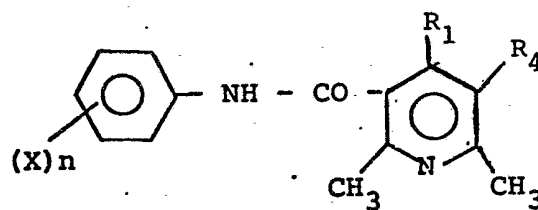
TABLEAU 1 (suite)



Composé No		Formule brute	Point de Fusion (°C)	Rende- ment %
10		$C_{19}H_{22}N_2O_3$	187	17
11		$C_{23}H_{30}N_2O_3$	159	-
12		$C_{20}H_{24}N_2O_3$	203	19
13		$C_{18}H_{20}N_2O_4$	86	-
14		$C_{17}H_{17}N_3O_5$	133	31
15		$C_{18}H_{17}F_3N_2O_3$	175	18,5
16		$C_{18}H_{16}Cl_2N_2O_3$	174	23,5
17		$C_{17}H_{16}Cl_2N_2O_3$	162	15

.../...

TABLEAU 1 (suite)



Composé No		R ₁	R ₄	Formule brute	Point de Fusion (°C)	Rendement %
17		H	-COO-CH ₃	C ₁₆ H ₁₅ ClN ₂ O ₃	142	32
18		H	-CN	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O	243	-
19		CH ₃	-COOC ₂ H ₅	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O ₃	huile	33

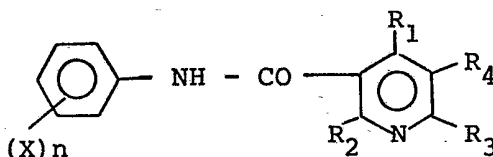
TABLEAU 2.

Activité herbicide en pré-levée - 100 = destruction complète
0 = aucune action herbicide

Composé No	Dose kg/ha	A D V E N T I C E S										C U L T U R E S	
		FAV	DIG	PAN	RAY	SET	VUL	CHE	MOR	MOU	STE	COT	TOU
2	8	10	90	50	5	100	20	100	100	30	0	0	0
3	8	50	100	50	20	100	80	100	100	30	15	-	-
4	4	5	80	30	10	100	20	80	100	10	5	0	0
	8	20	100	50	20	100	40	100	100	50	5	0	-
5	8	0	50	20	5	100	15	100	100	5	80	0	-
6	8	0	-	0	0	-	-	100	-	20	-	-	-
7	4	5	100	20	50	100	80	70	100	30	20	-	0
	8	50	100	70	60	100	100	95	100	40	40	-	-
10	2	5	100	50	10	100	20	100	100	25	95	0	0
	4	50	100	50	50	100	20	100	100	95	100	0	-
	8	80	100	80	50	100	70	100	100	95	100	0	-
17	8	90	-	30	80	-	-	30	-	60	-	-	-
18	8	90	-	30	30	-	-	100	-	100	-	-	-

REVENDICATIONS

1 - Dérivé de la pyridine, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :



10 dans laquelle :

- R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

15 - R_4 représente un radical choisi parmi :

- . le radical - COOH ou un sel acceptable en agriculture que ce radical peut former avec une base minérale ou organique,
- . le radical - COOR_5 dans lequel R_5 représente un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . le radical - $\text{CO} - \text{N} \begin{matrix} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{matrix}$ dans lequel R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . et le radical cyano.

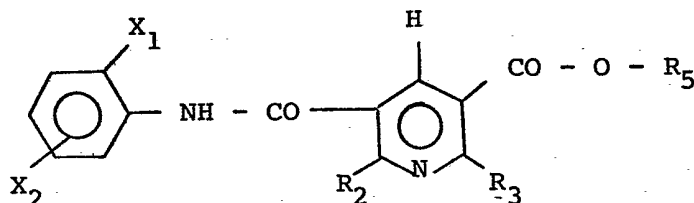
25 - X représente un atome ou radical choisi parmi :

- . les atomes d'halogène,
- . les radicaux alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . les radicaux alkoxy contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . les radicaux alcényle contenant de 2 à 6 atomes de carbone,
- . les radicaux alcényloxy contenant de 2 à 6 atomes de carbone,

- . les radicaux halogénoalkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- . le radical amino, éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, contenant chacun de 1 à 6 atomes de carbone, ou par le radical - CO - R₈ dans lequel R₈ représente un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, alkoxy contenant de 1 à 6 atomes de carbone, alkylamino contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou dialkylamino dans lequel chacune des parties alkyle, identiques ou différentes, comporte de 1 à 6 atomes de carbone,
- . le radical nitro,
- . et le radical cyano.

- n est un nombre entier de 0 à 5, étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, les substituants X peuvent être identiques ou différents.

2 - Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



dans laquelle :

- R₂, R₃ et R₅ ont la même signification que dans la revendication 1,

- X₁ représente un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène,

- X₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène.

3 - Composé selon la revendication 2, caractérisé

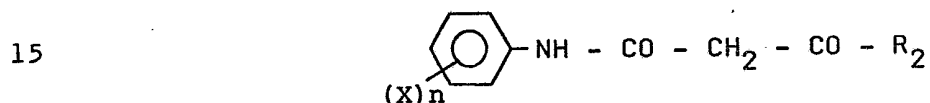
en ce qu'il est choisi parmi la diméthyl-2,6 (diéthyl-2,6 anilide)-3 éthoxycarbonyl-5 pyridine, et la diméthyl-2,6 (diméthyl-2,6 anilide)-3 éthoxycarbonyl-5 pyridine.

4 - Composition herbicide, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 3.

5 - Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient, en poids, de 0,05 % à 95 % de matière active.

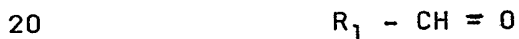
6 - Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, en une première étape, on fait réagir ensemble :

a - l'anilide de formule :



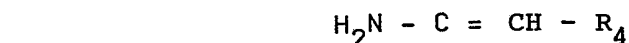
dans laquelle X, n et R₂ ont la même signification que dans la revendication 1,

b - l'aldéhyde de formule :



dans laquelle R₁ a même signification que dans la revendication 1,

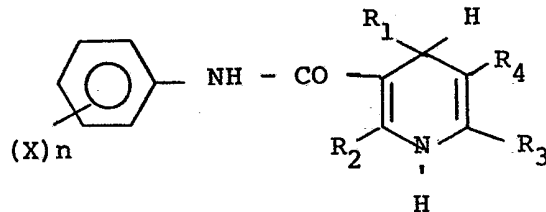
c - et le dérivé aminoéthylénique de formule :



R₃

dans laquelle R₃ et R₄ ont la même signification que dans la revendication 1, pour donner la dihydropyridine de formule :

30



et en ce que, en une deuxième étape, la dihydropyridine obtenue dans l'étape précédente est déshydrogénée pour donner le composé selon la revendication 1.

5 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la première étape est effectuée en milieu solvant organique, à une température comprise entre 15°C et 100°C.

10 8 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la deuxième étape est effectuée par action du nitrite de sodium sur une solution dans l'acide acétique de la dihydropyridine résultant de l'étape précédente.

15 9 - Procédé de désherbage de cultures de coton et tournesol, caractérisé en ce qu'on applique sur les zones cultivées, en prélevée des cultures ou en présemis des cultures avec incorporation dans le sol, une quantité efficace d'au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 4.