



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: A 01 N

39/02

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

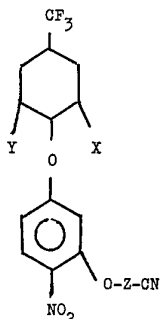
623 987

⑳ Numéro de la demande: 10490/77

㉔ Date de dépôt: 29.08.1977

㉓ Priorité(s): 31.08.1976 US 719471

㉔ Brevet délivré le: 15.07.1981

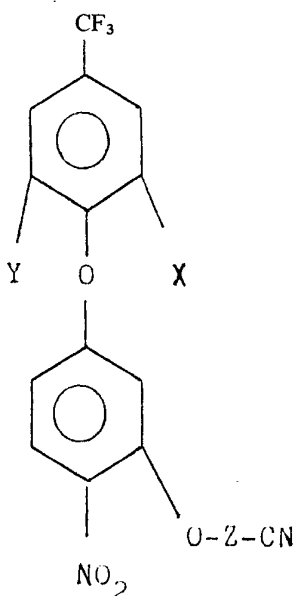
④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.07.1981㉔ Titulaire(s):
Rohm & Haas Company, Philadelphia/PA (US)㉔ Inventeur(s):
Wayne Orrin Johnson, Warminster/PA (US)㉔ Mandataire:
Pierre Ardin & Cie, Genève⑤④ **Composition herbicide.**⑤⑦ La composition herbicide comprend un diphenyl-
éther substitué herbicide de formule générale

dans lequel X, Y, Z ont les significations indiquées à la revendication 1, ce diphenyléther étant mélangé à un support ou un diluant acceptable en agronomie.

La composition herbicide susdite est utilisable pour lutter contre les mauvaises herbes dans une zone de production de récoltes agronomiques.

REVENDICATIONS

1. Composition herbicide comprenant un diphenyléther substitué herbicide et un support (ou un diluant) acceptable en agromonie, caractérisée en ce que cet éther est de formule générale:



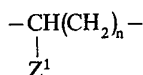
où X représente un atome d'hydrogène, un radical halogéno, trifluorométhyle, alcoyle en C₁-C₄ ou cyano, Y représente un atome d'hydrogène, un radical halogéno ou trifluorométhyle, et

Z représente un radical alcoylène divalent en C₁-C₄.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que Y représente un atome d'hydrogène dans la formule susdite.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que X représente un radical halogéno dans la formule susdite.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que Z est un groupe



où Z¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle en C₁-C₃ et n est égal à zéro ou 1.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que X représente un radical chloro, Z¹ représente un atome d'hydrogène et n est égal à 1 dans la formule susdite.

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que X représente un radical chloro, Z¹ représente un radical méthyle et n est égal à zéro dans la formule susdite.

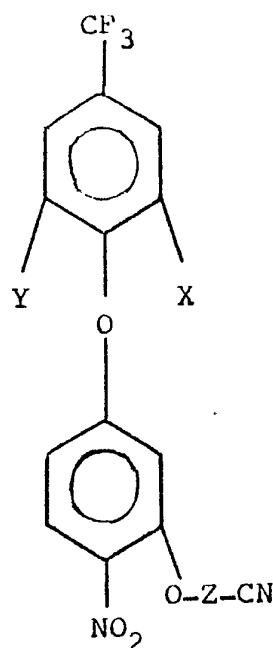
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est sous forme: a) de granules, d'un aérosol ou d'une poudre, ou b) d'une poudre mouillable, d'un concentré émulsifiable ou d'une émulsion concentrée fluide, ces formes contenant chacune un agent tensio-actif.

8. Utilisation de la composition selon la revendication 1, pour lutter contre les mauvaises herbes dans une zone de production de récoltes agronomiques destinées à la vente, caractérisée en ce qu'elle consiste à appliquer: a) aux surfaces de la zone de production, avant la sortie de terre des mauvaises herbes, ou b) aux pousses des mauvaises herbes de la zone de production, la composition en une quantité efficace pour lutter contre la croissance des mauvaises herbes.

La présente invention a pour objet une composition herbicide comprenant un diphenyléther substitué herbicide et un support (ou un diluant) pour cet éther acceptable en agromonie.

Certains éthers diphenyliques se sont révélés être des agents utiles pour lutter contre les mauvaises herbes. Cependant, l'examen des groupes substituants fixés aux cycles phényles d'un éther diphenylique ne permet pas de prévoir son efficacité comme herbicide et très souvent des composés très étroitement apparentés ont des activités très différentes. Divers éthers diphenyliques ont des domaines d'activité ou de sélectivité superposés (empiétants) ou complémentaires et ils peuvent donc être utiles en combinaison pour lutter contre diverses mauvaises herbes, par application d'une composition unique. De plus, les éthers diphenyliques décrits à ce jour comme herbicides ne sont pas totalement efficaces. Un herbicide idéal doit permettre une lutte sélective contre les mauvaises herbes pendant la totalité de la saison de culture par une seule administration à des taux d'application faibles. Il doit être capable de lutter contre toutes les mauvaises herbes courantes en les tuant à l'état de graines non germées, de graines en cours de germination, de pousses et de plantes en cours de développement. En même temps, l'herbicide ne doit ni présenter de phytotoxicité pour les récoltes ou cultures utiles auxquelles on l'applique, ni se décomposer ou disparaître d'autres façons, pour ne pas contaminer le sol en permanence. Les éthers diphenyliques herbicides connus sont loin de présenter ces propriétés idéales et on recherche donc de nouveaux herbicides, permettant une lutte plus sélective contre les végétaux indésirables parmi des végétaux cultivés, ou qui complètent l'activité des éthers diphenyliques connus.

La composition selon l'invention est caractérisée en ce que l'éther diphenylique est de formule générale:



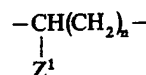
(I)

où X représente un atome d'hydrogène, un radical halogéno, de préférence fluoro ou chloro, trihalogénométhyle, de préférence trifluorométhyle, alcoyle en C₁-C₄, de préférence méthyle, ou cyano;

Y représente un atome d'hydrogène, un radical halogéno, de préférence fluoro ou chloro, ou trihalogénométhyle, de préférence trifluorométhyle, et

Z représente un radical alcoylène divalent en C₁-C₄ ayant une configuration en chaîne droite ou ramifiée.

Ces nouveaux éthers se sont révélés présenter une activité inattendue comme agents de lutte contre les mauvaises herbes. De préférence, X représente un radical halogéno et mieux un radical chloro, Y représente un atome d'hydrogène ou un radical halogéno, et mieux un radical chloro, et Z est un groupe



où Z¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle en C₁-C₃, et n est égal à zéro ou 1. On préfère tout particulièrement les éthers où Z¹ représente un radical méthyle et n est égal à zéro.

On peut citer, comme exemples représentables par la formule (I), les éthers mixtes énumérés ci-après et qui sont spécifiés sous la dénomination plus commode d'oxydes :

oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoroparatolyle et de 3-(1-cyanoéthoxy)-4-nitrophényle;
oxyde de 2-cyano- α,α,α -trifluoroparatolyle et de 3-(1-cyanoéthoxy)-4-nitrophényle;
oxyde de 2-chloro-6, α,α,α -tétrafluoroparatolyle et de 3-(2-cyanopropoxy)-4-nitrophényle;
oxyde de $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -hexafluoro-2,4-xylène et de 3-(1-cyanoéthoxy)-4-nitrophényle;
oxyde de 2,6-dichloro- α,α,α -trifluoroparatolyle et de 3-(4-cyanobutoxy)-4-nitrophényle;
oxyde de 6-chloro-2-méthyl- α,α,α -trifluoroparatolyle et de 3-(2-cyanoéthoxy)-4-nitrophényle;
oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoroparatolyle et de 3-(1-cyanoéthoxy)-4-nitrophényle;
oxyde de α,α,α -trifluoroparatolyle et de 3-(1-cyanoéthoxy)-4-nitrophényle; et
oxyde de 2-cyano-6-chloro- α,α,α -trifluoroparatolyle et de 3-(1-cyanoisopropoxy)-4-nitrophényle.

Ces éthers diphenyliques sont herbicides avant et après levée, en particulier comme herbicides pour lutter contre les mauvaises herbes dans une zone de culture produisant des récoltes agronomiques destinées à la vente. On utilise généralement les herbicides d'avant-levée pour traiter le sol où l'on désire cultiver des récoltes, par application avant, pendant ou le plus souvent après les semailles et avant la levée des plantes utiles à cultiver. Les herbicides d'après-levée sont ceux que l'on applique après la levée et pendant le développement des végétaux.

Parmi les végétaux cultivés qu'on peut traiter de façon avantageuse avec une composition contenant les éthers diphenyliques susdits figurent par exemple le cotonnier, le soja, l'arachide, le carthame, les haricots, les pois, les carottes, le maïs, le blé et d'autres céréales.

Ces éthers diphenyliques susdits sont également utilisables pour lutter contre les mauvaises herbes des cultures de riz. Lorsqu'on les utilise avec des cultures repiquées de riz, on peut les appliquer aux mauvaises herbes sous forme d'herbicides avant- ou après-levée, c'est-à-dire avant que les mauvaises herbes soient sorties de terre ou alors qu'elles sont dans les stades primitifs de leur développement. On peut appliquer les éthers à la zone de production avant ou après que le riz y a été repiqué.

On peut appliquer les éthers diphenyliques susdits en une quantité quelconque permettant d'obtenir la lutte requise contre les mauvaises herbes. On préfère appliquer les herbicides susdits à raison d'environ 0,1 à environ 13,4, et mieux d'environ 0,28 à 4,5 kg de l'éther diphenylique par hectare.

Dans certaines conditions, on peut de façon avantageuse incorporer les éthers diphenyliques au sol ou à un autre milieu de culture avant la mise en terre des cultures. On peut effectuer cette incorporation de façon appropriée quelconque, par exemple par simple mélange avec le sol, application à la surface du sol puis enfouissement, avec une charrue à disques ou de tout autre type adéquat, à la profondeur désirée, mélangés à un support ou véhicule liquide permettant d'obtenir la pénétration et l'imprégnation nécessaires.

On applique un éther diphenylique à la zone de culture ou aux végétaux à traiter, généralement sous la forme d'une composition herbicide renfermant également un support ou diluant convenant en agronomie. On entend par l'expression «support ou diluant convenant en agronomie» toute substance que l'on peut utiliser pour dissoudre, disperser ou faire diffuser un éther herbicide dans la composition qui n'a pas d'effet nuisible sur le sol, les appareils, les récoltes ou l'environnement agronomique. On peut également

utiliser, dans ces compositions herbicides, des mélanges d'éthers diphenyliques. Les compositions herbicides peuvent être sous forme de compositions solides ou liquides ou sous forme de solutions. Par exemple, les éthers diphenyliques peuvent être présentés sous forme de poudres mouillables, de concentrés émulsifiables, de poudres, de granules, d'aérosols ou d'émulsions concentrées fluides. Dans de telles compositions, les éthers sont dilués par un véhicule ou support liquide ou solide et, si on le désire, on y incorpore aussi des agents tensio-actifs appropriés.

Il est généralement souhaitable, en particulier pour l'application après-levée, d'incorporer des adjuvants tels que des agents mouillants, des agents d'épandage, des agents dispersants ou des adhésifs, comme il est habituel en agriculture. On trouvera des exemples d'adjuvants couramment utilisés dans l'art dans la publication de John W. McCutcheon, Inc., «Detergents and Emulsifiers Annual».

On peut dissoudre les éthers diphenyliques en question dans un solvant approprié quelconque. On peut citer, comme exemples de solvants utilisables dans la pratique, des alcools, des cétones, des hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures halogénés, le diméthylformamide, le dioxane et le diméthylsulfoxyde. On peut également utiliser des mélanges de ces solvants; la concentration de l'ingrédient herbicide dans les solutions peut varier entre 2 et 98% en poids, et mieux entre 25 et 75% en poids.

Pour préparer des concentrés émulsifiables, on peut dissoudre l'éther diphenylique dans des solvants organiques tels que le benzène, le toluène, le xylène, le naphthalène méthylé, l'huile de maïs, l'essence de pin, l'o-dichlorobenzène, l'isophorone, la cyclohexanone, l'oléate de méthyle et similaires ou des mélanges de ces solvants avec un agent émulsifiant permettant une dispersion dans l'eau. Des agents émulsifiants appropriés sont par exemple des dérivés obtenus par traitement, par l'oxyde d'éthylène, d'alcoylphénols ou d'alcools à longue chaîne, de mercaptane, d'acides carboxyliques et d'amines réactives et, en particulier, de polyalcools partiellement estérifiés. On peut utiliser, comme agents émulsifiants, séparément ou en association avec un produit de la réaction avec l'oxyde d'éthylène, des sulfates ou sulfonates solubles dans les solvants tels que les sels alcalino-terreux ou les sels d'amines, d'alkylbenzènesulfonates et les dérivés sodiques des sulfates d'alcools gras à caractère tensio-actif. On prépare les émulsions concentrées fluides comme les concentrés émulsifiables, mais elles renferment, en plus des composants précités, de l'eau et un agent stabilisant tel qu'un dérivé de celluloses soluble dans l'eau ou un sel d'acide polyacrylique soluble dans l'eau. La concentration de l'ingrédient actif dans les concentrés émulsifiables est généralement comprise entre 10 et 60% en poids; dans les émulsions concentrées fluides, elle peut atteindre environ 75% en poids.

On peut préparer des poudres mouillables convenant à la pulvérisation en mélangeant le composé à un solide finement divisé tel qu'une argile, un silicate, un carbonate ou une silice et en incorporant des agents mouillants, des adhésifs et/ou des agents dispersifs à ces mélanges. La concentration des ingrédients actifs dans ces compositions est généralement comprise dans la gamme de 29 à 98% et de préférence de 40 à 75% en poids. La composition peut renfermer de 0,5 à 3% en poids d'un agent dispersant et de 0,1 à 5% en poids d'un agent mouillant.

On peut préparer des poudres en mélangeant les éthers à des solides inertes finement divisés, de nature organique ou minérale. On peut citer, comme exemples de matières utilisables à cet effet, des farines botaniques, des silices, des silicates, des carbonates et des argiles. Un procédé pratique pour préparer une poudre consiste à diluer une poudre mouillable avec un support finement divisé. On prépare couramment des poudres concentrées renfermant environ de 20 à 80% en poids de l'ingrédient actif, et que l'on dilue ensuite à une concentration d'emploi d'environ 1 à 10% en poids.

On peut préparer des compositions sous la forme de granules en imprégnant un solide, tel que de la terre à foulon granulaire, de la vermiculite, des épis de maïs broyés ou des enveloppes de graines, y compris du son, d'une solution d'un ou plusieurs des éthers diphenyliques dans un solvant organique volatil que l'on chasse ensuite par évaporation. La matière granulaire peut avoir une granulométrie appropriée quelconque, mais elle correspond de préférence à des tamis extrêmes normalisés à ouvertures carrées mesurant respectivement 1,19 et 2,50 mm de côté. L'éther diphenylique constitue généralement environ de 2 à 15% du poids de la composition granulaire.

On peut également mélanger les éthers diphenyliques à des engrais. Par exemple, dans une composition fertilisante solide, on peut revêtir des particules d'un engrais ou d'un ingrédient fertilisant tel que le sulfate d'ammonium, le nitrate d'ammonium ou le phosphate d'ammonium, d'un ou plusieurs des éthers. On peut également mélanger les éthers diphenyliques solides et la matière fertilisante solide avec un mélangeur ou les incorporer à des engrais granulaires. On peut utiliser une proportion relative quelconque d'éther diphenylique et d'engrais appropriée aux végétaux cultivés et aux mauvaises herbes à traiter. De façon générale, l'éther diphenylique constitue de 5 à environ 25% du poids de la composition fertilisante. Ces compositions permettent de favoriser le développement rapide des végétaux désirés et de lutter en même temps contre les végétaux indésirés.

On peut appliquer les éthers diphenyliques sous la forme de pulvérisations herbicides en ayant recours à des procédés couramment mis en œuvre tels que ceux utilisant des appareils de grande ou de petite capacité pour produire des brouillards liquides, soit les pulvérisateurs pneumatiques et les machines de poudrage. Pour des applications sous faible volume, on utilise généralement une solution des composés. La dilution et la dose appliquée dépendent de façon générale de facteurs tels que la nature de l'appareillage utilisé, le mode d'application, la surface à traiter, la nature des mauvaises herbes et leur stade de développement.

Pour certaines applications, il peut être souhaitable d'ajouter un ou plusieurs autres herbicides aux éthers diphenyliques. On peut citer, comme exemples d'autres herbicides que l'on peut incorporer pour obtenir des avantages additionnels et une efficacité accrue: des acides carboxyliques et dérivés correspondants tels que l'acide 2,3,6-trichlorobenzoïque et ses sels, l'acide 2,3,5,6-tétrachlorobenzoïque et ses sels, l'acide 2-méthoxy-3,5,6-trichlorobenzoïque et ses sels, l'acide 2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoïque et ses sels, l'acide 2,3-dichloro-6-méthylbenzoïque et ses sels, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, ses sels et esters, l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique, ses sels et esters, l'acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique, ses sels et esters, l'acide 2-(2,4,5-trichlorophénoxy)propionique, ses sels et esters, l'acide (dichloro-2,4-phénoxy)-4-butrique, ses sels et esters, l'acide 4-(2-méthyl-4-chlorophénoxy)-butyrique, ses sels et esters, l'acide 2,3,6-trichlorophénylacétique et ses sels, l'acide 3,6-endoxohexahydrophthalique, le 2,3,5,6-tétrachlorotéréphthalate de diméthyle, l'acide trichloroacétique et ses sels, l'acide 2,2-dichloropropionique et ses sels, et l'acide 2,3-dichloro-isobutyrique et ses sels; des dérivés d'acide carbamique tels que le N,N-di-(n-propyl)thiolcarbamate d'éthyle, le N,N-di-(n-propyl)thiolcarbamate de propyle, le N-éthyl-N-(n-butyl)thiolcarbamate d'éthyle, le N-éthyl-N-(n-butyl)thiolcarbamate de propyle, le N,N-diéthylthiolcarbamate de 2-chloroallyle, les sels de l'acide N-méthylthiolcarbamique, le 1-hexaméthylène-imine-carbothiolate d'éthyle, le N-phénylcarbamate d'isopropyle, le N-(m-chlorophényl)carbamate d'isopropyle, le N-(m-chlorophényl)carbamate de 4-chloro-2-butynyle, le N-(3,4-dichlorophényl)carbamate de méthyle et le N-(3,4-dichlorophényl)carbamate de méthyle; des phénols tels que le dinitro-o-(sec.-butyl)-phénol et ses sels et le pentachlorophénol et ses sels; des urées substituées telles que la 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée, la 3-phényl-1,1-diméthylurée, la 3-(3,4-dichlorophényl)-3-méthoxy-1,1-diméthylurée, la 3-(4-chlorophényl)-3-méthoxy-1,1-

diméthylurée, la 3-(3,4-dichlorophényl)-1-butyl-1-méthylurée, la 3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthoxy-1-méthylurée, la 3-(4-chlorophényl)-1-méthoxy-1-méthylurée, la 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1,3-triméthylurée, la 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diéthylurée et la 5 dichloralurée; des triazines substituées telles que la 2-chloro-4,6-bis-(éthylamino)-s-triazine, la 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine, la 2-chloro-4,6-bis(méthoxypropylamino)-s-triazine, la 2-méthoxy-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazine, la 2-chloro-4-éthylamino-6-(3-méthoxypropylamino)-s-triazine, la 10 2-méthylmercapto-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazine, la 2-méthylmercapto-4,6-bis(éthylamino)-s-triazine, la 2-méthylmercapto-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine, la 2-chloro-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazine, la 2-méthoxy-4,6-bis(éthylamino)-s-triazine, la 2-méthoxy-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine et la 2-méthylmercapto-4-(2-méthoxyéthylamino)-6-isopropylamino-s-triazine; des dérivés de l'éther diphenylique tels que l'éther 2,4-dichloro-4'-nitrodiphenylique, l'éther 2,4,6-trichloro-4'-nitrodiphenylique, l'éther 2,4-dichloro-6-fluoro-4'-nitrodiphenylique, l'éther 3-méthyl-4'-nitrodiphenylique, l'éther 3,5-diméthyl-4'-nitrodiphenylique, l'éther 2,4'-dinitro-4-trifluorométhyl-4'-nitrodiphenylique, l'éther 2,4-dichloro-3'-méthoxy-4'-nitrodiphenylique, l'éther 2-chloro-4-trifluorométhyl-3'-éthoxy-4'-nitrodiphenylique, l'éther 2-chloro-4-trifluorométhyl-4'-nitrodiphenylique, l'éther 2-chloro-4-trifluorométhyl-3'-carbéthoxy-4'-nitrodiphenylique et l'éther 2,4-dichloro-3'-carbo-25 méthoxy-4'-nitrodiphenylique; des anilides tels que le N-(3,4-dichlorophényl)propionamide, le N-(3,4-dichlorophényl)méthacrylamide, le N-(3-chloro-4-méthylphényl)-2-méthylpentanamide, le N-(3,4-dichlorophényl)trifluorométhylacétamide, le 30 N-(3,4-dichlorophényl)- α,α -diméthylvaléramide, le N-isopropyl-N-phénylchloroacétamide, le N-n-butoxyméthyl-N-(2,6-diéthylphényl)chloroacétamide et le N-n-méthoxyméthyl-N-(2,6-diéthylphényl)chloroacétamide; des uraciles tels que le 5-bromo-3-sec.-butyl-6-méthyluracile, le 5-bromo-3-cyclohexyl-1,6-diméthyluracile, le 3-cyclohexyl-5,6-triméthylène-uracile, le 5-bromo-3-isopropyl-6-méthyluracile, le 3-tert.-butyl-5-chloro-6-méthyluracile; des nitriles tels que le 2,6-dichlorobenzonitrile, le diphenylacétonitrile, le 3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile, le 3,5-diiodo-4-hydroxybenzonitrile; et d'autres herbicides organiques tels que le 2-chloro-N,N-diallylacétamide, le N-(1,1-diméthyl-2-propynyl)-3,5-dichlorobenzamide, l'hydrazide maléique, le 3-amino-1,2,4-triazole, le méthane arsonate monosodique, le méthane arsonate disodique, le N,N-diméthyl- α,α -diphénylacétamide, la N,N-di-(n-propyl)-2,6-dinitro-4-trifluorométhylaniline, la N,N-di-(n-propyl)-2,6-dinitro-4-méthylaniline, la N,N-di-(n-propyl)-2,6-dinitro-4-méthylsulfonylaniline, l'isopropylphosphoramidothioate d'O-(2,4-dichlorophényl) et d'O-méthyle, l'acide 4-amino-3,5,6-trichloropicolinique, la 2,3-dichloro-1,4-naphtoquinone, le disulfure de di(méthoxythiocarbonyl), le 2,2-dioxyde de 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-(4)-3H-one, les sels de 6,7-dihydropyridol[1,2-a:2',1'-c]-pyrazidinium, les sels de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium et la 3,4,5,6-tétrahydro-3,5-diméthyl-2-thio-2H-1,3,5-thiadiazine.

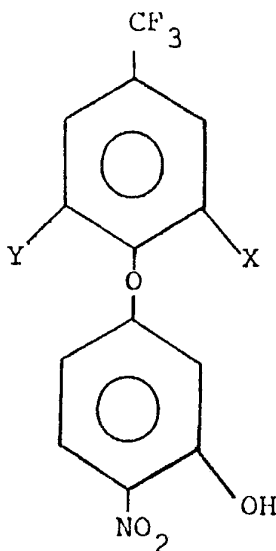
Lorsqu'on utilise des mélanges d'herbicides, les proportions relatives qu'il convient de mettre en œuvre dépendent des végétaux cultivés à traiter et du degré de sélectivité désiré dans la lutte contre les mauvaises herbes.

On peut préparer les éthers diphenyliques en question par mise en œuvre de procédés connus en soi pour préparer des composés analogues ou en ayant recours à d'autres procédés de préparation conçus à cet effet.

De façon générale, on peut préparer les éthers diphenyliques représentables par la formule (I) en ayant recours à un procédé qui consiste essentiellement à soumettre un composé benzénoïde à une réaction chimique pour introduire dans un noyau benzène un radical alcoxy qui est substitué par un radical cyano ou un radical convertible en radical cyano et, si cela apparaît nécessaire, à soumettre le composé benzénoïde, ainsi étherifié, à une réaction chi-

mique complémentaire pour introduire les autres substituants éventuellement désirés.

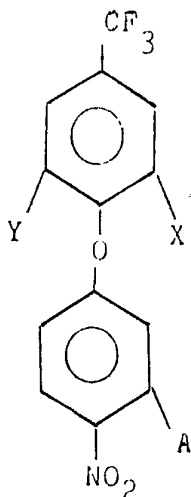
Un procédé de préparation consiste à faire réagir un éther diphenylique représentable par la formule (II) suivante:



où X et Y ont la même définition que ci-dessus, avec un halonitrile approprié de formule $X''ZCN$, X'' représentant un radical halogéno, de façon générale en présence d'un accepteur d'acide tel que de l'hydroxyde de potassium ou du carbonate de potassium. On peut effectuer la réaction dans un solvant quelconque dans lequel les réactifs sont au moins partiellement solubles, y compris des solvants aussi différents que le 1,2-diméthoxy-éthane (glyme) et le diméthylsulfoxyde. On effectue généralement la réaction à une température d'environ 0 à environ 200°C, de préférence d'environ 20 à environ 100°C, avec des durées de réaction appropriées aux conditions choisies.

Selon un autre procédé de préparation, on peut préparer les éthers diphenyliques à partir de la même matière de départ, selon une séquence en plusieurs stades dans laquelle on condense du nitrophénol soit avec un haloacide, un haloamide ou un haloester appropriés dans des conditions semblables à celles utilisées pour le nitrile. On peut ensuite hydrolyser l'ester en utilisant un catalyseur acide ou de préférence basique pour obtenir l'acide. On peut ensuite transformer l'acide en le chlorure d'acide, par exemple avec du chlorure de thionyle, ou traiter par l'ammoniac pour obtenir l'amide. Lorsqu'on traite cet amide par des agents déshydratants tels que, par exemple, l'oxychlorure de phosphore, on obtient le nitrile désiré.

On peut également préparer les éthers en faisant réagir un éther diphenylique précurseur, représentable par la formule (IIa) suivante:



où A représente un atome ou un radical facile à éliminer par réaction avec l'hydrogène hydroxylique d'un carbinol de formule (III) ci-dessous, par exemple un radical halogéno, de préférence chloro, ou un radical phénoxy substitué tel que 2-chloro-4-trifluorométhylphénoxy,



où Z^1 a la même définition que ci-dessus et m est égal à 1, 2 ou 3. On effectue généralement cette réaction à une température d'environ 0 à environ 200°C et, mieux, d'environ 20 à environ 120°C. On peut effectuer la réaction dans un solvant inerte quelconque dans lequel les réactifs sont au moins partiellement solubles. Les solvants préférés sont des solvants aprotiques non polaires tels que le benzène, le dioxanne et similaires.

On peut également préparer les éthers diphenyliques en condensant un phénol convenablement substitué, par exemple le 2-chloro-4-trifluorométhylphénol, avec un nitrobenzène convenablement substitué tel que le 3-(2-cyanoéthoxy)-4-nitrofluorobenzène, en présence d'un agent alcalin tel que de l'hydroxyde ou du carbonate de potassium, dans un solvant aprotique, de préférence polaire, tel que le diméthylsulfoxyde.

Dans certains cas, on peut avoir avantage à ajouter le radical nitro après formation de l'éther diphenylique, puis édifier la chaîne latérale cyanoalcoxy. Par exemple, on peut condenser le résorcinol avec du 3,4-dichloro- α,α,α -trifluorotoluène, en présence d'une base pour obtenir l'oxyde de 2-chloro-4-trifluorométhylphényle et de 3-hydroxyphényle. On peut condenser cet intermédiaire, de la manière décrite ci-dessus, avec par exemple un α -halonitrile, puis nitrer le produit.

De plus, d'autres traitements de la chaîne latérale avant ou après la nitration permettent d'obtenir les éthers en question. Par exemple, on peut introduire un atome d'halogène, de préférence de brome, dans la chaîne latérale en recourant à l'une quelconque des nombreuses techniques classiques, par exemple la condensation d'un radical halogéné avec l'un quelconque des intermédiaires précédemment décrits. On peut ensuite directement remplacer l'atome d'halogène par une fonction nitrile par déplacement nucléophile selon des techniques classiques.

On peut préparer les éthers diphenyliques précurseurs en faisant réagir un phénol convenablement substitué, ou le sel de potassium ou de sodium d'un phénol, avec un halobenzène convenablement substitué tel que le chloro- ou le fluorobenzène, en présence d'un agent alcalin. Ces précurseurs et leur préparation sont décrits dans le brevet US N° 3928416.

Exemple 1:

Préparation de l'oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3- α -cyanométhoxy-4-nitrophényle

On agite à la température ordinaire, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de dioxyde de carbone, un mélange de 16,65 g (0,05 mol) d'oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3-hydroxy-4-nitrophényle et 10,40 g (0,075 mol) de carbonate de potassium dans 25 ml de diméthylsulfoxyde, puis on ajoute 3,75 g (0,05 mol) d' α -chloroacétonitrile et on agite le mélange pendant une nuit à la température ambiante ordinaire, puis pendant 20 h à 45°C. On dilue le mélange par l'eau et on extrait par le tétrachlorure de carbone. On lave l'extrait à l'eau, on sèche et on chasse le solvant pour obtenir l'oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3- α -cyanométhoxy-4-nitrophényle sous forme d'une huile jaune foncé que l'on ne soumet pas à une purification complémentaire.

Analyse:

Calculé:	C 48,34	H 2,16	N 7,51	Cl 9,51	F 15,29%
Trouvé:	C 48,07	H 2,16	N 7,22	Cl 9,46	F 15,66%

Exemple 2:

Préparation de l'oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3- α -cyanoéthoxy-4-nitrophényle

On chauffe, avec 5 g d'oxychlorure de phosphore pendant 6 h à 80°C, une solution de 5 g d'oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3-(1-carbamoyléthoxy)-4-nitrophényle, dans 100 ml de benzène, et on laisse reposer pendant 3 j à 45°C. On dilue la solution avec de l'éther, on lave à l'eau et on chasse les solvants. On extrait le résidu par décantation avec de l'hexane bouillant et on chasse le solvant. On recristallise le résidu dans l'isopropanol pour obtenir l'oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3- α -cyanoéthoxy-4-nitrophényle; P.F. 75-77°C.

Analyse:

Calculé: C 46,69 H 2,61 N 7,25 Cl 9,17 F 14,74%

Trouvé: C 49,55 H 2,44 N 6,87 Cl 9,16 F 14,22%.

Exemples 3 à 7

On reprend les modes opératoires précédemment indiqués et on prépare les composés suivants à partir des matières de départ appropriées:

3. Oxyde de 2-cyano- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3- α -cyanoéthoxy-4-nitrodiphényle,
4. Oxyde de 2-chloro-6, α,α,α -tétrafluoro-p-tolyle et de 3- α -cyanoéthoxy-4-nitrodiphényle,
5. Oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3- α -cyano-propoxy-4-nitrophényle,
6. Oxyde d' α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3- α -cyanométhoxy-phényle, et
7. Oxyde de 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyle et de 3- α -cyanoéthoxy-4-nitrophényle.

L'exemple suivant illustre les propriétés herbicides d'éthers diphenyliques selon l'invention.

Exemple 8

Cet exemple illustre l'activité herbicide des éthers diphenyliques susdits vis-à-vis de diverses mauvaises herbes courantes. On évalue, en opérant de la manière décrite ci-après, l'activité herbicide des éthers diphenyliques en question vis-à-vis des mauvaises herbes suivantes:

Monocotylédones (M):

Millet du Japon (*Echinochloa crusgalli*),
Herbe des Bermudes (*Cynodon dactylon*),
Digitaire (*Digitaria spp.*),
Queue de renard (*Setaria faberii*),
Andropogon d'Alep (*Sorghum halepense*),
Nutsedge (*Cyperus esculentus*),
Chiendent (*Agropyron repens*).

Dicotylédones (D):

Renouée liseron (*Convolvulus arvensi*),
Xanthium (*Xanthium pensylvanicum*),
Herbe au café (*Sesbania macrocarpa*),
Volubilis des jardins (*Ipomoea purpurea*),
Ambrosie (*Ambrosia artemisiifolia*),
Tomate (*Lycopersicon esculentum*),
Molène au bouillon-blanc (*Abutilon theophrasti*).

On utilise le mode d'essai suivant: on place, dans la terre de châssis, des graines des végétaux utiles et des mauvaises herbes. Pour les essais avant levée, on traite les châssis avec le composé à étudier, immédiatement après l'ensemencement. Pour les essais après levée, on laisse les graines germer et, après deux semaines, on traite les châssis avec le composé à étudier. On dissout le composé à étudier dans de l'acétone, on dilue par l'eau et on pulvérise les châssis en utilisant un volume de support équivalent à 470 l/ha à une dose d'application de 2,24 kg/ha.

Environ deux semaines après l'application des éthers à étudier, on observe l'état de développement des végétaux et on évalue les effets phytotoxiques du composé. Le tableau suivant indique le pourcentage moyen d'activité herbicide des éthers diphenyliques étudiés, exprimé par le pourcentage de végétaux tués par les composés.

Tableau (Activité herbicide %)

Composé de l'exemple N°	Avant levée 2,24 kg/ha		Après levée 2,24 kg/ha	
	M	D	M	D
1	78	50	84	100
2	76	87	46	100