



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 891.210

Classif. Internat.: **C07C/A01N**Mis en lecture le: **21-05-1982**

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 20 novembre 1981 à 15 h. 50

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : RHONE-POULENC AGROCHIMIE
14-20, Rue Pierre Baizet, 69009 Lyon (France),

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Nouveaux dérivés organophosphonothioiques,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 21 novembre 1980,
n°s 209.093 et 209.094 et le 31 décembre 1980, n° 221.642
au nom de M.A.H. Fahmy 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 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

RHONE-POULENC AGROCHIMIE

p o u r

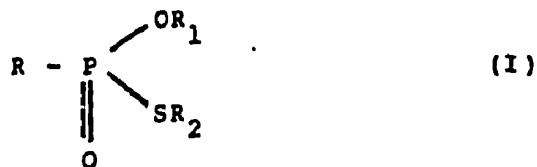
Nouveaux dérivés organophosphonothioiques.

Demandes de brevets déposées aux Etats-Unis d'Amérique
Nos. 209.093 et 209.094 du 21 novembre 1980 et No. 221.642
du 31 décembre 1980 en faveur de M.A.H. FAHMY.

La présente invention concerne de nouveaux dérivés O-alcoyl et O-aryl-S-(tertio-alcoyl) alcoyl phosphonothioates, leur préparation, leur utilisation comme matières actives de compositions insecticides et nématicides, notamment pour la protection des plantes ainsi que les intermédiaires de ces dérivés.

Certains O-alcoyl et O-aryl-phosphonothioates insecticides sont connus, notamment dans le brevet américain 3.209.020. Cependant aucun des composés décrits dans ce brevet ne comporte dans sa formule de groupe S-tertioalcoyle.

On a maintenant découvert que des composés de formule :



dans laquelle :

- R est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, haloalcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, haloalcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, alcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone ou haloalcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone,

- R₁ est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical aryle, et

- R₂ est un radical alcoyle tertiaire contenant de 4 à 8 atomes de carbone,

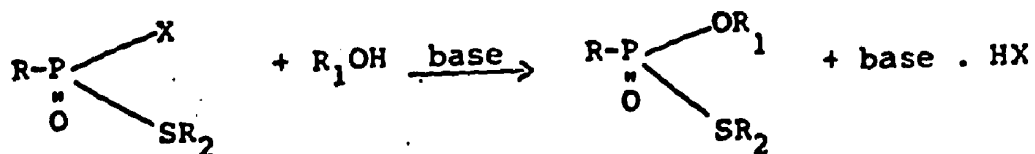
présentent un large spectre d'activité insecticide et nématicide. Ils sont particulièrement intéressants pour la lutte contre Diabrotica sp en raison de leur excellente efficacité et de leur rémanence résiduelle dans le sol.

7

Un groupe de composés préférés a la formule générale I dans laquelle :

- R est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle,
- R₁ est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, le radical phényl ou le radical phényl substitué par au moins (et de préférence un) un membre choisi dans le groupe comprenant un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone (de préférence méthyle), alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone (de préférence méthoxy), alcoylthio contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoylsulfinyl contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoylsulfonyl contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome de chlore, de brome ou fluor ou un groupe nitro ou cyano ou un groupe nitro ou cyano ou trifluorométhyle,
- R₂ est un radical tertiobutyle ou tertioamyle.

Les composés selon l'invention peuvent être préparés selon des procédés en soi connus dans ce domaine. De préférence ces composés sont préparés à partir d'un halogénure d'acide S-(alcoyl) alcoylphosphonothioïque, par action de l'halogénure d'acide S-(tertioalcoyle) alcoylphosphonothioïque sur un alcool en présence d'une base, selon le schéma réactionnel préféré suivant :



dans lequel :

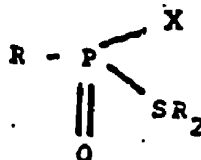
- R, R₁ et R₂ ont les significations indiquées ci-dessus,
- X est un atome d'halogène, de préférence de chlore.

La réaction est de préférence effectuée à une température d'environ 0°C à 100°C, dans un solvant organique, en présence d'une amine tertiaire ou d'une base aqueuse, telle que hydroxyde de sodium aqueux, ou, quand on veut obtenir l'alcoolate ou le phénate alcalin, de sels de métaux alcalins tels que le sodium.

Comme solvants organiques convenables, on peut citer par exemple, le benzène, le toluène, le cyclohexane et le butanone-2 ou l'alcool lui-même.

Comme amines tertiaires convenables on peut citer la triméthylamine, la triéthylamine, la diméthylaniline, la diéthylaniline et la pyridine.

Les composés intermédiaires de formule :

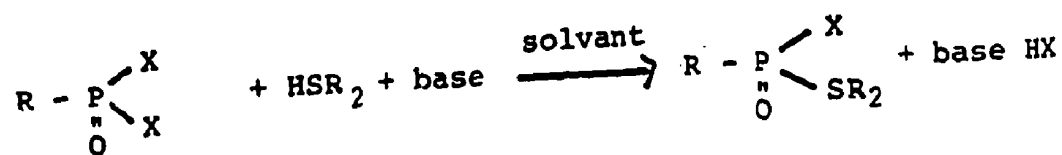


dans laquelle R, R₂ et X ont les significations indiquées ci-dessus et qui font partie de la présente invention, peuvent être préparés selon un procédé simple par addition directe de thiols sur des dihalogénures alcoylphosphoniques.

La synthèse des halogénures d'acides S-alcoyle alcoylphosphonothioiques est habituellement effectuée selon des méthodes différentes de l'addition directe de thiols sur des halogénures alcoylphosphoniques car cette réaction s'accompagne d'une réaction secondaire indésirable, dans laquelle les deux atomes d'halogènes sont substitués par l'alcoylthiol. La réaction secondaire pose un problème particulier lorsqu'on utilise des alcoylthiols.

On a maintenant découvert que les alcoylthiols tertiaires réagissent doucement avec les dichlorures

alcoylphosphoniques pour donner l'addition d'un thiol avec des bons rendements, selon le schéma :



dans lequel :

- R est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, halogénoalcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, halogénoalcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone ou halogénoalcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, De préférence, R est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier méthyle ou éthyle.

- R₁ est un radical alcoyle tertiaire contenant de 4 à 8 atomes de carbone, de préférence les radicaux tertio-butyle et tertioamyle, et

- X est un atome d'halogène, de préférence de chlore.

Comme solvants convenables pour la réaction, on peut citer l'eau et les solvants organiques. Dans le cas de l'eau, la base est avantageusement minérale, comme l'hydroxyde de sodium. Dans le cas des solvants organiques, la base est avantageusement une amine tertiaire telle que la triméthylamine, la triéthylamine, la pyridine, la diméthylaniline ou la diéthylaniline.

Comme solvants organiques convenables, on peut citer le benzène, le toluène, le cyclohexane, l'acétone et la butanone-2.

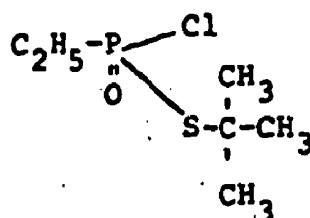
D'une manière générale, la réaction est effectuée à une température comprise entre environ 20°C et 100°C : en fait la température n'est pas critique à condition qu'elle soit suffisante pour que la réaction se déroule avec un rendement raisonnable et ne soit pas excessive. On préfère ajouter l'amine tertiaire aux autres réactifs à une température d'environ 20 à 30°C puis chauffer l'ensemble du milieu réactionnel à une température d'environ 70 à 80°C pour achever la réaction.

Celle-ci est normalement effectuée en utilisant un rapport molaire sensiblement égal d'halogénure d'acide

alcoylphosphonique, de thiol et de base. Cependant, un excès d'environ 10 à 20 % d'halogénure d'acide alcoylphosphonique par rapport aux autres réactifs peut être utilisé. Par contre, un léger excès (5-10 %) de thiol et de la base par rapport au dihalogénure d'acide alcoylphosphonique ne modifie pas sensiblement le rendement.

Les exemples suivants illustrent la préparation des intermédiaires des composés selon l'invention des composés eux-mêmes ainsi que les propriétés insecticides de ces derniers. Il est clair que tous les composés décrits dans cette demande peuvent être préparés par des procédés analogues à ceux décrits ci-dessous.

Exemple 1 : Chlorure d'acide S-tert-butyl éthylphosphonothioïque.



A une solution de 32,0g (soit 0,22 mole) de dichlorure d'acide éthylphosphonique dans 300ml de toluène, on ajoute 18g (soit 0,2 mole) de méthyl-2 propane-2 thiol. On ajoute sous agitation et goutte à goutte 22g (soit 0,22 mole) de triéthylamine, la température de la réaction étant maintenue à 30-35°C pendant l'addition de l'amine, le mélange est maintenu sous agitation jusqu'au lendemain, à température ambiante. Le chlorhydrate d'amine est filtré et la solution toluénique concentrée sous vide. On ajoute 200ml d'hexane et la solution est à nouveau filtrée.

Les solvants sont éliminés par strippage sous vide et le liquide résiduel distillé, le produit (25g soit avec un rendement de 72,5%) est distillé à 72-73°C sous 0,7 mm de mercure. La structure indiquée ci-dessous est confirmée par spectrographie RMN protonique dans CDCl_3 avec comme référence le tétraméthylsilane

Exemple 2 : Préparation de l'O-éthyl S-tertiobutyl éthylphosphonothioate

A une solution de 8,0g (soit 0,048 mole) de chlorure d'acide S-tert-butyl éthylphosphonothioïque,

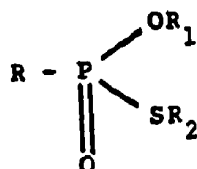
001010

obtenu à l'exemple 1, dans 50ml de toluène, on ajoute une solution d'éthylate de sodium (0,04 mole) dans 40ml d'éthanol. L'addition est effectuée goutte à goutte et sous agitation, la réaction étant maintenue sous azote. L'agitation est poursuivie jusqu'au lendemain à température ambiante, puis environ 80% des solvants sont éliminés sous vide. On ajoute 100ml de toluène et le chlorure de sodium formé par la réaction est filtré. Le toluène est strippé sous vide et le liquide résiduel distillé. Le produit (5,8g soit avec un rendement de 69,6%) est distillé à 69-72°C sous 0,2mm de mercure.

L'analyse par RMN protonique de ce composé confirme la structure indiquée ci-dessus.

Exemples 3 à 6 :

On procède de manière analogue à l'exemple 2 par préparation des composés suivants de formule :



dont la signification des radicaux ainsi que le point d'ébullition sont consignés dans le tableau ci-dessous :

<u>Exemple</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Point d'ébullition</u>
				<u>°C/mm Hg</u>
3	C ₂ H ₅	CH ₃	tert-butyl	64-67/0,7
4	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	tert-butyl	61-63/0,05
5	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	tert-butyl	42-43/0,05
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	tert-amyl	56-58/0,07

Exemple 7 : Préparation de l'O-phényle
S-tertiobutyle éthylphosphonothioate

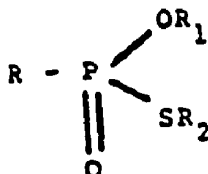
A une solution de 5,0 g, soit 0,025 mole, de chlorure de l'acide S-tertiobutyle éthylphosphonothioïque obtenu à l'exemple 1 et de 2,35 g (soit 0,025 mole) de phénol dans 20 ml d'acétone, on ajoute, en une fois, 2,5 g (soit 0,025 mole) de triéthylamine. Le mélange est maintenu sous azote, sous agitation et à température ambiante.

Le mélange réactionnel est dilué avec 100 ml de toluène et lavé une fois avec une solution d'hydroxyde de

sodium à 5 % et deux fois à l'eau. La solution est séchée sur sulfate de sodium anhydre et le solvant éliminé par strippage sous vide. Le liquide résiduel est soumis à un grand vide (0,2 mm de Hg) à 60°C, pendant 15 minutes. On obtient le produit désiré, dont la structure est confirmée par spectrographie R.M.N protonique dans CDCl_3 avec, comme référence, le tétraméthylsilane.

Exemples 8 à 15 :

On procède de manière analogue à l'exemple 7 pour la préparation des composés suivants de formule :



dont la signification des radicaux ainsi que le point d'ébullition sont consignés dans le tableau ci-dessous:

<u>Exemple</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>
8	C_2H_5	o-méthyl-phényle	tert-butyle
9	C_2H_5	p-chloro-phényle	tert-butyle
10	C_2H_5	phényle	tert-amyle
11	C_2H_5	m-trifluorométhyle phényle	tert-amyle
12	C_2H_5	p-fluoro-phényle	tert-amyle
13	C_2H_5	p-chloro-phényle	tert-amyle
14	C_2H_5	o-chloro-phényle	tert-amyle
15	C_2H_5	phényle	tert-amyle

Exemple 16

On dissout 4,6 g de métacrésol dans 100 ml d'acétone et on ajoute du carbonate de potassium. Le mélange est maintenu sous agitation à température pendant 30 minutes, puis additionné de 7,5 g de chlorure d'acide S-tert-butyl methylphosphonothioïque. L'agitation est poursuivie jusqu'au lendemain, le milieu est filtré et le solvant évaporé.

Après addition de 100 ml d'eau, on soumet le milieu à une extraction à l'éther (100 ml). L'extrait est lavé avec de la potasse à 5 % puis à l'eau et finalement séché et évaporé à sec pour donner 4,0 g de O-3 tolyl-S-tert-butyl mehtylphosphonothioate. Le produit est identifié par spectographie R.M.N. Sa pureté est supérieure à 90 %.

Exemple 17 : Test d'efficacité intrinsèque sur Diabrotica (Corn rootworm) et arpenreuse du hêtre (Southern armyworm)

A) Efficacité intrinsèque sur Diabrotica (CRW)

Le composé à tester est mis en solution à 1% dans l'acétone ou l'éthanol. La solution mère est ensuite diluée avec une solution aqueuse de Tween-20 à la concentration désirée (c'est-à-dire : 100, 10, 1, 0,1, 0,005 ppm). On pipette deux millilitres de cette solution dans une boîte de Pétri de 9cm contenant deux couches de papier filtre. Des larves au second stade sont introduites dans la boîte qui est ensuite fermée. Au bout de 2 jours (48 heures) d'exposition, on compte les larves mortes et moribondes.

001210

L'activité insecticide est d'abord une action de contact et par vapeur et très peu par ingestion. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

B) Efficacité intrinsèque sur arpeuteuse du hêtre
(*Spodoptera eridania*) (SAW)

Une solution mère à 1% du composé à tester est préparée dans l'acétone puis diluée à la concentration désirée avec une solution aqueuse contenant 500 ppm de Tween-20. Des feuilles de haricot Lima (Lima bean) sont trempées dans la solution et transférées dans des boîtes de Pétri (100x15mm) contenant deux papiers filtre humidifiés avec 2 ml d'eau. Chaque boîte de Pétri contient une feuille et est laissée ouverte pour que la solution sèche sur la feuille. Cinq larves au troisième stade d'arpeuteuse du hêtre (*Spodoptera Eridania*) sont disposées sur la feuille et la boîte de Pétri finalement fermée.

Les insectes sont maintenus pendant 72 heures à 25°C, après quoi on effectue le comptage de la mortalité. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

% DE MORTALITE

Dose en ppm Exemple n°	C R W			S A W	
	1	0,1	0,05	500	100
2	100	95	75	100	100
3	100	100	100	100	90
4	100	70	-	100	15
5	80	45	-	80	15
6	100	95	100	100	50
7	100	100	90	100	95
8	100	100	15	100	100
9	100	35	40	100	95
10	100	100	70	100	80
11	100	100	85	100	80
12	100	100	90	100	60

13	100	85	55	100	75
14	95	95	15	100	80
16	100	100	-	-	-

Ces résultats montrent l'excellente activité insecticide des composés selon l'invention qui peuvent être utilisés pour lutter contre de nombreux types d'insectes parasites des plantes tels que coléoptères (notamment *Diabrotica* sp), et lépidoptères (notamment arpeuse du hêtre). En outre, on n'a observé, dans ces tests, aucune phytotoxicité sur les plantes traitées.

Pour leur emploi dans la pratique, les composés selon l'invention ne sont pas utilisés seuls. Le plus souvent, ils font partie de compositions, comprises dans le cadre de la présente invention, qui comprennent en général, en plus de la matière active selon l'invention, un support et/ou un agent tensioactif compatible avec la matière active.

De façon générale, ces compositions contiennent habituellement de 0,001 % à 95 % en poids de matière active. Leur teneur en agent tensioactif est généralement comprise entre 0,1 et 20 % en poids.

Le terme "support" au sens de la présente description désigne une matière, organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application ou son transport, ou sa manipulation. Ce support doit donc être inerte et acceptable en agriculture. Le support peut être solide (par exemple argiles, silicates naturels ou synthétiques, carbonates de calcium ou de magnésium, sulfate de calcium) ou liquide (par exemple eau, alcools, cétones, éthers-oxydes, esters, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures halogénés, fractions de pétrole, gaz liquéfiés etc ...).

Lorsque le support est l'eau ou un solvant organique usuel, la composition comprend de préférence, en plus de la matière active, un autre composé tel que, par exemple un agent tensioactif, un pesticide (par exemple un insecticide ou fongicide).

L'agent tensioactif (ou agent de surface), utilisable dans les compositions selon l'invention, peut

être un agent mouillant, dispersant ou émulsifiant, pouvant être ionique ou non ionique. On peut citer, par exemple, des non ioniques, comme les condensats d'oxyde d'éthylène avec les alcools gras ou avec les acides gras, ou avec les amides ou amines grasses, les alkylphénols, les esters d'acides gras et du sorbitol, dérivés du saccharose, des anioniques, comme les sels d'acides lignosulfoniques, d'acides alkylarylsulfoniques, d'alkylsulfosuccinates et sulfosuccinamates, des dérivés d'acides aminés, des cationiques comme des acétates d'alkylamines ou d'imidazoline, des amphotères comme les alcoylbétaines ou sulfobétaines.

En plus de la matière active, du support et de l'agent tensioactif, les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres additifs tels que des agents dispersants non tensioactifs, des peptisants, colloïdes protecteurs, des épaississants, des adhésifs augmentant la résistance à la pluie, des stabilisants, des agents conservateurs, des inhibiteurs de corrosions, des colorants, des séquestrants, des anti-mousses, anti-mottants, anti-gels etc,...

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

Les poudres mouillables contiennent habituellement de 10 à 95 % en poids de matière active et elles contiennent habituellement, en plus de la matière active et d'un support inerte, de 0 à 5 % en poids d'un agent mouillant, de 3 à 10 % en poids d'un agent dispersant, et, lorsque nécessaire, de 0 à 10 % en poids de un ou plusieurs stabilisants et/ou d'autres additifs tels que des agents de pénétration, des adhésifs, des agents antimottants ou des colorants.

Elles sont habituellement préparées par pré-mélange de la matière active avec un support solide et des agents mouillants et dispersants. Ce pré-mélange est ensuite broyé soit dans un broyeur, par exemple à broches équipé d'un

7

sélecteur à poudre, soit dans un broyeur "Air Jet", ce dernier appareil étant préféré pour les matières actives à bas point de fusion.

A titre d'exemple, voici la composition pondérale d'une poudre mouillable selon l'invention :

- matière active (composé No 1).....	30 %
- lignosulfonate de calcium (défloculant).....	5 %
- isopropylnaphtalène sulfonate de sodium (mouillant). .	1 %
- silice antimottante	30 %
- kaolin	34 %

Les poudres pour poudrages peuvent être préparées comme les poudres mouillables mais sans les tensioactifs, dispersants, colloïdes protecteurs inutiles dans ces formulations. Dans ce cas, le support solide est choisi spécialement pour faciliter le broyage, absorber si la matière active est liquide et garantir la fluence.

Les granulés et micro-granulés, généralement à faible titre de matière active, peuvent être pré-fabriqués puis imprégnés ou fabriqués dans la masse par exemple par atomisation ou par extrusion. Dans ce dernier cas, ils nécessitent l'adjonction de liants et de produits hygroscopiques pour assurer leur délitage rapide au sol. Ils contiennent en général de 0,5 à 25 % en poids de matière active, 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 contiennent la matière active dissoute dans un solvant (généralement un hydrocarbure aromatique) et en plus, quand c'est nécessaire, un solvant auxiliaire ou cosolvant pouvant être une cétone, un ester, un éther-oxyde, etc ... En général, ils contiennent de 5 à 60 % en poids/volume de matières actives, de 2 à 20 % en poids/volume d'agent émulsifiant et peuvent être préparés, par exemple, par dissolution de matière active, dans le solvant ou dans le mélange de solvants et émulsifiant, dans une cuve équipée d'une bonne agitation et d'une circulation de fluide pour le chauffage ou le refroidissement.

A titre d'exemple, voici la composition d'un concentré émulsionnable, les quantités étant exprimées en



g/l :

- matière active (composé No 1) 400 g/l
- dodécylbenzène sulfonate alcalin 24 g/l
- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules
d'oxyde d'éthylène 16 g/l
- cyclohexanone 200 g/l
- hydrocarbures aromatiques q.s.p. 1 litre

Les suspensions concentrées appelées "flowables", également applicables en pulvérisation après dilution dans l'eau, sont préparées de manière qu'on obtienne un produit fluide, stable, ne se déposant pas. Elles contiennent habituellement de 10 à 50 % en poids de matière active, de 0,5 à 15 % en poids d'agents tensioactifs, de 0,5 à 10 % en poids de colloïdes protecteurs ou agents antisédiments, de 0 à 10 % d'additifs divers, comme des anti-mousses, épaississants, stabilisants, adhésifs, anti-gels et comme support de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est insoluble ou un mélange des deux. Certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour retarder la sédimentation ou comme anti-gel pour l'eau.

Ces suspensions concentrées peuvent être préparées, par exemple, par dispersion de la matière active pré-broyées dans un support liquide pouvant être de l'eau, une huile végétale ou minérale ou le mélange émulsionné des deux contenant les ingrédients auxiliaires comme l'agent de viscosité, le conservateur et l'antigel, puis broyage de la dispersion dans un broyeur à billes.

Des dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Ces émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou du type huile-dans-l'eau, et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise". Pour une application dite "à très bas volume", avec pulvérisation en très fines gouttelettes, on prépare des solutions dans des solvants organiques, contenant de 70 % à 99 % de matière active.

En plus des composés répondant à la formule (I), de

7

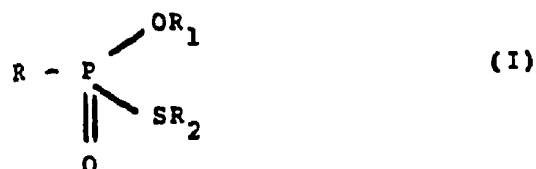


la préparation de ces composés et des compositions insecticides et/ou nématicides les contenant, la présente demande de brevet concerne un procédé de lutte contre les insectes, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les insectes en contact avec une quantité efficace d'un composé répondant à la formule (I). Ce traitement insecticide peut, si désiré, être effectué à titre préventif, c'est-à-dire avant qu'il y ait présence d'insectes, en appliquant le composé selon l'invention sur les parties aériennes des plantes à protéger ou sur le sol, ou en incorporant le produit dans le sol.

La dose de matière active à utiliser peut toutefois varier selon le composé utilisé et l'insecte à combattre. D'une manière générale des doses de matière active allant de 10^4 à 10^{-2} g/cm³ conviennent bien. Lorsque les composés sont utilisés comme nématicides, ils sont efficaces à des doses de 0,5 à 5 kg/hectare. Bien entendu, dans des cas difficiles, des doses supérieures peuvent être utilisées.

REVENDEICATIONS

1 - Nouveaux dérivés organophosphonés de formule



dans laquelle :

- R est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, haloalcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, haloalcényle contenant de 2 à 8 carbone, alcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone ou haloalcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone
- R₁ est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical aryle, et
- R₂ est un radical alcoyle tertiaire contenant de 4 à 8 atomes de carbone.

2 - Composé selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans la formule, R est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

3 - Composé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, dans la formule, R_1 est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

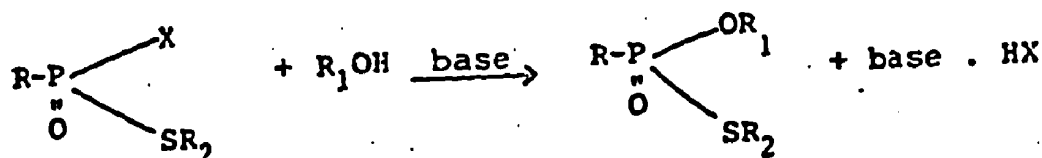
4 - Composé selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans la formule, R_1 est un radical phényle ou phényle substitué par au moins un substituant, identique ou différent, choisi dans le groupe comprenant un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoyl-sulfinyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoyl-sulfonyl contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un atome de chlore, de brome ou de fluor, un groupe nitro, cyano ou trifluorométhyle.

5 - Composé selon l'une des revendications 1 à 3), caractérisé en ce que dans la formule, R_2 est un radical tertio-butyle ou tertio-amyle.

6 - Composé selon l'une des revendications 1, 2 et 5), caractérisé en ce que dans la formule, R est le radical éthyle, R_1 est un radical alcoyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone et R_2 est le radical tertio-butyle ou tertioamyle.

7 - Composé selon l'une des revendications 1, 2 et 4, caractérisé en ce que, dans la formule, R est le radical méthyle ou éthyle, R_1 est un radical phényle ou phényle substitué par un atome de chlore ou de fluor, ou par un radical méthyle ~~ou méthoxy~~ ou trifluorométhyle et R_2 est le radical tertio-butyle ou tertio-amyle.

8 - Procédé de préparation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 7), caractérisé en ce que l'on fait réagir un halogénure d'acide d'alcoylphosphonothioïque avec un alcool ou phénol selon le schéma :



891210

dans lequel X est un atome d'halogène et les radicaux R,

R₁ et R₂ ont les significations ci-dessus.

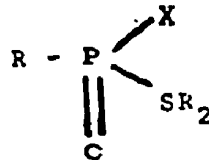
9 - Procédé selon la revendication 9), caractérisé en ce qu'on fait réagir un chlorure d'acide alcoylphosphonothioïque.

10 - Procédé selon l'une des revendications 8 et 9), caractérisé en ce qu'on opère entre 0 et 100°C, dans un solvant organique, en présence d'une amine tertiaire ou d'une base minérale.

11 - Composition insecticide et/ou nématocide, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active, au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 7).

12 - Procédé pour la protection des plantes contre les insectes caractérisé en qu'on utilise une composition selon la revendication 11).

13 - Nouveaux dérivés organophosphonés de formule :



dans laquelle :

- R est un radical alcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, haloalcoyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, alcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, haloalcényle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, alcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone ou haloalcynyl contenant de 2 à 8 atomes de carbone,

- R₂ est un radical alcoyle tertiaire contenant de 4 à 8 atomes de carbone,

- X est un atome d'halogène.

14 - Composé selon la revendication 13), caractérisé en ce que, dans la formule, X est un atome de chlore.

15 - Composé selon l'une des revendications 13 et 14), caractérisé en ce que, dans la formule, R₂ est le radical tertio-butyle ou tertio-amyle.

16 - Composé selon l'une des revendications 13 à 15), caractérisé en ce que, dans la formule, R est un radical alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

17 - Procédé de préparation d'un composé selon

l'une des revendications 13 à 16), caractérisé en ce qu'on effectue la réaction :



dans laquelle les substituants et radicaux ont les mêmes significations que ci-dessus, dans un solvant en présence d'une base à une température comprise entre environ 20 et 100°C.

18 - Procédé selon la revendication 17), caractérisé en ce que le solvant est un solvant organique choisi dans le groupe comprenant le benzène, le toluène, le cyclohexane, l'acétone et la butanone-2.

19 - Procédé selon la revendication 18), caractérisé en ce que la base est une amine tertiaire choisie dans le groupe comprenant le triméthylamine, la triéthylamine, la pyridine, le diméthylaniline et la diéthylaniline.

20 - Procédé selon la revendication 17), caractérisé en ce que le solvant est l'eau et la base une base minérale.

Bruxelles, le 20 novembre 1981

P.Pon.de RHONE-POULENC AGROCHIMIE

OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

