

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: **78400063.0**

⑳ Date de dépôt: **21.07.78**

⑤① Int. Cl.²: **C 07 C 103/44, C 07 C 103/38**
A 01 N 9/20, A 01 N 9/12
C 07 C 103/375

③① Priorité: **03.06.77 FR 7723866**

④③ Date de publication de la demande:
21.02.79 Bulletin 79/4

④④ Etats contractants désignés:
BE DE FR GB LU NL

⑦① Demandeur: **PRODUITS CHIMIQUES UGINE**
KUHLMANN Service Propriété Industrielle
Tour Manhattan Cédex 21
F-92067 Paris La Defense(FR)

⑦② Inventeur: **Gorny, Bernard Simon Jean-Marie**
Le Thicaud Herbeys
F-38320 Eybens(FR)

⑦② Inventeur: **Brun, Jean-Paul Marie René**
25 rue Ambroise Croizat
F-38130 Echirolles(FR)

⑦② Inventeur: **Boutemy, Gérard Emile Marcel**
Le Clos d'Artois Oncy-sur-Ecole
F-91490 Milly la Foret(FR)

⑦② Inventeur: **Devif, Michel Louis**
15 Allée des Cytises
F-77960 Chailly en Biere(FR)

⑦④ Mandataire: **Houssin, Jean Produits Chimiques UGINE**
Kuhlmann et al,
Service Propriété Industrielle Tour Manhattan Cédex 21
F-92067 Paris la Defense(FR)

⑤④ **Dérivés de dichloroacétamide et de trichloroacétamide, procédé pour leur préparation et leur utilisation comme antidotes d'herbicides.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet de nouveaux dérivés de dichloroacétamide et trichloroacétamide, leurs procédés de préparation et leur application en tant qu'antidotes d'herbicides.

Les herbicides existant actuellement peuvent être classés en deux catégories : les herbicides totaux, qui détruisent toutes les plantes, et les herbicides sélectifs. Ces derniers, qui sont les plus précieux en agriculture, permettent de détruire les mauvaises herbes présentes dans les cultures sans nuire à la plante cultivée et sont dits, pour cette raison, sélectifs de la plante cultivée. Malheureusement il arrive que cette sélectivité ne soit pas parfaite à la dose d'emploi et que les herbicides sélectifs présentent une certaine phytotoxicité vis-à-vis de la plante cultivée.

Aussi utilise-t-on, en association avec les herbicides, des produits dits antidotes d'herbicides qui ont la propriété de conférer aux herbicides une sélectivité accrue ou des sélectivités nouvelles, sans nuire à leur qualité herbicide. Autrement

dit l'antidote fait disparaître totalement ou tout au moins en grande partie, la phytotoxicité de l'herbicide vis-à-vis de la plante cultivée sans réduire sa phytotoxicité vis-à-vis des plantes indésirables.

TITRE MODIFIÉ
voir page de garde

Dérivés de dichloroacétamide

et

trichloroacétamide antidotes d'herbicides

La présente invention a pour objet de nouveaux
5 dérivés de dichloroacétamide et trichloroacétamide, leurs
procédés de préparation et leur application en tant qu'anti-
dotes d'herbicides.

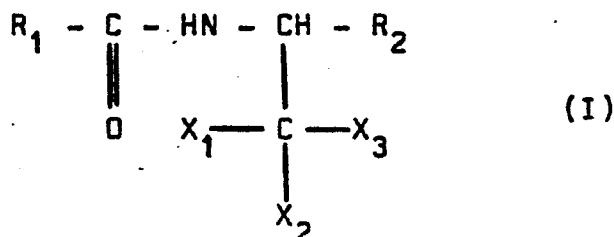
Les herbicides existant actuellement peuvent être
classés en deux catégories : les herbicides totaux, qui dé-
10 truisent toutes les plantes, et les herbicides sélectifs. Ces
derniers, qui sont les plus précieux en agriculture, permet-
tent de détruire les mauvaises herbes présentes dans les cul-
tures sans nuire à la plante cultivée et sont dits, pour cette
raison, sélectifs de la plante cultivée. Malheureusement il
15 arrive que cette sélectivité ne soit pas parfaite à la dose
d'emploi et que les herbicides sélectifs présentent une cer-
taine phytotoxicité vis-à-vis de la plante cultivée.

Aussi utilise-t-on, en association avec les herbi-
cides, des produits dits antidotes d'herbicides qui ont la
20 propriété de conférer aux herbicides une sélectivité accrue
ou des sélectivités nouvelles, sans nuire à leur qualité her-
bicide. Autrement dit l'antidote fait disparaître totalement
ou tout au moins en grande partie, la phytotoxicité de l'her-
bicide vis-à-vis de la plante cultivée sans réduire sa phyto-
25 toxicité vis-à-vis des plantes indésirables.

De tels produits antidotes d'herbicides ont par exemple été décrits dans les brevets français Nos 2.133.793, 2.212.336, 2.215.170, 2.228.065, 2.309.546 et 2.310.348 et dans les brevets US Nos 3.867.444; 3.923.494, 3.931.313 et
 5 3.959.304.

La présente invention a pour but l'obtention de composés chimiquement nouveaux et actifs eux aussi comme antidotes d'herbicides.

Les composés selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale :



dans laquelle R_1 représente un groupe dichlorométhyle ou trichlorométhyle, X_1 représente un atome de chlore ou de fluor, X_2 représente un atome de chlore ou de fluor, X_3 représente
 15 un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, R_2 représente un groupe amino NH_2 ou un groupe $-NH-C-R_3$ dans lequel R_3 est un

$\begin{array}{c} | \\ O \end{array}$

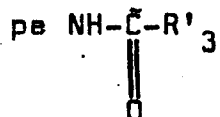
atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, haloalkyle, alkényle, haloalkényle, arylalkyle, arylhaloalkyle, cycloalkyle, halocycloalkyle, alcoxyalkyle, haloalcoxyalkyle ou aryle, ce dernier étant éventuellement substitué par un ou deux atomes
 20 d'halogène ou par un groupe alkyle, alcoxy, nitro ou haloalkyle.

Dans les définitions données ci-dessus pour R_3 , les chaînes alkyle, alkényle, alcoxy des groupes alkyle, haloalkyle, alkényle, haloalkényle, arylalkyle, arylhaloalkyle, alcoxyalkyle et haloalcoxyalkyle ont de préférence 1 à 5 atomes
 25 de carbone, les groupes cycloalkyle et halocycloalkyle ont de préférence 3 à 6 atomes de carbone, les groupes haloalkyle, haloalkényle, arylhaloalkyle, halocycloalkyle, haloal-

coxyalkyle ont de préférence 1 à 7 atomes d'halogène pris parmi les atomes de chlore, brome ou fluor, aryl et aryle désignent de préférence respectivement phényl et phényle et le substituant halogène du groupe aryle est de préférence un

5 atome de chlore.

Bien que la présente invention concerne l'ensemble des composés de formule (I), elle a plus particulièrement pour objet ceux de ces composés pour lesquels R_2 est NH_2 ou un groupe



10 pe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant 2 à 5 atomes de carbone, un groupe haloalkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone et 1 à 7 atomes d'halogène, ou un groupe phényle substitué par un ou deux atomes de chlore. Quant R'_3 est un groupe haloalkyle, il est de préférence un groupe

15 $Y_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Y_3$ dans lequel Y_1 est un atome de chlore ou de fluor,

Y_2

Y_2 est un atome de chlore ou de fluor et Y_3 est un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor.

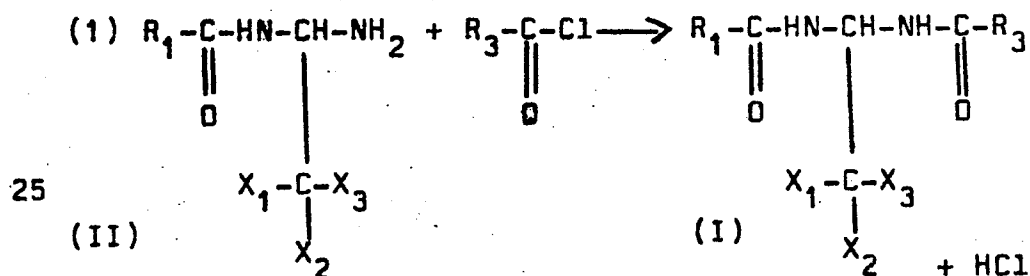
Les composés de formule (I) pour lesquels R_2 est un groupe $NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_3$ peuvent être préparés par plusieurs métho-



20 des, à savoir :

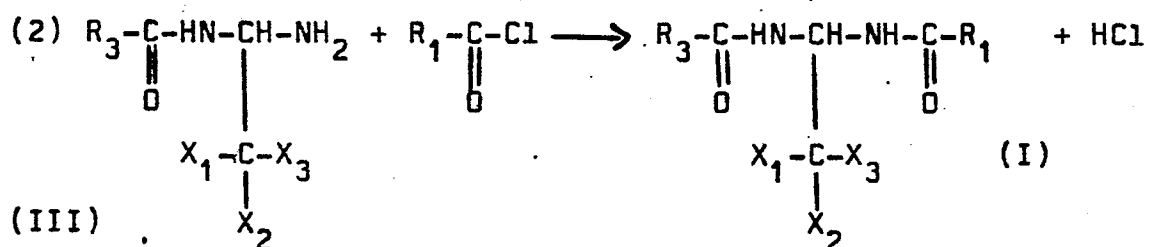
1) action d'un chlorure d'acide de formule $R_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$ sur

un composé aminé de formule (II) ci-dessous suivant la réaction :



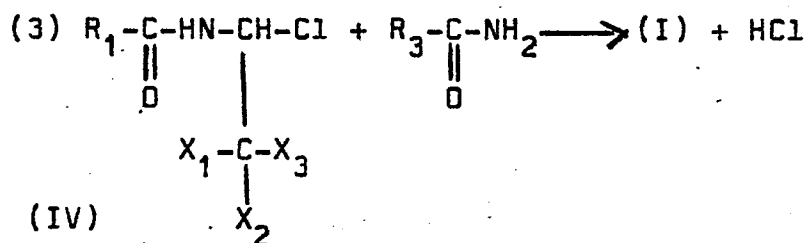
2) action d'un chlorure d'acide de formule $R_1-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Cl}$

sur un composé aminé de formule (III) ci-dessous suivant la réaction :



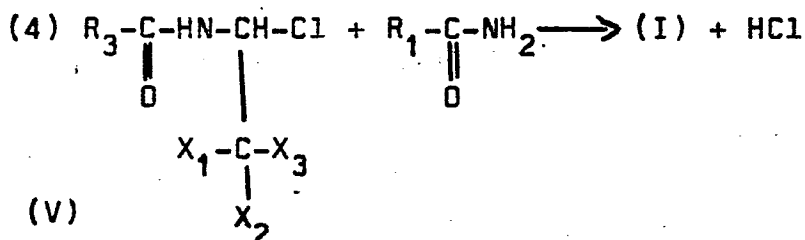
3°) action d'un amide de formule $R_3-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ sur un

dérivé chloré de formule (IV) ci-dessous suivant la réaction :



4°) action d'un amide de formule $R_1-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ sur un

dérivé chloré de formule (V) ci-dessous suivant la réaction :



Dans les formules (II), (III), (IV), (V) ci-dessus ainsi que dans celles des chlorures d'acide et amides, X_1 , X_2 , X_3 , R_1 et R_3 ont les mêmes significations que dans la formule (I).

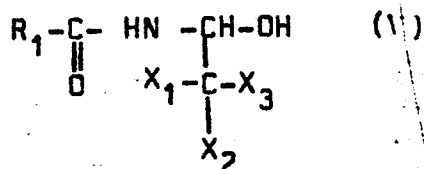
Les réactions (1), (2), (3), (4) sont effectuées de préférence dans un solvant inerte tel par exemple un éther linéaire ou cyclique, un hydrocarbure aliphatique ou aromatique ou un dérivé chloré d'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, à une température comprise entre -30°C et $+60^\circ\text{C}$

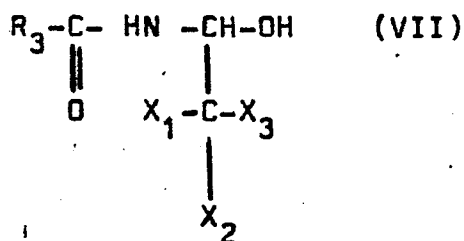
0000852

et de préférence entre - 15°C et + 30°C. L'acide chlorhydrique formé dans la réaction est neutralisé, au fur et à mesure de sa formation, par une base minérale comme par exemple un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux ou par une
 5 amine tertiaire comme par exemple la triéthylamine ou la pyridine. Après séparation par extraction à l'eau ou par filtration du chlorure de la base minérale ou du chlorhydrate de l'amine, le produit de formule (I) formé est isolé à l'état brut par élimination du solvant par distillation. Il
 10 peut être purifié, par exemple par recristallisation, ou utilisé tel quel.

Les composés de formule (I) pour lesquels R_2 est un groupe NH_2 , qui sont identiques aux composés de formule (II), et les composés de formule (III) peuvent être préparés
 15 par action de l'ammoniac sur les dérivés chlorés de formules (IV) et (V). La réaction est réalisée dans les mêmes solvants que ceux utilisés pour les réactions (1) à (4) et de préférence dans un éther cyclique comme par exemple le tétrahydrofuranne. Le dérivé chloré de formule (IV) ou (V) est introduit
 20 dans le solvant saturé en ammoniac, à une température comprise entre -30°C et + 30°C. Le chlorure d'ammonium formé est éliminé par filtration et le composé de formule (II) ou (III) est isolé à l'état brut par élimination du solvant. Il peut être purifié par recristallisation ou utilisé tel quel, en
 25 particulier pour effectuer les réactions (1) ou (2).

Les composés de formule (IV) et (V) peuvent être préparés par action du chlorure de thionyle sur les composés hydroxylés de formules :





dans lesquelles R_1 , R_3 , X_1 , X_2 , X_3 ont les mêmes significations que dans la formule (I). La réaction peut être réalisée, en présence ou non d'un solvant, avec un excès de chlorure de thionyle, à une température comprise entre 50°C et 80°C. Le solvant utilisé peut être identique à ceux utilisés pour effectuer les réactions (1) à (4). Dans le cas où on opère sans solvant, et aussi quand on opère avec certains solvants comme par exemple CCl_4 ou l'hexane, le composé de formule (IV) ou (V) précipite et peut être isolé par filtration. Dans le cas où on opère avec d'autres solvants comme par exemple le tétrahydrofurane, le composé de formule (IV) ou (V) ne précipite pas. On peut alors soit isoler le produit en évaporant sous vide le solvant, soit utiliser directement le milieu obtenu en fin de réaction pour la suite du processus conduisant aux composés (I), sans isoler les produits (IV) ou (V).

Les composés hydroxylés de formules (VI) ou (VII) peuvent être préparés par action d'un amide de formule R_1-C-NH_2 ou R_3-C-NH_2 sur un aldéhyde halogéné de formule

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \quad X_1 \\
 \parallel \quad | \\
 X_2 - C - \text{CHO} \\
 | \\
 X_3
 \end{array}$$

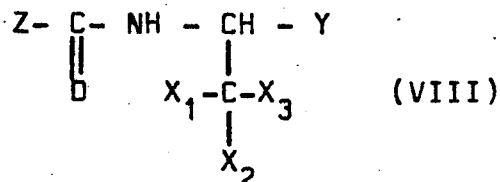
suivant les procédés décrits par Joseph P. LARocca,

John. M. LEONARD, Warren. E. WEAVER [Journal of Organic Chemistry 16, 47-50, (1951)] et par A. BOUCHERLE, G. CARRAZ, J. VIGIER [Bull. Trav. Soc. Pharm. Lyon 10 (1), 3-10, (1966)].

Les composés de formule (III) pour lesquels R_3 est autre qu'un atome d'hydrogène sont nouveaux et font partie en tant que tels de l'invention. Comme exemples de composés de formule (III) nouveaux on peut citer en particulier ceux pour lesquels on a simultanément $X_1 = X_2 = X_3 = \text{Cl}$ et $R_3 =$

monochlorométhyl, trichlorométhyl, pentachloro-1,2,3,3,3 propyl, trifluorométhyl, méthyl, o-chlorophényl, p-chlorophényl, p-méthylphényl, m-trifluorométhylphényl, dichloro-2,4 phényl ou dichloro-3,4 phényl.

- 5 Certains des composés de formules (IV), (V), (VI), (VII) sont aussi des produits nouveaux. Comme tels on peut citer en particulier les composés répondant à la formule :



- 10 dans laquelle X_1 , X_2 , X_3 ont la même signification que dans la formule (I), Y est un atome de chlore ou un groupe hydroxy, Z est un groupe n-heptyle, n-nonyle, trifluorométhyle, pentachloro-1,2,3,3,3 propyle, p-méthylphényle, m-trifluorométhylphényle et peut être en plus, quand X_1 , X_2 , X_3 ne sont pas simultanément des atomes de chlore, un groupe dichloro-
15 méthyle.

- Les composés de formule (I) peuvent être utilisés, en tant qu'antidotes d'herbicides, pour le traitement des cultures. Ils protègent les plantes cultivées contre les dommages occasionnés par les herbicides, et ce aux doses
20 d'herbicides efficaces vis-à-vis des plantes indésirables.

- Les composés de formule (I) peuvent en particulier être employés en association avec les herbicides appartenant aux familles des chloroacétanilides, urées, triazines, carbamates, uraciles et plus spécialement des thiolcarbamates.
25 Comme tels on peut citer par exemple le N,N-dipropyl thiolcarbamate d'éthyle (EPTC), le N,N-diisobutyl thiolcarbamate d'éthyle (butylate), le N,N-dipropyl thiolcarbamate de propyle, le N,N-diéthyl thiolcarbamate d'éthyle (éthiolate), le N,N-cyclohexaméthylène thiolcarbamate d'éthyle (molinate), le
30 N-éthyl N-cyclohexyl thiolcarbamate d'éthyle (cycloate), le N,N-diisopropyl thiolcarbamate de dichloro-2,3 propényle (diallate), le N,N-diisopropyl thiolcarbamate d'éthyle, le N-(chloro-3 phényl) carbamate de chloro-4 butynyle-2 (barban), la

(chloro-3 méthyl-4 phényl)-3 diméthyl-1,1 urée (~~chloruron~~),
la (dichloro-3,4 phényl)-3 méthoxy-1 méthyl-1 urée (linuron),
la (dichloro-3,4 phényl)-3 diméthyl-1,1 urée, la N-chloroa-
cétyle N-isopropyl aniline (propachlor), la diéthyl-2,6
5 N-chloroacétyle N-méthoxyméthyl aniline (alachlor), la chloro-2
éthylamino-4 isopropylamino-6 triazine-1,3,5 (atrazine), la
chloro-2 bis (éthylamino)-4,6 triazine-1,3,5 la chloro-2
cyclopropylamino-4 isopropylamino-6 triazine-1,3,5 et leurs
combinaisons. Le rapport en poids produit antidote à employer
10 herbicide
peut varier beaucoup selon la nature de l'herbicide concerné.
Ce rapport est en général compris entre 0,001 et 10, et le
plus souvent entre 0,01 et 5.

Pour leur mise en oeuvre les composés de formu-
15 le (I) peuvent être incorporés, conjointement avec l'herbi-
cide ou séparément, dans des compositions qui contiennent,
outre la matière active (c'est-à-dire le composé antidote et
éventuellement l'herbicide), les additifs inertes habituel-
lement utilisés en agriculture pour faciliter la conservation,
20 la mise en oeuvre et la pénétration dans les plantes des
produits actifs, tels que charges minérales (talc, silice,
kieselguhr, terre de diatomées, argile etc..), diluants or-
ganiques divers (huiles minérales, solvants organiques),
tensioactifs, antioxydants et stabilisants. De telles compo-
25 sitions peuvent se présenter sous la forme de poudres mouilla-
bles, solutions émulsifiables dans l'eau, granulés ou toute
autre forme en usage dans le domaine des herbicides. Dans
les compositions contenant seulement un composé antidote se-
lon l'invention et des additifs inertes, la teneur en compo-
30 sé antidote peut varier de 10 % à 90 % en poids. Dans les
compositions contenant un composé antidote selon l'invention,
un herbicide et des additifs inertes, la teneur en composé
antidote peut varier de 0,09 % à 50 % en poids, celle en her-
bicide de 1 % à 90 % en poids, le rapport en poids
35 produits antidote étant compris entre 0,001 et 10.
herbicide

Les composés antidotes selon l'invention peuvent être appliqués sur le sol en même temps que l'herbicide, en prélevée ou en post-levée de la culture. La dose en produit antidote apportée peut varier de 100 g à 5000 g par hectare.

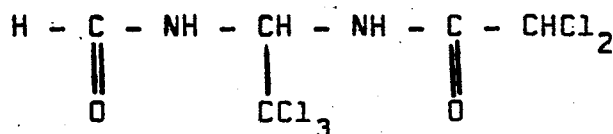
- 5 Pour une telle application il est avantageux d'utiliser des compositions contenant simultanément le produit antidote et l'herbicide, telles que celles citées précédemment.

Les composés antidotes selon l'invention peuvent aussi être appliqués sur le sol à une époque différente de celle du traitement par l'herbicide, en pré-levée ou en post-levée de la culture, la dose en produit antidote apportée étant la même que ci-dessus. Ils peuvent en particulier être appliqués sur des sols contenant des résidus d'herbicide afin de protéger les cultures contre l'activité rémanente de ces résidus.

Enfin les composés antidotes selon l'invention peuvent aussi être appliqués sur la semence de la culture à protéger, ladite semence étant ensuite semée dans une terre déjà traitée avec l'herbicide ou qui sera traitée avec l'herbicide. Pour le traitement des semences la dose en produit antidote apportée peut varier de 10 g à 500 g par quintal de semence.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

25 EXEMPLE N° 1 - Préparation du composé de formule :

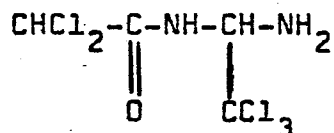


On dissout 19,15 g (0,1 mole) de N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl] formamide dans 200 ml de tétrahydrofuranne (THF). On ajoute 10,1 g de triéthylamine (0,1 mole).

- 30 En maintenant la température à 15°C, on ajoute sous agitation, en environ 30 minutes, 14,75 g de chlorure de dichloroacétyle (0,1 mole) dissous dans 100 ml de THF. On maintient ensuite 1/2 heure sous agitation en laissant revenir à la

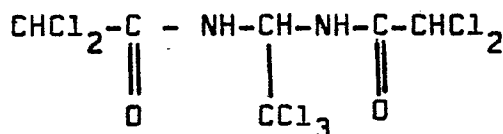
température ambiante. On filtre le précipité de chlorhydrate de triéthylamine. On élimine le THF par distillation sous vide. Au cours de la distillation, il se forme un produit cristallisé qui est séparé. Ce produit est recristallisé dans un mélange
 5 benzène-hexane 50-50. On obtient ainsi 24,5 g (soit un rendement de 81 %) de N-[(trichloro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]formamide, de point de fusion 141-142°C.

EXEMPLE N° 2 - Préparation du composé de formule :



10 On sature 300 ml de tétrahydrofurane par de l'ammoniac gazeux et on maintient cette saturation pendant toute la durée de l'opération. En maintenant la température à -5°C, on ajoute sous agitation, en environ 1 h 30 minutes, 150 g (0,5 mole) de N-[(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl] dichloroacétamido.
 15 cétamide. Il se forme tout au long de l'addition un précipité de chlorure d'ammonium. Celui-ci est séparé du milieu par filtration. Le THF est ensuite séparé par distillation sous vide. On obtient de cette façon 130 g de N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl] dichloroacétamide (soit un rendement
 20 de 94,7 %), sous la forme d'un solide blanc de point de fusion 132-133°C.

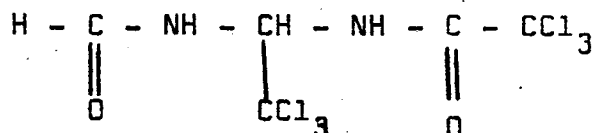
EXEMPLE N° 3 - Préparation du composé de formule :



On dissout 10,2 g de dichloroacétamide
 25 (0,08 mole) dans 150 ml de chloroforme. On ajoute 10 g de triéthylamine (0,1 mole). En maintenant la température au voisinage de 0°C, on ajoute sous agitation, en environ 1 h, 23,5 g de N-[(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl] dichloroacétamide (0,08 mole) dissous dans 150 ml de chloroforme. On laisse
 30 revenir à température ambiante sous agitation, puis on reprend par 1 litre d'eau. Après décantation, la phase organique

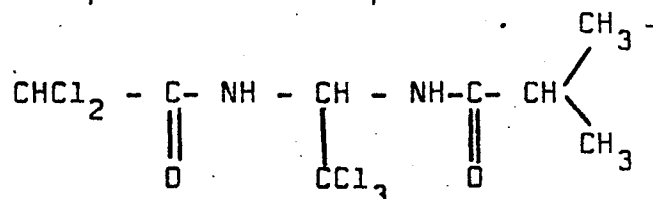
est séparée et lavée deux fois avec 500 ml d'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium. Le chloroforme est distillé sous vide et on obtient un solide qui est recristallisé dans l'hexane. On obtient ainsi 24,5 g de N-[(trichloro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl] dichloroacétamide (soit un rendement de 79,5 %), de point de fusion 249-250°C.

EXEMPLE N° 4 - Préparation du composé de formule :



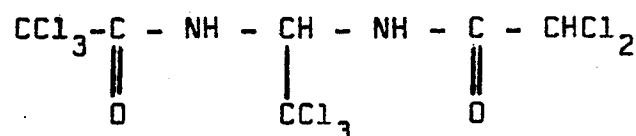
En opérant comme dans l'exemple No 1, mais en remplaçant les 14,75 g de chlorure de dichloroacétylène par 18,2 g de chlorure de trichloroacétylène (0,1 mole), on obtient 25,2 g (soit un rendement de 74,8 %) de N-[(trichloro-2,2,2 trichloroacétamido-1) éthyl] formamide, de point de fusion 157-158°C.

EXEMPLE N° 5 - Préparation du composé de formule :



En opérant comme dans l'exemple n° 3, mais en remplaçant les 10,2 g de dichloroacétamide par 6,96 g d'isobutyramide (0,08 mole), on obtient 21 g (soit un rendement de 76,3 %) de N-[(trichloro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl] isobutyramide de point de fusion 264-265°C.

EXEMPLE N° 6 - Préparation du composé de formule :



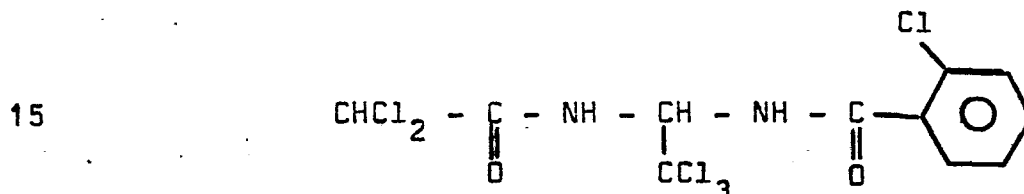
On opère comme dans l'exemple 1, en remplaçant les 19,15 g de N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl] formamide par 24,7 g de N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl] trichloroacétamide (0,08 mole). On obtient ainsi 21,8 g (soit un rendement de 65 %) de N-[(trichloro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl] trichloroacétamide de point de fusion 184-185°C.

0000852

Le N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl] trichloro-
acétamide utilisé comme produit de départ peut être préparé
comme suit :

On sature 300 ml de THF par de l'ammoniac
5 gazeux et on maintient cette saturation pendant toute la
durée de l'opération. En maintenant la température à 0°C,
on ajoute sous agitation, en environ 1 h, 100 g de N-[(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl] trichloroacétamide (0,3 mole). Le
précipité de chlorure d'ammonium qui s'est formé est séparé
10 par filtration. Le THF est ensuite séparé par distillation
sous vide. On obtient ainsi 59 g de N-[(trichloro-2,2,2 ami-
no-1) éthyl] trichloroacétamide (soit un rendement de 62,7 %)
sous la forme d'un solide blanc de point de fusion 132-133°C.

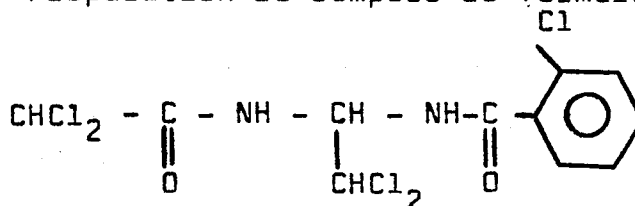
EXEMPLE N° 7 - Préparation du composé :



q On opère comme dans l'exemple 1, en remplaçant
les 19,15 g de N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl] formamide
par 18,2 g de N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl] o-chloro-
benzamide (0,06 mole). et en utilisant 10,3 g de chlorure de
20 dichloroacétyle (0,07 mole) au lieu de 14,75 g. On obtient
ainsi, après évaporation du solvant, 23 g (soit un rendement
de 79,5 %) de N-[(trichloro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]
o-chlorobenzamide de point de fusion 214-215°C.

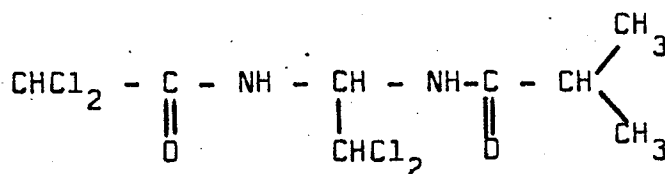
Le N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl] o-chloro-
25 benzamide utilisé comme produit de départ peut être préparé
comme suit :

On opère comme pour la préparation du N-[(tri-
chloro-2,2,2 amino-1) éthyl] trichloroacétamide mais en
remplaçant les 100 g de N-[(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl] tri-
30 chloroacétamide par 100 g de N-[(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl]
o-chlorobenzamide (0,31 mole). On obtient 89 g (soit un ren-
dement de 94,7 %) de N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl]
o-chlorobenzamide, solide blanc de point de fusion 169-170°C.

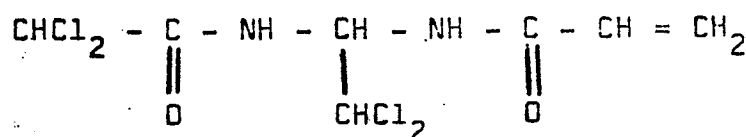
EXEMPLE N° 8 - Préparation du composé de formule :

On dissout 24 g de N-[(dichloro-2,2 amino-1) éthyl]dichloroacétamide (0,1 mole) dans 300 ml de tétrahydro-
 5 furanne (THF). On ajoute 10,1 g de triéthylamine (0,1 mole). En maintenant la température à 20-25°C, on ajoute sous agitation, en environ 15 minutes, 17,5 g de chlorure d'o-chlorobenzoyl (0,1 mole) dissous dans 50 ml de THF. On maintient ensuite 1 heure sous agitation en laissant revenir
 10 à la température ambiante. On filtre le précipité de chlorhydrate de triéthylamine. On sépare le THF par distillation sous vide. On obtient un solide brun qui est recristallisé dans un mélange tétrachlorure de carbone-hexane 50/50. On obtient ainsi 15,3 g (soit un rendement de 40,4 %) de N-[(di-
 15 chloro-2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]o-chlorobenzamide de point de fusion 179-180°C.

Le N-[(dichloro-2,2 amino-1) éthyl]dichloroacétamide utilisé comme produit de départ peut être préparé comme indiqué à l'exemple 14.

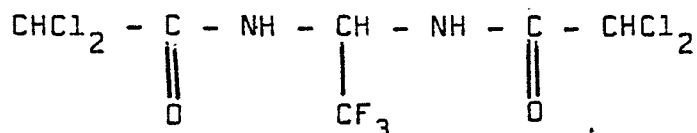
20 EXEMPLE N° 9 - Préparation du composé de formule :

On opère comme dans l'exemple 8, en remplaçant les 17,5 g de chlorure d'o-chlorobenzoyl par 11 g de chlorure d'isobutyryl (0,103 mole). On obtient ainsi 17,7 g
 25 (soit un rendement de 57,1 %) de N-[(dichloro-2,2-isobutyramido-1) éthyl]dichloroacétamide de point de fusion 189-190°C.

EXEMPLE N° 10 - Préparation du composé de formule :

On opère comme dans l'exemple 8, en remplaçant les 17,5 g de chlorure d'o-chlorobenzoyl par 10 g de chlorure d'acryloyl (0,11 mole). On obtient ainsi 12,8 g (soit un rendement de 43,5 %) de N - [(dichloro-2,2 acrylamido-1) éthyl] dichloroacétamide.

EXEMPLE N° 11 - Préparation du composé de formule :



On dissout 6,4 g de dichloroacétamide (0,05 mole) dans 50 ml de THF. On ajoute 7 g de triéthylamine (0,07 mole). En maintenant la température à 0°C, on ajoute sous agitation, en environ 15 minutes, 12,3 g de N - [(trifluoro-2,2,2 chloro-1) éthyl] dichloroacétamide (0,05 mole) dissous dans 20 ml de THF. On maintient ensuite trois heures sous agitation en laissant revenir à la température ambiante.

On filtre le chlorhydrate de triéthylamine. Le THF est éliminé par distillation sous vide. On obtient ainsi 15 g (soit un rendement de 89 %) de N - [(trifluoro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl] dichloroacétamide sous la forme d'un liquide visqueux brun.

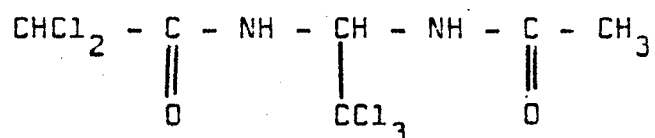
Le N - [(trifluoro-2,2,2 chloro-1) éthyl] dichloroacétamide utilisé comme produit de départ peut être préparé comme suit :

On dissout dans 150 ml de benzène 19,2 g de dichloroacétamide (0,15 mole) et on ajoute, en 15 minutes environ, 22 g d'hydrate de fluoral (0,2 mole) et 1 ml d'acide sulfurique. On porte à reflux pendant 6 h sous agitation. Après refroidissement et filtration, on obtient 26,5 g de N - [(trifluoro-2,2,2 hydroxy-1) éthyl] dichloroacétamide (soit un rendement de 78 %), sous la forme d'un solide blanc de point de fusion 70-71°C.

Dans un réacteur de 100 ml, on introduit sous agitation 5,5 g de N - [(trifluoro-2,2,2 hydroxy-1) éthyl] dichloroacétamide (0,025 mole) et 7,5 g de chlorure de

thionyle (0,06 mole). On porte à reflux pendant 3 heures, puis on ajoute 30 ml d'hexane pour faciliter la précipitation au cours du refroidissement. Après filtration, on obtient 4,4 g de N-[(trifluoro-2,2,2 chloro-1) éthyl]dichloroacétamide (soit un rendement de 72 %), sous la forme d'un solide blanc de point de fusion 54-55°C.

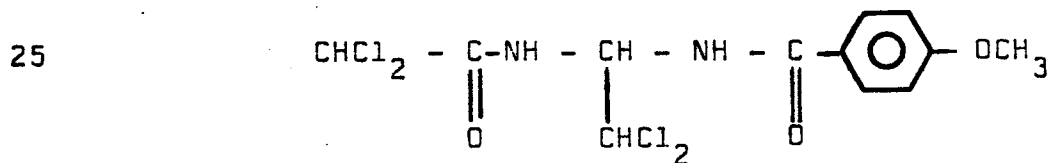
EXEMPLE N° 12 - Préparation du composé de formule :



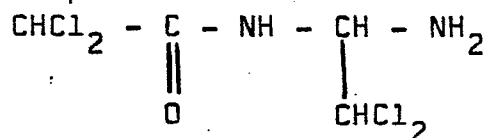
En opérant comme à l'exemple 1, mais en remplaçant le N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl]formamide par le N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl]acétamide, on obtient, avec un rendement de 61,5 %, le N-[(trichloro-2,2,2, dichloroacétamido-1) éthyl]acétamide, de point de fusion 239-240° C.

Le N - [(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl]acétamide utilisé comme produit de départ est préparé suivant la méthode employée pour préparer le N-[(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl]trichloroacétamide, mais en remplaçant les 100 g de N - [(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl]trichloroacétamide par 320 g de N - [(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl]acétamide (1,42 mole). L'addition au THF saturé d'ammoniac s'effectue en 1 h 45'. On obtient 262 g de N - [(trichloro-2,2,2 amino-1) éthyl]acétamide (soit un rendement de 89,6 %), sous la forme d'un solide blanc de point de fusion 134-135°C.

EXEMPLE N° 13 - Préparation du composé de formule :



En opérant comme à l'exemple 8, mais en remplaçant le chlorure d'o-chlorobenzoyl par le chlorure de p-méthoxybenzoyl, on obtient, avec un rendement de 70,9 %, le N - [(dichloro-2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]p-méthoxybenzamide, de point de fusion 171-172°C.

EXEMPLE N° 14 - Préparation du composé de formule :

On dissout dans 60 ml de benzène 64 g de dichloroacétamide (0,5 mole) et on ajoute, en 10 minutes environ, 68 g de dichloroacétaldéhyde (0,6 mole) et 1 ml d'acide sulfurique. On porte à reflux pendant 5 heures et on évapore le solvant et l'excès de dichloroacétaldéhyde sous vide. On obtient ainsi 118 g de N - [(dichloro-2,2 hydroxy-1) éthyl] dichloroacétamide brut (soit un rendement de 98 %), sous la forme d'un liquide visqueux pratiquement incolore.

Analyse :

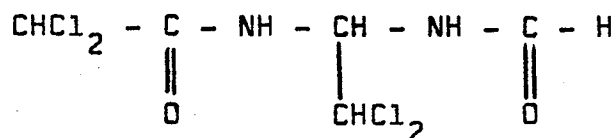
	% Cl	% N
trouvé	55,7	5,8
15 calculé pour $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2\text{Cl}_4$	58,9	5,8

Dans un réacteur de 500 ml, on introduit sous agitation 210 g de N - [(dichloro-2,2 hydroxy-1) éthyl] dichloroacétamide (0,87 mole) préparé comme indiqué ci-dessus et 300 g de chlorure de thionyle (2,5 moles). On porte à reflux pendant 2 h 30'. On ajoute 300 ml d'hexane pour faciliter la précipitation au cours du refroidissement. Après filtration, on obtient 175 g de N - [(trichloro-2,2,1) éthyl] dichloroacétamide (soit un rendement de 77,5 %), sous la forme d'un solide blanc de point de fusion 77-78°C.

On sature 600 ml de THF par de l'ammoniac gazeux et on maintient cette saturation pendant toute la durée de l'opération suivante. En maintenant la température à 0°C, on ajoute sous agitation, en environ 1 heure, 130 g de N - [(trichloro-2,2,1) éthyl] dichloroacétamide (0,5 mole) préparé comme indiqué ci-dessus. Le chlorure d'ammonium formé est séparé par filtration. Le THF est ensuite évaporé sous vide. On obtient ainsi 95,4 g de N - [(dichloro-2,2 amino-1) éthyl] dichloroacétamide (soit un rendement de 79,5 %) sous

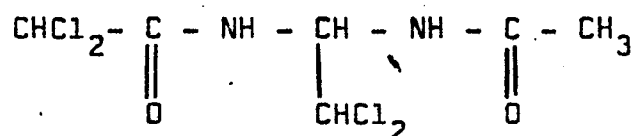
la forme d'un solide blanc de point de fusion 96-97°C.

EXEMPLE N° 15 - Préparation du composé de formule :



En opérant comme à l'exemple 3, mais en remplaçant le dichloroacétamide et le N-[(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl]dichloroacétamide par respectivement le formamide et le N-[(trichloro-1,2,2) éthyl]dichloroacétamide, on obtient, avec un rendement de 74,6 %, le N-[(dichloro-2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]formamide, de point de fusion 79-80°C.

EXEMPLE N° 16 - Préparation du composé de formule :



En opérant comme à l'exemple 3, mais en remplaçant le dichloroacétamide et le N-[(tétrachloro-1,2,2,2) éthyl]dichloroacétamide par respectivement l'acétamide et le N-[(trichloro-1,2,2) éthyl]dichloroacétamide, on obtient, avec un rendement de 78 %, le N-[(dichloro-2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]acétamide, de point de fusion 63-64°C.

EXEMPLE N° 17 - Activité anditote d'herbicides des composés selon l'invention.

Un sol, constitué de deux parties en poids d'argile et trois parties en poids de sable, est épandu dans des barquettes en plastique de dimensions 18 x 12 x 5 cm. Sur ce sol on sème, selon 4 sillons de 0,5^(cm) de profondeur, 10 graines de maïs, variété "Sandrina", et 10 graines d'orge, variété "Rika".

Les semis ainsi réalisés sont séparés en 3 lots, chaque lot contenant 5 barquettes. Sur le 1er lot on répand une couche, de 2 cm d'épaisseur, d'une terre n'ayant subi aucun traitement. Sur le 2ème lot on répand une couche, d'épaisseur 2 cm, d'une terre dans laquelle on a incorporé par brassage soigné un herbicide naturellement phytotoxique pour

0000852

le maïs à la dose où il est appliqué. Enfin, sur le 3ème lot, on répand une couche, d'épaisseur 2 cm, d'une terre dans laquelle on a incorporé le même herbicide que pour le 2ème lot, à la même dose, et un produit antidote selon l'invention.

Pour leur incorporation dans la terre l'herbicide et le produit antidote sont formulés sous forme de suspensions aqueuses. Les quantités d'herbicide apportées correspondent à des doses d'herbicides de 5 kg et 10 kg/ha. Les quantités de produit antidote apportées correspondent à des doses égales au dixième des doses de l'herbicide, soit 0,5 et 1 kg/ha. L'herbicide utilisé est l'E.P.T.C. ou N,N-dipropyl thiolcarbamate d'éthyle. Les produits antidote testés sont les composés des exemples 1 à 15.

Les lots de barquettes, une fois traités, sont placés dans une serre maintenue à 20°C et à un taux d'hygrométrie de 70 %. 12 et 20 jours après le traitement (J + 12; J + 20), les lots sont examinés et on détermine d'une part l'efficacité herbicide de l'association "antidote + herbicide", d'autre part l'efficacité antidote du composé selon l'invention testé. L'efficacité antidote E est évaluée en mesurant la hauteur moyenne des plants de maïs dans les trois lots. Elle est donnée par la formule :

$$E = \frac{(C - B) \times 100}{(A - B)}$$

dans laquelle A désigne la taille moyenne des plants de maïs dans les lots témoins non traités, B la taille moyenne des plants de maïs dans les lots traités avec l'herbicide seul et C la taille moyenne des plants de maïs dans les lots traités avec l'herbicide et le produit antidote. Une efficacité antidote égale à 0 correspond donc à C = B et une efficacité antidote égale à 100 correspond à C=A.

On constate que, dans tous les essais réalisés avec les associations "antidote + herbicide" à faible dose ou à forte dose, les orges, qui servent ici de plantes adventices de référence, sont détruite à 100 %, ce qui prouve

que l'efficacité herbicide vis-à-vis des graminacées n'est pas réduite par les produits selon l'invention.

Les résultats concernant l'efficacité antidote E sont rassemblés dans le tableau de la page 20.

5 On voit que les composés des exemples 1, 3, 4, 9, 11 et 14, associés à l'E.P.T.C., ont une efficacité antidote particulièrement marquée.

EXEMPLE N° 18 - Activité antidote d'herbicide du composé de l'exemple 1.

10 Dans le présent essai, le produit de l'exemple 1 a été testé suivant la méthode décrite dans l'exemple précédent, mais en faisant varier la dose du produit antidote par rapport à celle de l'herbicide associé (E P T C).

15 L'herbicide a été appliqué à la dose de 5 kg/ha et le produit de l'exemple 1 aux doses 0 kg/ha (essais avec herbicide seul), 0,312 kg/ha, 0,625 kg/ha, 1,250 kg/ha et 2,500 kg/ha.

20 Les notations, effectuées au jour J + 20, ont donné pour l'efficacité antidote E les résultats du tableau ci-dessous :

Dose EPTC kg/ha	Dose du composé de l'exemple 1 kg/ha	Efficacité antidote
5	0,312	77
5	0,625	85
5	1,250	95
5	2,500	111

25

Ce tableau montre que l'efficacité antidote croît avec la dose du composé de l'exemple 1 et que ce composé ne présente pas de phytotoxicité vis-à-vis du maïs, même à la dose la plus élevée.

30 Quant au pouvoir herbicide de l'E P T C vis-à-vis des plantes adventices (orge), il n'est pas réduit par les doses croissantes de composé antidote.

EFFICACITES ANTIDOTES

20

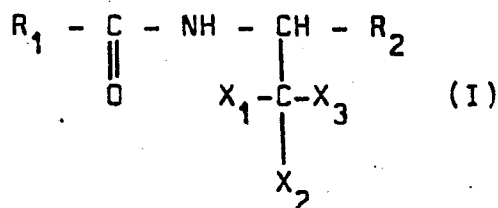
0000852

Date de NOTATION	composé de l'exemple		1	2	3	4	5	6	7	8
	Doses kg/ha	HERB. + ANTID.								
J + 12	5 + 0,5		55	66	105	-	33	65	68	-
	10 + 1		91	47	93	-	56	25	15	-
J + 20	5 + 0,5		98	71	98	93	29	37	55	5
	10 + 1		98	40	86	88	22	18	22	55
Date de NOTATION	composé de l'exemple		9	10	11	12	13	14	15	
	Doses kg/ha	HERB. + ANTID.								
J + 12	5 + 0,5		120	36	100	23	-	79	1	
	10 + 1		89	49	94	24	-	68	25	
J + 20	5 + 0,5		86	36	104	11	-	94	0,15	
	10 + 1		81	45	90	22	32	78	17	

0000852

REVENDEICATIONS

1.- Les composés de formule :



dans laquelle R_1 représente un groupement dichlorométhyle ou trichlorométhyle, X_1 représente un atome de chlore ou de fluor, X_2 représente un atome de chlore ou de fluor, X_3 représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, R_2 représente un groupe amino NH_2 ou un groupe $-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_3$ où R_3

représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, haloalkyle, alkényle, haloalkényle, arylalkyle, arylhaloalkyle, cycloalkyle, halocycloalkyle, alcoxyalkyle, haloalcoxyalkyle ou aryle, ce dernier étant éventuellement substitué par un ou deux atomes d'halogène ou par un groupe alkyle, alcoxy, nitro ou haloalkyle.

2.- Composés selon la revendication 1) caractérisés en ce que, dans la définition de R_3 , les chaînes alkyle, alkényle, alcoxy des groupes alkyle, haloalkyle, alkényle, haloalkényle, arylalkyle, arylhaloalkyle, alcoxyalkyle et haloalcoxyalkyle ont 1 à 5 atomes de carbone, les groupes cycloalkyle et halocycloalkyle ont 3 à 6 atomes de carbone, les groupes haloalkyle, haloalkényle, arylhaloalkyle, halocycloalkyle, haloalcoxyalkyle ont 1 à 7 atomes d'halogène pris parmi les atomes de chlore, brome ou fluor, aryl et aryle désignent phényl et phényle et le substituant halogène du groupe aryle est un atome de chlore.

3.- Composés selon la revendication 1, dans lesquels R_2 est NH_2 ou un groupe $NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'_3$ dans lequel R'_3 est un atome

d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone,

000852

un groupe alcényle ayant 2 à 5 atomes de carbone, un groupe haloalkyle ayant 1 à 5 atomes de carbone et 1 à 7 atomes d'halogène ou un groupe phényle substitué par un ou deux atomes de chlore.

5 4.- Composés selon la revendication 3) caractérisés en ce que R_2 est un groupe amino NH_2 ou un groupe formamido, acétamido, isobutyramido, acrylamido, dichloroacétamido, o-chlorobenzamido.

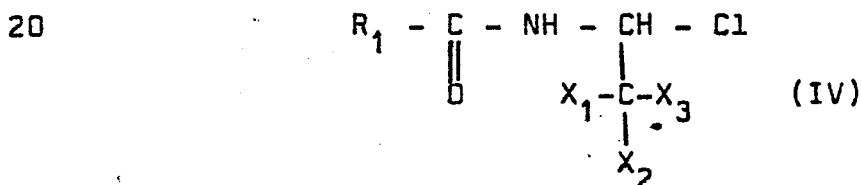
10 5.- Le composé N-[(trichloro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]formamide.

6.- Le composé N-[(trichloro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]dichloroacétamide.

7.- Le composé N-[(dichloro-2,2 isobutyramido-1) éthyl]dichloroacétamide

15 8.- Le composé N-[(trifluoro-2,2,2 dichloroacétamido-1) éthyl]dichloroacétamide

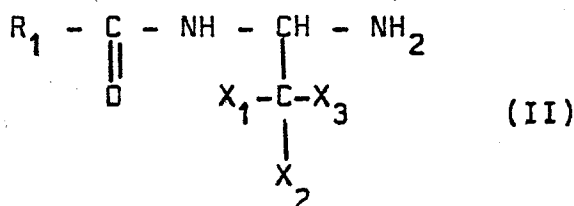
9.- Procédé pour la préparation des composés définis à la revendication 1 dans lesquels R_2 est un groupe amino, caractérisé en ce qu'on fait réagir un dérivé chloré de formule :



dans laquelle R_1 , X_1 , X_2 , X_3 ont les mêmes significations que dans la formule (I) avec de l'ammoniac.

10.- Procédé tel que défini à la revendication 9 caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un solvant inerte à une température comprise entre $-30^\circ C$ et $+30^\circ C$.

11.- Procédé pour la préparation des composés définis à la revendication 1) dans lesquels R_2 est un groupe $-NH-C-R_3$, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé aminé de formule :



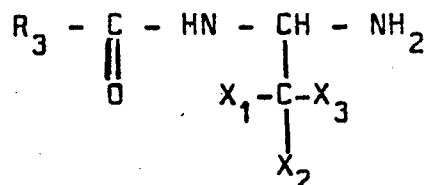
X_2, X_3 ayant dans les formules ci-dessus la même signification que dans la formule (I).

13.- Application en tant qu'antidotes d'herbicides des composés définis dans chacune des revendications 1 à 8.

15 15.- Compositions herbicides et antidotes d'herbicides contenant simultanément 0,09 % à 50 % en poids d'un produit antidote et 1 % à 90 % en poids d'un herbicide, le rapport en poids produit antidote étant compris entre 0,001 et 10 et le complé-
herbicide

16.- Compositions selon la revendication 15 caractérisées en ce que l'herbicide appartient à la famille des thiolcarbamates.

18.- Les composés de formule :



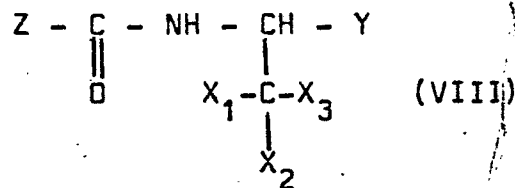
30 dans laquelle X_1, X_2, X_3 sont tels que définis à la revendication 1 et R_3 a les mêmes significations que dans la revendication 1.

000852

cation 1 excepté hydrogène.

19.- Composés tels que définis à la revendication 18, caractérisés en ce que X_1 , X_2 et X_3 sont des atomes de chlore et R_3 est un groupe monochlorométhyle, trichlorométhyl, penta-
 5 chloro-1,2,3,3,3 propyle, trifluorométhyle, méthyle, o-chlorophényle, p-chlorophényle, p-méthylphényle, m-trifluorométhylphényle, dichloro-2,4 phényle ou dichloro-3,4 phényle.

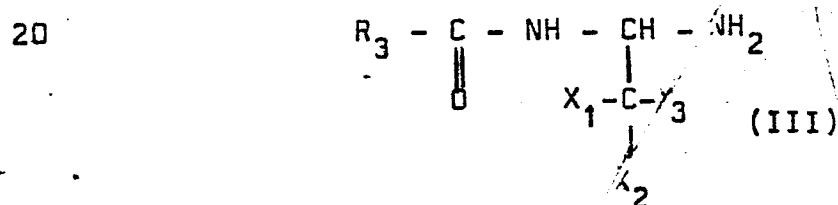
20.- Les composés de formule :



10 dans laquelle X_1 , X_2 , X_3 sont tels que définis à la revendication 1, Y est un atome de chlore ou un groupe hydroxy, Z est un groupe n-heptyle, n-nonyl, trifluorométhyle, penta-
 chloro-1,2,3,3,3 propyle, p-méthylphényle, m-trifluorométhylphényle et peut être en plus, quand X_1 , X_2 , X_3 ne sont pas
 15 simultanément des atomes de chlore, un groupe dichlorométhyle.

21.- Procédé pour la préparation des composés définis à la revendication 1) dans lesquels R_2 est un groupe $-\text{NH}-\text{C}-\text{R}_3$,
 $\parallel$
 O

caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé aminé de formule :



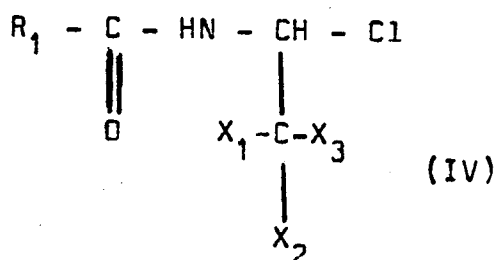
avec un chlorure d'acide de formule $\text{R}_1 - \text{C} - \text{Cl}$, R_1 , R_3 , X_1
 $\parallel$
 O

X_2, X_3 ayant dans les formules ci-dessus la même signification que dans la formule (I).

22.- Procédé pour la préparation des composés définis à la revendication 1) dans lesquels R_2 est un groupe $-\text{NH}-\text{C}-\text{R}_3$, caractérisé en ce que l'on fait réagir un dérivé de formule :

térisé en ce que l'on fait réagir un dérivé de formule :

0000852



avec un amide de formule $R_3 - C - NH_2$, R_1, R_3, X_1, X_2, X_3

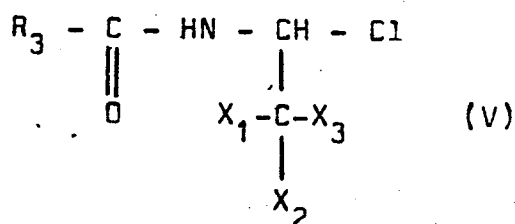
$$\begin{array}{c}
 \parallel \\
 O
 \end{array}$$

ayant dans les formules ci-dessus la même signification que dans la formule (I).

23.- Procédé pour la préparation des composés définis à la
 5 revendication 1) dans lesquels R_2 est un groupe $-NH-C-R_3$,

$$\begin{array}{c}
 \parallel \\
 O
 \end{array}$$

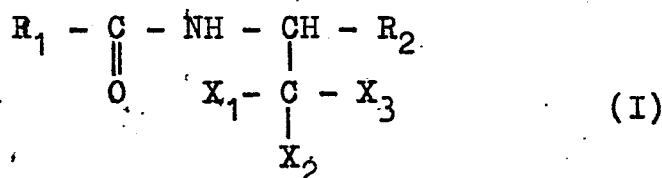
caractérisé en ce que l'on fait réagir un dérivé chloré de formule :



10 avec un amide de formule R_1-C-NH_2 , R_1, R_3, X_1, X_2, X_3 ayant dans les formules ci-dessus la même signification que dans la formule (I).

A B R E G E

Les composés de formule (I)

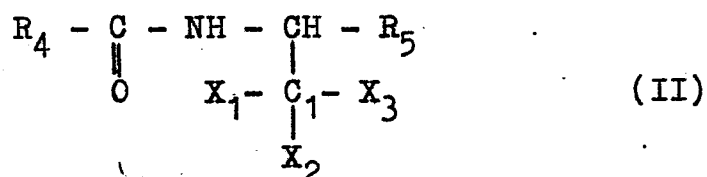


dans laquelle R_1 représente un groupement dichlorométhyle ou trichlorométhyle, X_1 représente un atome de chlore ou de fluor, X_2 représente un atome de chlore ou de fluor, X_3 représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, R_2 représente un groupe amino NH_2 ou un groupe $-NH- \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R_3$

dans lequel R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, halcalkyle, alkényle, halcalkényle, arylalkyle, arylhaloalkyle, cycloalkyle, halocycloalkyle, alcoxyalkyle, haloalcoxyalkyle ou aryle, ce dernier étant éventuellement substitué par un ou deux atomes d'halogène ou par un groupe alkyle, alcoxy, nitro ou haloalkyle sont décrits.

Ces composés sont des antidotes d'herbicides. Ils peuvent être employés plus spécialement en association avec des thiolcarbamates.

Ces composés sont préparés par réaction de composés de formule II



dans laquelle R_4 représente le radical R_1 et R_2 (R_1 et R_2 ont les mêmes significations que dans la formule I), et R_5 est un atome de chlore avec l'ammoniac ou l'amide approprié ou par acylation avec une chlorure d'acide appropriée d'un composé de formule (II) dans laquelle R_4 a la même signification que ci-dessus et R_5 est NH_2 . Des composés intermédiaires de formule (II) dans laquelle R_5 est un atome de chlore ou un radical hydroxy et R_4 a la même signification ci-dessus, sont aussi décrits.



Pour autant que R_5 est hydroxy, ils sont préparés par action d'un amide sur un aldéhyde halogéné.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ²)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<u>DE - A - 2 047 258</u> (VEB CHEMIE-KOMBINAT BITTERFELD) * Page 7, revendications *	1-4, 9-12	C 07 C 103/44 C 07 C 103/38 A 01 N 9/20 A 01 N 9/12 C 07 C 103/375
	<u>DE - A - 1 617 459</u> (FARBENFABRIKEN BAYER) * Page 1 *	1-4, 9-12	
	<u>US - A - 2 742 501</u> (J. KLEINE) * Colonne 1, lignes 15-25 *	1-4, 9-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ²)
	<u>US - A - 3 923 494</u> * Colonne 1, ligne 32 - colonne 2, ligne 24 *	1-4, 9-17	C 07 C 103/44
E	<u>FR - A - 2 340 927</u> * Page 1, ligne 1 - page 3, ligne 20, page 15, lignes 17, 18, 32; page 17-19; page 20, ligne 17; page 27, exemple 26 *	1-4, 9-12, 18, 19, 21-23	
X	<u>DE - B - 1 186 467</u> (BAYER) * Colonne 3, ligne 67 *	20	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
☒ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 25-10-1978	Examineur PAUWELS