

Brevet N° **82726** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du **25.08.1980**
 Titre délivré : **15 DEC. 1980**



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Nitrokémia Ipartelepek, 8184 Füzfőgyártelep, Hongrie,
 représentée par Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg,
 agissant en qualité de mandataire (1)

dépose(nt) ce vingt-cinq août mil neuf cent quatre-vingt
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg : (2)

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (3)

Compositions antidotes d'herbicides contenant des
 N-(acétyl substitué)-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amides. (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Füzfőgyártelep le 13 août 1980
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le vingt-cinq août mil neuf cent quatre-vingt
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 (voir annexe) (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) / déposée(s) en (7) /
 le / (8)

au nom de / (9)
 élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)
 sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à / mois. (11)

Le mandataire
Jean Waxweiler

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :
25.08.1980

à 15.00
 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu, représenté par agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
 en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
 pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) ou 18 mois

LISTE DES INVENTEURS:

Dr.Katalin Görog née Privitzer, 1016 Budapest, Orom u. 14, Hongrie

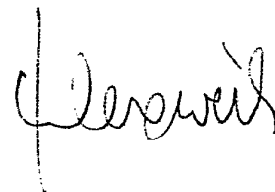
Erzsébet Dudar, 1011 Budapest, Bem J. u. 16/c, Hongrie

Iván Gárdi, 1116 Budapest, Fehérvári uti ltp. 9. ép. 1-3, Hongrie

Mária Kocsis née Bágyi, 1035 Budapest, Raktár u. 16, Hongrie

Sándor Gaál, 1142 Budapest, Kelen J. u. 4, Hongrie

Dr.Gábor Kovács, 5600 Békéscsaba, Hongrie

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Privitzer', is written over the printed name of Dr. Katalin Görog.

Brevet N°

827226

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 25.08.1980

Titre délivré :



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Nitrokémia Ipartelepek, 8184 Füzfőgyártelep, Hongrie,
représentée par Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg,
agissant en qualité de mandataire (1)

dépose(nt) ce vingt-cinq août mil neuf cent quatre-vingt (2)

à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (3)

Compositions antidotes d'herbicides contenant des
N-(acétyle substitué)-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amides. (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Füzfőgyártelep le 13 août 1980

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. / planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le vingt-cinq août mil neuf cent quatre-vingt

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

(voir annexe) (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) / déposée(s) en (7) /

le / (8)

au nom de (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à / mois. (11)

Le mandataire

Jean Waxweiler

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

25.08.1980

à 15.00 heures

Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
d.



A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu, représenté par agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 12 ou 18 mois

MEMOIRE DESCRIPTIF

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

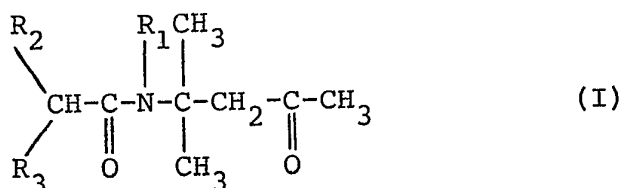
AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

NITROKEMIA IPARTELEPEK

Compositions antidotes d'herbicides

contenant des N-(acétyle substitué)-N-(4-méthyl-
2-pentanon-4-yl)-amides.

La présente invention concerne des compositions antidotes d'herbicides contenant des N-(acétyle substitué)-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amides. Plus particulièrement, l'invention concerne des compositions antidotes d'herbicides comprenant au moins un composé actif comme herbicide tel que défini ci-dessous et un antidote à ce composé correspondant à la formule générale (I)



où

R_1 est un hydrogène, un alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un alcényle ayant de 2 à 5 atomes de carbone,

R_2 est un hydrogène, un chlore ou un chloroalcoyle,

R_3 est un chlore ou un chloroalcoyle,

avec la précision que si R_2 et R_3 représentent un chlore,

R_1 est un hydrogène.

Il est bien connu qu'un grand nombre des composés herbicides disponibles dans le commerce sont non seulement efficaces contre les mauvaises herbes indésirables, mais peuvent également causer de graves dommages aux cultures. Cet effet phytotoxique indésirable aboutit à une perte de rendement de la récolte.

La phytotoxicité observée dépend de la dose employée, mais on peut généralement établir que des doses correspondant à un effet de destruction d'environ 90 % des mauvaises herbes provoquent déjà de sérieuses malformations et rabougrissements des cultures et réduisent donc leur rendement.

Parmi les nombreux composés herbicides dont on dispose, les thiolcarbamates seuls ou mélangés à d'autres herbicides ont atteint un degré relativement élevé de succès commercial. Il est donc très regrettable que parmi les herbicides contenant des N,N-dialcoyl-S-alcoyl-thiolcarbamates, seul le composé le moins actif, le N,N-diisobutyl-S-éthyl-thiolcarbamate (Sutan) se soit révélé être un herbicide sélectif. Par exemple, le N,N-dipropyl-S-éthyl-thiolcarbamate (EPTC) qui est considérablement plus efficace, est assez phytotoxique pour les plantes cultivées, et peut ainsi aboutir par exemple dans le cas du maïs à une perte d'environ 30 à 50 % du rendement.

Les essais antérieurs pour résoudre ce problème font intervenir un traitement des plantes avec certains agents antagonistes. Ainsi, selon les demandes de brevets allemands publiées sous le n° 2 218 097 et 2 350 800, on peut réduire la phytotoxicité des herbicides aux thiolcarbamates en ajoutant de 0,0001 à 30 % en poids d'un dérivé de dichloroacétamide N,N-disubstitué au composé actif comme herbicide et en effectuant le traitement avec une combinaison desdits herbicides et des dérivés de dichloroacétamide. Les brevets américains n° 3 131 509 et 3 702 759 décrivent l'emploi de l'acide 1,8-naphtalique ou d'un de ses sels ou esters comme antagoniste. Cependant, ces antagonistes n'ont pas eu beaucoup de succès.

On a trouvé de façon surprenante que l'on

peut éliminer ou réduire efficacement la phytotoxicité des herbicides contenant des thiolcarbamates en utilisant une quantité efficace comme antidote d'un N-(acétyle substitué)-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide de formule générale I où R_1 , R_2 et R_3 sont tels que définis ci-dessus.

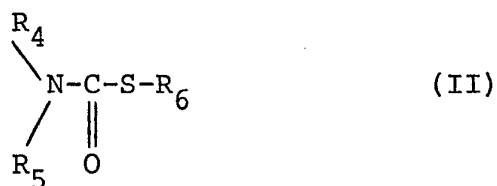
Dans la description ci-dessus et d'un bout à l'autre de la description, le terme "alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone" décrit des groupes hydrocarbonés aliphatiques saturés à chaîne droite ou ramifiée ayant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple les groupes méthyle, éthyle, n- ou isopropyle, n-hexyle, etc.

Le terme "alcényle ayant de 2 à 5 atomes de carbone" est utilisé ici pour décrire des groupes hydrocarbonés aliphatiques insaturés à chaîne droite ou ramifiée ayant de 2 à 5 atomes de carbone, par exemple les groupes vinyle, allyle, isopropényle, etc.

L'expression "antidote" ou "quantité efficace comme antidote" est employée pour décrire l'effet qui tend à s'opposer à la réaction défavorable normale que l'herbicide pourrait autrement produire.

Les composés de formule générale I sont connus des spécialistes et peuvent par exemple être préparés par analogie avec les procédés illustrés par les exemples 1 à 4 ci-dessous.

Les herbicides contenant des thiolcarbamates, que l'on peut de préférence combiner avec les antidotes de formule générale I sont des dérivés de N,N-dialcoyl-S-alcoyl-thiolcarbamate de formule générale II



où

R_4 et R_5 peuvent être semblables ou différents et peuvent représenter un groupe alcoyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, ou

5 R_4 et R_5 forment ensemble un groupe alcoylène ayant de 4 à 6 atomes de carbone,

R_6 est un alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un alcényle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

10 Les compositions selon l'invention peuvent être appliquées sous n'importe quelle forme commode. On peut ainsi les formuler en concentrés émulsifiables, en poudres mouillables, en poudres, en granulés ou sous n'importe quelle autre forme pratique. On peut aussi formuler les herbicides et les antidotes séparément.

15 La quantité d'antidote présente dans les compositions selon l'invention peut varier d'environ 0,001 à 50 % en poids, de préférence de 0,01 à 50 % en poids par rapport au composé actif comme herbicide. La quantité exacte du composé antidote est généralement
20 déterminée d'après des critères économiques pour obtenir la quantité la plus efficace utilisable. On doit comprendre qu'on emploie une quantité non phytotoxique de composé herbicide dans les compositions herbicides ici décrites.

25 Les compositions peuvent également contenir des supports solides ou liquides inertes classiquement employés dans la préparation des compositions de protection des plantes. La quantité totale du composé actif comme herbicide et de l'antidote dans les compo-
30 sitions selon l'invention est de préférence de 10 à 90 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La présente invention fournit également un procédé pour lutter contre les mauvaises herbes consis-

tant à appliquer à leur habitat une quantité active comme herbicide d'une composition selon l'invention.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, on mélange une quantité non phytotoxique d'un composé actif comme herbicide avec un herbicide choisi et, dans une formulation convenable, on l'incorpore au sol avant ou après la plantation des semences. Il faut cependant comprendre que les formulations séparées de l'herbicide et de l'antidote peuvent également être employées et incorporées au sol l'une après l'autre. De plus, on peut traiter les semences des cultures elles-mêmes avec une formulation convenable d'un antidote de formule générale I puis les planter dans un sol préalablement traité avec l'herbicide, ou les planter dans un sol non encore traité à l'herbicide et que l'on traite ultérieurement avec l'herbicide. La désinfection des semences avec les antidotes de formule générale I se révèle être le mode d'application préféré.

L'invention comprend également un procédé de protection des cultures contre les dommages causés par un composé actif comme herbicide impliquant d'appliquer aux plantes une quantité efficace comme antidote d'un antidote de formule générale I.

On trouvera des détails plus précis de l'invention dans les exemples suivants, qui ne doivent limiter la portée de l'invention en aucune manière.

Préparation des composés de formule générale I

Exemple 1

N-(2,2-Dichloroacétyl)-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide

Dans une suspension de 0,1 mole d'oxalate de 4-amino-4-méthyl-2-pentanone dans le benzène, on verse goutte à goutte, entre 0 et 15°C, une solution aqueuse à 40 % contenant 0,4 mole d'hydroxyde de sodium, puis

on ajoute goutte à goutte 0,15 mole de chlorure de dichloroacétyle. Lorsque l'addition est terminée, on agite le mélange réactionnel à la température ambiante pendant 2 h, puis on sépare le précipité par filtration.

5 On sépare les phases benzénique et aqueuse, on lave la phase benzénique à neutralité avec de l'eau, on sépare le benzène par distillation et on recristallise le résidu à partir de l'hexane. Après recristallisation, le produit fond à 43°C.

10 Analyse :

Calculé : N = 6,09 %, Cl = 30,82 % ;

Trouvé : N = 5,97 %, Cl = 30,57 %.

Par chromatographie en phase gazeuse, on n'obtient qu'un seul pic, qui est différent des pics caractéristiques des composés de départ, c'est-à-dire
15 qu'on obtient un produit uniforme.

Exemple 2

N-(2,2-Dichloroacétyl)-N-allyl-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide

20 En partant de l'allyl-amine, de l'oxyde de mésityle et de l'acide oxalique ou de l'oxalate de 4-amino-4-méthyl-2-pentanone, du bromure d'allyle et d'un agent liant acide, on prépare le N-oxalyl-N-allyl-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide. Dans une suspension de
25 0,1 mole de N-oxalyl-N-allyl-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide dans le benzène on verse goutte à goutte une solution aqueuse à 40 % contenant 0,4 mole d'hydroxyde de sodium, tout en agitant entre 0 et 5°C, puis on ajoute goutte à goutte 0,15 mole de chlorure de dichloro-
30 acétyle. On agite le mélange réactionnel à la température ambiante, on sépare le précipité par filtration et on sépare les phases benzénique et aqueuse. On lave la phase benzénique à neutralité avec de l'eau, on sèche sur sulfate de sodium anhydre et on sépare le benzène par

distillation. On peut utiliser le résidu sans autre purification.

Analyse :

Calculé : N = 5,26 %, Cl = 26,64 % ;
 5 Trouvé : N = 5,38 %, Cl = 25,97 %.

Exemple 3

N-(3-Chloropropionyl)-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide

Dans une suspension de 0,1 mole d'oxalate de
 10 4-amino-4-méthyl-2-pentanone dans le benzène on verse
 goutte à goutte une solution aqueuse à 40 % contenant
 0,4 mole d'hydroxyde de sodium, tout en agitant entre
 0 et 5°C, puis on ajoute goutte à goutte 0,15 mole de
 chlorure de 3-chloropropionyle. On suit ensuite le procédé
 15 décrit dans l'exemple 1.

Analyse :

Calculé : N = 6,81 %, Cl = 17,24 % ;
 Trouvé : N = 7,05 %, Cl = 17,10 %.

Exemple 4

20 N-(2,2-Dichloroacétyl)-N-éthyl-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide

En partant de l'éthylamine, de l'oxyde de
 méthylyle et de l'acide oxalique ou de l'oxalate de
 4-amino-4-méthyl-2-pentanone et de l'iodure d'éthyle en
 25 présence d'un agent liant acide on prépare le N-oxyl-
 N-éthyl-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide. On fait
 réagir plus avant le composé obtenu avec du chlorure de
 dichloroacétyle en présence d'un agent liant acide
 comme il est dit dans l'exemple 2.

30 Analyse :

Calculé : N = 5,51 %, Cl = 27,90 % ;
 Trouvé : N = 5,38 %, Cl = 27,47 %.

Les formulations préparées à partir des compositions selon l'invention sont précisées par les

exemples suivants.

Exemple 5

Concentré émulsifiable

	Composé de l'Exemple 3	50 % en poids
5	xylène	45 % en poids
	polyoxyéthylène-alcoyl- aryl éther	5 % en poids

Le concentré peut facilement être émulsifié avec de l'eau et appliqué par pulvérisation.

10 Exemple 6

Concentré émulsifiable

	N,N-dipropyl-S-éthyl-thiolcarbamate	50 % en poids
	N-(2,2-dichloroacétyl)-N-(4-méthyl- 2-pentanon-4-yl)-amide	5 % en poids
15	xylène	40 % en poids
	polyoxyéthylène-alcoylaryl éther	5 % en poids

Exemple 7

Poudre mouillable

	N-(2,2-dichloroacétyl)-N-(4-méthyl- 2-pentanon-4-yl)-amide	70 % en poids
20	Kaolin	15 % en poids
	acide silicique actif	10 % en poids
	sulfonate d'alcool gras	2,5 % en poids
	sel de sodium d'acide sulfonique	2,5 % en poids

25 On pèse les ingrédients dans un broyeur à boulets et on les broie pendant 3 h pour donner la formulation désirée.

Les exemples suivants précisent l'emploi et l'activité des compositions selon l'invention.

30 Les expériences sont effectuées en serre dans des pots que l'on remplit de sol sablonneux et limoneux. Dans chaque pot on plante 15 graines à une profondeur de 5 cm. On maintient les pots en serre à une température de 20 à 30°C et on arrose à volonté. On

procède à toutes les expériences à 4 reprises et on évalue les résultats sur la base de l'échelle EWRC internationalement acceptée. Selon cette échelle, la note 1 signifie qu'on n'observe aucun effet dommageable, tandis que la note 9 s'applique à une attaque totale.

Exemple 8

Plante cultivée : maïs

Herbicide : N,N-dipropyl-S-éthyl-thiolcarbamate (EPTC) préparé sous forme de concentré émulsifiable "Eptam 6E".

Antidote connu utilisé aux fins de comparaison :

N,N-diallyl-2,2-dichloroacétylamide.

On incorpore l'herbicide au sol à une profondeur de 5 cm avant de planter les semences de maïs. On applique simultanément les composés expérimentaux de formule générale (I) à partir des concentrés émulsifiables. On emploie l'herbicide à raison de 13 litres/ha, et les doses des antidotes testés sont données au tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU I

Traitement	Dose d'antidote (kg de matière active/ha)	Résultats à l'échelle EWRC	
		au bout d'1 se- maine	au bout de 3 se- maines
EPTC seul	-	9	9
EPTC + N,N-diallyl-2,2-	0,5	4	4
-dichloroacétamide	1,0	4	3
EPTC + N-(2,2-dichloroacétyl)-	0,5	4	4
-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-	1,0	3	2
amide	2,0	2	1

TABLEAU I (suite)

EPTC + N-(3-chloropropionyl)-N-	0,5	6	4
(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-	1,0	4	3
amide	2,0	3	2

Les résultats donnés dans le tableau ci-dessus montrent clairement que la phytotoxicité d'une dose de 13 l par ha d'EPTC, qui correspond à peu près au double de la dose classique, est effectivement réduite par les composés de formule générale I testés.

Exemple 9

Plante cultivée : maïs

Herbicide : N,N-dipropyl-S-éthyl-thiolcarbamate (EPTC) présenté sous forme de concentré émulsifiable "Eptam 6E".

Antidote connu utilisé aux fins de comparaison :
N,N-diallyl-2,2-dichloroacétamide.

Dans cette expérience, on traite les semences avec des doses de 0,25 ; 0,50 et 1,00 kg des antidotes testés pour 100 kg de dose de semence. On incorpore l'herbicide au sol avant de planter, à une dose de 13 l/ha. Les résultats obtenus sont donnés au Tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

Pulvérisation	Traitement désinfection des semences	Dose d'antidote (kg/100 kg de semences)	Résultats à l'échelle EWRC	
			au bout d'1 semaine	au bout de 3 semaines
EPTC		-	9	9
EPTC + N,N-diallyl-2,2-dichloro-		0,5	5	4
roacétamide		1,0	5	4

TABLEAU 2 (suite)

EPTC + N-(2,2-dichloroacétyl)-	0,25	3	2
N-(4-méthyl-2-pentanon-	0,50	2	2
4-yl)-amide	1,00	2	1
EPTC + N-(3-chloropropionyl)-N-	0,25	4	3
(4-méthyl-2-pentanon-4-yl)-	0,50	3	3
amide	1,00	3	3

L'activité d'antidote des composés de formule générale I selon l'invention est également clairement illustrée par les résultats obtenus dans des essais sur le terrain. Dans les essais sur le terrain présentés ci-dessous, on évalue la phytotoxicité sur la base de l'échelle internationale EWRC mentionnée ci-dessus. Pour l'évaluation de l'activité herbicide on utilise une autre échelle allant de 1 à 9, où 1 représente une action herbicide de 100 %, tandis que 9 correspond à un effet herbicide égal à zéro.

Exemple 10

Plante cultivée : maïs

Herbicide : N,N-dipropyl-S-éthyl-thiolcarbamate (EPTC) présenté sous forme de concentré émulsifiable "Eptam 6E".

Mauvaises herbes testées : *Echinochloa crus galli* (fréquence dans le champ non traité : 70 %).

Amaranthus retroflexus (fréquence dans le champ non traité : 25 %).

Dans le tableau ci-dessous, "p" signifie que le traitement est essentiellement réalisé comme il est dit dans l'exemple 8, "sd" signifie que les plantes ont été désinfectées et que le traitement a été effectué essentiellement selon l'exemple 9.

On emploie l'herbicide selon une dose de
13 l/ha.

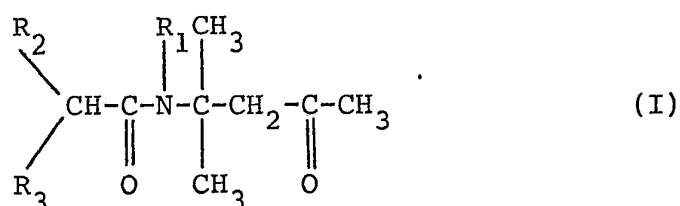
Les résultats obtenus sont résumés au Tableau
3 ci-dessous.

TABLEAU 3					
Traitement	Dose d'antidote (kg de matière active/ha) (kg de matière active/100 kg de semences)	Phytotoxi- cité au bout d'1 se- maine	au bout de 3 semaines	Action Herbi- cide au bout d'1 se- maine	au bout de 3 semaines
EPTC seul	-	8	7	1	1
EPTC + N-(2,2-dichloroacétyl)-	0,5 p	3	3	1	1
N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-	1,0 p	3	2	1	1
amide	2,0 p	2	1	1	1
	0,25 sd	3	2	1	1
	0,5 sd	2	1	1	1
	1,0 sd	2	1	1	1

On obtient pratiquement les mêmes résultats en remplaçant l'EPTC par le N,N-diisobutyl-S-éthylthiolcarbamate, le N,N-hexaméthylène-S-éthylthiolcarbamate ou le N,N-diisopropyl-S-(2,3,5-trichloroallyl)-thiolcarbamate.

REVENDEICATIONS

1. Composition herbicide comprenant au moins un herbicide au thiolcarbamate et un antidote à ce composé correspondant à la formule générale (I)



où

- 5 R_1 est un hydrogène, un alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un alcényle ayant de 2 à 5 atomes de carbone,
- R_2 est un hydrogène, un chlore ou un chloroalcoyle,
- R_3 est un chlore ou un chloroalcoyle,
- 10 avec la précision que si R_2 et R_3 représentent un chlore, R_1 est un hydrogène.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend comme herbicide au thiolcarbamate un dérivé de N,N-dialcoyl-S-alcoyl-thiolcarbamate de formule générale II



où

- R_4 et R_5 peuvent être semblables ou différents et peuvent représenter un groupe alcoyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, ou
- 20 R_4 et R_5 forment ensemble un groupe alcoylène ayant de 4 à 6 atomes de carbone,

R_6 est un alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un alcényle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle comprend comme herbicide au thiolcarbamate le N,N-dipropyl-S-éthyl-thiolcarbamate, le N,N-diisobutyl-S-éthyl-thiolcarbamate, le N,N-hexaméthylène-S-thiolcarbamate ou le N,N-diisopropyl-S-(2,3,5-trichloroallyl)-thiolcarbamate.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend comme antidote le N-(2,2-dichloroacétyl)-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide ou le N-(3-chloropropionyl)-N-(4-méthyl-2-pentanone-4-yl)-amide.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé antidote est présent en une quantité de 0,001 à 50 % en poids du composé actif comme herbicide.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend également un support ou diluant inerte.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la quantité totale de l'herbicide au thiolcarbamate et de l'antidote est de 10 à 90 % en poids par rapport au poids total de la composition.

8. Procédé de lutte contre les parasites végétaux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer à leur habitat une quantité efficace comme herbicide d'une composition selon la revendication 1.

9. Procédé de protection des cultures contre les dommages causés par les herbicides au thiolcarbamate, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer aux plantes ou à leurs semences une quantité non phytotoxique, efficace comme antidote d'un composé de formule générale I selon la revendication 1.