

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1992

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------|
| • Instructions aux candidats | 92/B(C)/f/1 |
| • Description de la demande | 92/B(C)/f/2-10 |
| • Revendications | 92/B(C)/f/11-12 |
| • Notification | 92/B(C)/f/13-14 |
| • Document IV (Etat de la technique) | 92/B(C)/f/15-16 |
| • Document V (Etat de la technique) | 92/B(C)/f/17-19 |
| • Document II (Etat de la technique) | 92/B(C)/f/20-21 |
| • Document III (Etat de la technique) | 92/B(C)/f/22-23 |

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Dans cette épreuve, vous devez supposer qu'une demande de brevet européen pour tous les Etats Contractants comportant les documents ci-joints (*) a été déposée, et que l'Office européen des brevets a publié la communication officielle jointe en annexe.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une réponse à la communication officielle. La réponse devrait être constituée par une lettre adressée à l'OEB, accompagnée, au besoin, d'un jeu modifié de revendications. Il convient cependant de ne pas modifier la description, même si cela semble approprié.

Les revendications doivent procurer le maximum de protection, tout en répondant aux exigences de la Convention. Dans votre réponse, vous devez au moins exposer vos arguments à l'appui de la brevetabilité de la ou des revendications indépendantes.

Si dans votre réponse, vous proposez qu'une partie de la demande fasse l'objet d'une ou de plusieurs demandes divisionnaires, vous devrez alors suggérer une rédaction, au moins pour la ou les revendications indépendantes de la ou des demandes divisionnaires, et également indiquer vos arguments à l'appui de la brevetabilité de cette ou ces revendications.

Outre la solution que vous aurez proposée, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, donner sur une feuille de papier distincte les raisons du choix de votre solution, et indiquer par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Tout exposé de ce genre devrait cependant être bref.

Nous supposons que vous avez étudié l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

Des jeux de revendications différents ne sont pas nécessaires pour les Etats ayant fait des réserves au titre de l'article 167(2)CBE.

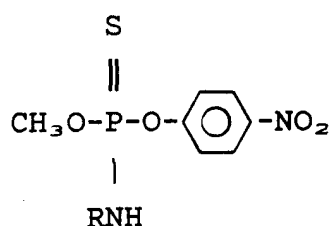
(*) Ces documents ne constituent pas nécessairement la seule et la meilleure solution du problème de l'épreuve A (Chimie)

Description de la demande

L'invention concerne des esters de l'acide amidothionophosphorique, leur préparation et leur utilisation. Elle concerne aussi des herbicides destinés à être mis en oeuvre dans des cultures de plantes. Ces herbicides contiennent comme substance active un ester 5 de l'acide amidothionophosphorique répondant à la formule indiquée plus loin.

Il est déjà connu par le document II que certains esters de l'acide amidothionophosphorique répondant à la formule générale

10



15

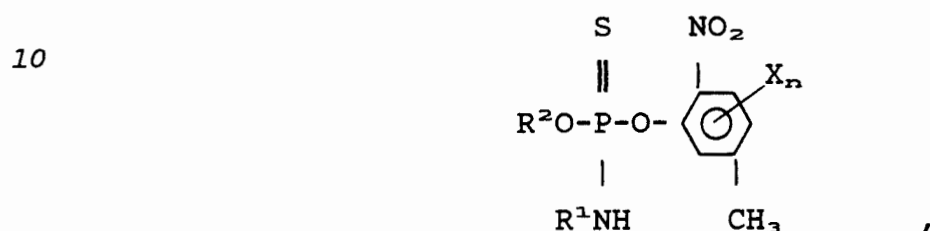
comme par exemple l'ester O-méthyl-N-isopropylamido-O-(4-nitrophényl)-thionophosphorique peuvent être utilisés comme substances à effet herbicide. Pour obtenir un effet satisfaisant, les herbicides connus doivent être mis en oeuvre en quantités 20 relativement élevées. Toutefois, en raison de la concentration élevée de substance active, on constate souvent une certaine phytotoxicité à l'égard des plantes utiles.

L'invention a pour but de fournir des substances propres au traitement 25 de surfaces cultivées, pouvant être utilisées efficacement comme herbicides en faibles quantités sans présenter les inconvénients précités.

30

35

Ce but a été atteint par la découverte surprenante de composés qui, à faible concentration, présentent une activité herbicide sensiblement plus élevée que les composés connus. Ces composés sont des esters de l'acide amidothionophosphorique dont le groupe nitro occupe la position 2 sur le groupe phényle et dont le groupe phényle est substitué de plus, conformément à la formule indiquée ci-après, par un ou plusieurs restes méthyles. Les composés selon l'invention répondent à la formule



15 dans laquelle R^1 est un groupe alkyle comportant 3 ou 4 atomes de carbone, R^2 un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone, X un groupe méthyle et n un nombre entier de 0 à 3.

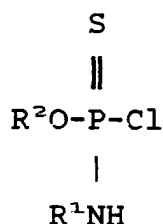
Les composés selon l'invention présentent une phytotoxicité étonnamment faible à l'égard des plantes cultivées et sont, de plus, non toxiques à l'égard des mammifères.

L'invention a donc pour objet des herbicides qui, à côté des additifs usuels, contiennent en tant que substance active au moins un ester de l'acide amidothionophosphorique répondant à la susdite formule.

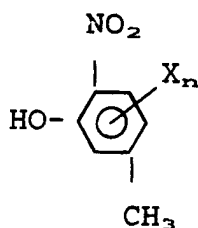
L'art antérieur ne mentionne jusqu'à présent qu'un seul composé répondant à cette formule, à savoir l'ester O-éthyl-N-propylamido-O-(2-nitro-5-méthylphényl) thionophosphorique (document III), qui est mis en oeuvre pour modifier des résines synthétiques ou comme additif pour des huiles utilisées sous haute pression.

35 L'invention a également pour objet des composés répondant à la susdite formule, à l'exception de celui dans lequel R^1 est le groupe propyle, R^2 le groupe éthyle et n égal à 0.

L'invention concerne de plus un procédé de préparation des composés précités selon lequel on fait réagir un chlorure de l'acide thiono-



dans laquelle R^1 et R^2 ont les mêmes significations que dans la formule susdite, avec un nitrophénol répondant à la formule



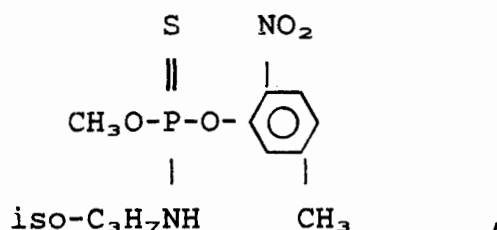
(dans laquelle X et n ont les significations données ci-dessus). La réaction est effectuée dans un solvant organique en présence d'un agent neutralisant l'acide.

En tant que solvants organiques on peut avoir recours à de nombreux hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ou d'autres solvants polaires aprotiques, tels que le benzène, le toluène, le chlorure de méthylène et le dioxane. Toutefois, des nitriles aliphatiques inférieurs, de préférence ceux dont la température d'ébullition ne dépasse pas environ 100°C , tels que l'acétonitrile et le propionitrile, ont été particulièrement efficaces. En tant qu'agent neutralisant l'acide, on peut utiliser aussi bien des composés minéraux, tels que le carbonate de potassium, que des bases organiques, telles que la triéthylamine ou la pyridine.

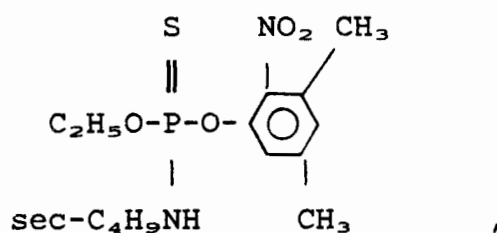
La réaction est effectuée habituellement entre la température ambiante et 120°C , et de préférence à une température comprise entre 40 et 70°C . La conversion nécessite, selon la température choisie, de 2 à 5 heures environ. Si l'on souhaite obtenir à l'issue de la réaction le produit exempt de solvant, on élimine celui-ci de préférence par distillation sous pression réduite. On obtient ainsi un produit brut huileux. Ce produit brut peut être purifié ensuite par des lavages répétés, par exemple à l'aide de benzène et d'eau et par chromatographie sur colonne avec de l'alumine active.

On trouvera ci-après des exemples d'esters de l'acide amidothiono-
phosphorique selon l'invention répondant à la formule ci-dessus,
dont l'utilisation en tant que substances actives dans le trai-
tement des mauvaises herbes a conduit à des résultats particuliè-
5 rement satisfaisants

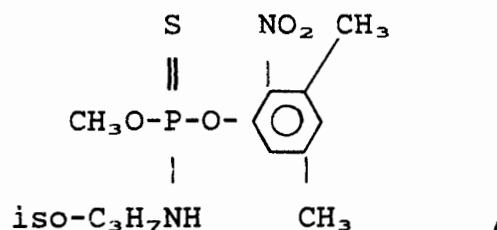
(I)



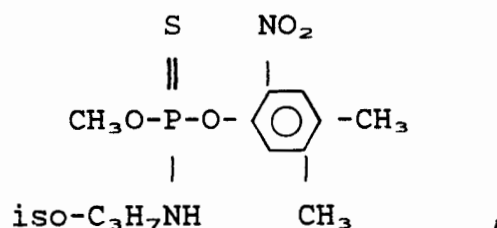
(II)



(III)

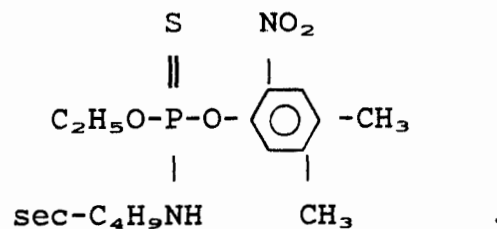


(IV)



et

(V)



Parmi ces composés ce sont en particulier les composés IV et V qui
présentent une activité herbicide particulièrement élevée.

Les composés selon l'invention permettent de lutter de manière extrêmement efficace contre un grand nombre de mauvaises herbes.

Le traitement des mauvaises herbes est particulièrement efficace
5 lorsque l'herbicide est déjà appliqué sur les surfaces cultivées avant la germination des plantes utiles ou avant celle des mauvaises herbes. Une bonne efficacité est déjà observée dans le cas de l'application en quantité comprise entre 0,5 et 5 kg/ha.

10 Les mauvaises herbes qui peuvent être traitées avec succès à l'aide de notre herbicide sont celles qui appartiennent à la famille des graminées, comme le panic pied-de-coq (*Echinochloa crus-galli*), la sanguinette (*Digitaria sanguinalis*), la miliasse (*setaria viridis*), mais également à la famille des mauvaises herbes latifoliées, comme
15 le pourpier commun (*Portulaca oleracea*), le chénopode blanc commun (*Chenopodium album*), la monochoria et la stellaire (*Stellaria media*).

Les herbicides contenant au moins l'un des nouveaux composés comme
20 substance active peuvent, selon la concentration utilisée, inhiber complètement la croissance des mauvaises herbes mentionnées ci-dessus sans aucune phytotoxicité significative à l'égard des plantes cultivées telles que le riz, le soja, les petits pois ou le coton. Comme indiqué plus haut, c'est lorsqu'elles ont été utili-
25 sées avant la germination des mauvaises herbes, que les substances se sont avérées les plus efficaces.

Les composés selon l'invention sont utilement mis en oeuvre sous une formulation appropriée.

30

On peut les utiliser surtout sous forme de poudres mouillables, de granulés, de compositions pulvérisables à base d'huile ou de concentrés émulsifiables. Ces formulations sont préparées par mélange de la substance active avec des additifs, par exemple des
35 charges solides et/ou des solvants. On utilisera également avec

avantage des agents tensio-actifs, des agents dispersants ou des agents émulsifiants. En tant que charges solides on peut envisager par exemple le kaolin moulu ou l'argile de fine granulométrie. En tant que solvant on utilisera par exemple le benzène ou le toluène, 5 et plus particulièrement la cyclohexanone.

De telles formulations seront bien évidemment adaptées au but envisagé et au procédé de mise en oeuvre retenu. Par ailleurs, il est également possible d'appliquer la substance active herbicide ou 10 une formulation la contenant en mélange avec des fongicides et des insecticides ainsi qu'avec des engrais. Il s'est avéré particulièrement avantageux de fournir l'herbicide en tant que concentré émulsifiable pouvant être dilué avec de l'eau.

15 Pour préparer un tel concentré émulsifiable, on dissout les composés dans l'un des solvants cités et on les mélange avec un agent émulsifiant. En tant qu'agent émulsifiant on ajoute au mélange liquide par exemple un éther de polyéthylèneglycol ou un mélange d'un acide gras polyéthoxylé et d'un alkylphénol polyé- 20 thoxylé.

Un concentré herbicide émulsifiable, utilisable avantageusement comme formulation liquide, présente la composition suivante :

25 10 à 30 % en poids d'une substance active sous forme d'un composé répondant à la formule indiquée plus haut,
50 à 70 % en poids de cyclohexanone en tant que solvant, et
10 à 20 % en poids d'éther de polyéthylèneglycol en tant qu'émulsifiant.

30 Pour garantir une bonne aptitude à la répartition de la substance active, il est avantageux d'ajouter à la formulation un agent d'étalement. En tant qu'agent d'étalement on peut utiliser des alcools gras ou des esters d'un acide gras. Le myristate et le 35 palmitate d'isopropyle se sont révélés particulièrement efficaces en tant qu'additifs d'étalement. Ils sont ajoutés avantageusement en une proportion de 5 à 10 % en poids par rapport au concentré émulsifiable.

Toutefois, la présence d'une quantité relativement importante d'agent d'étalement dans la formulation peut dans certains cas donner lieu à des problèmes de stabilité. Lors du stockage, les formulations peuvent se décomposer plus ou moins fortement. Ce
5 processus peut être évité en particulier par l'addition d'un agent stabilisant. On peut envisager d'utiliser en tant qu'agent stabilisant l'acide méthane-sulfonique, l'acide benzène-sulfonique, l'acide tétrapropylène-benzène-sulfonique, et en particulier l'acide 2-nitrobenzoïque. Les agents stabilisants sont ajoutés au
10 concentré émulsifiable, le cas échéant, en une quantité de 0,5 à 1 % en poids.

Un tel concentré stabilisé est particulièrement approprié dans le cas de la lutte contre les mauvaises herbes dans les cultures de
15 riz repiqué ou semé en cultures submergées, étant donné que même un concentré non dilué peut être répandu directement à la surface de l'eau.

L'excellente activité herbicide des composés répondant aux formules
20 I à V indiquées plus haut est illustrée à l'aide des exemples suivants.

Exemple 1

25 On sème individuellement dans des pots des semences de panic pied-de-coq, de sanguinette, de pourpier commun, de monochoria et de radis (*Raphanus sativus*) et on recouvre de terre. On répand ensuite sur la terre les cinq composés à tester qui répondent aux formules I à V indiquées plus haut. Dans tous les cas, les composés à tester
30 sont mis en oeuvre sous la forme d'une dilution aqueuse d'un concentré émulsifiable. La composition du concentré est la suivante :

20 parties en poids du composé à tester,
35 65 parties en poids de cyclohexanone, et
15 parties en poids d'un éther de polyéthylèneglycol.

On cultive les plantes à tester pendant 20 jours dans une serre. Ensuite on évalue les résultats selon le tableau de notation suivant :

- 5 0 : pas d'endommagement significatif
- 1 : endommagement minime
- 2 : endommagement léger
- 3 : endommagement moyen
- 4 : endommagement important
- 10 5 : destruction complète.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1.

Exemple 2 (application sous conditions d'immersion)

15

Dans d'autres essais, on a rempli de terre prélevée dans des rizières des pots dans lesquels on repiqua des semences de riz. Des semences des deux espèces de mauvaises herbes indiquées au tableau 2 sont ensuite semées dans ces pots et recouvertes de terre. Les pots sont alors placés dans un réservoir d'eau. Au troisième jour après l'ensemencement on a répandu des concentrés émulsifiants non dilués de la même composition qu'à l'exemple 1 en mettant en oeuvre les quantités indiquées au tableau 2. Au bout de 25 jours, on a évalué l'effet sur les mauvaises herbes et l'effet phytotoxique sur le riz, comme indiqué à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2.

Comme il ressort du tableau 2, on n'a pas mis en évidence une phytotoxicité significative à l'égard du riz dans le cas des composés mis en oeuvre conformément à l'invention, ce qui fait que l'application de ces composés est également tout à fait appropriée dans les cultures de riz.

35

Tableau 1

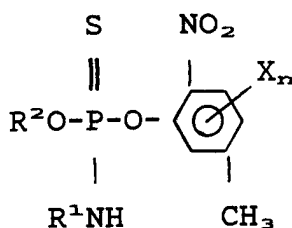
Composé testé	Quantité de substance active g/are	Effet sur				
		Panic pied-de-coq	sanguinette	Portulaca oleracea	monochoria	Radis
I	50	5	5	5	5	0
	22	4	5	4	4	0
	8	3	3	4	3	0
II	50	5	4	5	5	0
	22	5	3	4	5	0
	8	4	3	3	3	0
III	50	5	5	5	5	0
	22	5	4	4	4	0
	8	3	3	3	3	0
IV	50	5	5	5	5	0
	22	5	5	5	5	0
	8	5	5	4	5	0
V	50	5	5	5	5	0
	22	5	5	5	5	0
	8	4	4	4	4	0

Tableau 2

Composé testé	Quantité de substance active g/are	Effet sur		
		Panic pied-de coq	Portula. oleracea	Riz
I	50	5	5	0
	25	4	4	0
	12	4	3	0
II	50	5	5	0
	25	5	4	0
	12	4	3	0
III	50	5	5	0
	25	4	4	0
	12	3	3	0
IV	50	5	5	0
	25	5	5	0
	12	5	5	0
V	50	5	5	0
	25	5	5	0
	12	5	4	0

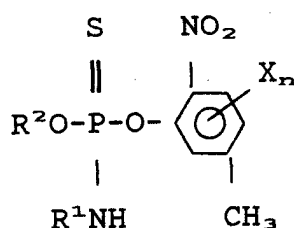
Revendications

1. Herbicide caractérisé par le fait qu'en plus des additifs usuels il contient en tant que composé à activité herbicide au moins un ester de l'acide amidothionophosphorique de formule



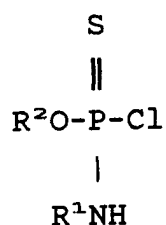
dans laquelle R^1 est un groupe alkyle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, R^2 un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, X un groupe méthyle et n un nombre entier de 0 à 3.

2. Herbicide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une poudre mouillable, de granulés, d'une composition pulvérisable à base d'huile ou d'un concentré émulsifiable.
3. Herbicide selon la revendication 2, caractérisé en ce que le concentré émulsifiable contient, en plus de la substance herbicide, au moins un agent tensio-actif et un solvant.
4. Composé selon la formule générale

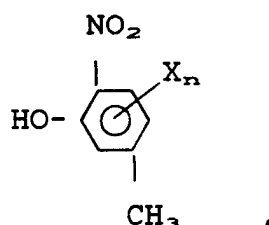


dans laquelle R^1 est un groupe alkyle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, R^2 un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, X un groupe méthyle et n un nombre entier de 0 à 3, à l'exception d'un composé dans lequel R^1 est un groupe propyle, R^2 un groupe éthyle et n est zéro.

5. Procédé de préparation d'un ester de l'acide amidothionophosphorique répondant à la formule de la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir dans un solvant organique, en présence d'un agent neutralisant l'acide, un chlorure de l'acide thionophosphorique de formule



avec un nitrophénol de formule



dans lesquelles R^1 , R^2 , X et n ont les susdites significations.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise comme solvant organique de l'acétonitrile ou du propionitrile.
7. Utilisation de composés selon la formule de la revendication 1, pour traiter des surfaces cultivées.

Notification

1. Le document IV décrit des agents pour la lutte contre les nématodes nuisibles pour les plantes, en particulier dans l'agriculture, contenant comme substance active un composé correspondant à la formule indiquée à la revendication 1. Il est vrai que cette revendication concerne un herbicide, mais la composition de cet herbicide en tant que tel est connue par le document IV et n'est donc plus nouvelle. Par conséquent, cette revendication n'est pas acceptable en vertu des articles 52(1) et 54(1) et (2) CBE.
2. De même, la mise en oeuvre de l'herbicide connu en tant que concentré émulsifiable est connu par le document IV, en particulier par l'exemple, de sorte que les revendications 2 et 3 ne sont pas non plus acceptables, et ce pour absence de nouveauté.

Indépendamment du document IV, le document II indique lui aussi que la mise en oeuvre de substances actives herbicides de cette structure ou de structure semblable, en des formulations telles que mentionnées dans la revendication 2, est en général usuelle et connue de l'homme du métier. La revendication 2 ne remplit donc pas non plus les conditions des articles 52(1) et 56 CBE.

3. L'exemple du document IV mentionne expressément les composés décrits dans la présente description par les formules (I) et (II) [formulations (A) et (B) de l'exemple]. Les composés des formules (IV) et (V) sont divulgués explicitement dans la partie expérimentale du document V. La revendication 4 ne remplit donc pas les conditions des articles 52(1) et 54(1) et (2) CBE.
4. Le procédé selon les revendications 5 et 6 est également connu par le document V, en particulier par sa partie expérimentale. En conséquence, ces deux revendications ne sont pas non plus acceptables pour absence de nouveauté.

5. Le document IV décrit également l'utilisation de composés qui répondent à la formule indiquée à la revendication 1, pour le traitement de surfaces cultivées. La revendication 7 n'est donc pas acceptable pour absence de nouveauté (Art. 52(1), 54(1) et (2) CBE).
6. Si le demandeur est encore en mesure de déceler de la matière brevetable dans la description de la présente demande, il y aurait lieu de déposer une ou plusieurs revendications y relatives.
7. Dans la réponse accompagnant ces revendications, il conviendrait en outre d'indiquer, d'une part, la différence entre l'état de la technique et la ou les caractéristiques essentielles que l'on trouve dans la demande et, d'autre part, leur signification, de telle sorte que le problème à résoudre par rapport à cet état de la technique et la solution correspondante soient parfaitement compréhensibles.

DOCUMENT IV (Etat de la technique)

L'invention a pour objet un agent à base d'esters de l'acide amidonitrophényl-thionophosphorique substitués par des radicaux alkyles, qui est utilisé notamment dans l'agriculture pour lutter contre les nématodes nuisibles pour les plantes.

5

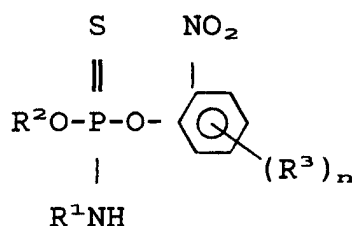
Ces nématodes se retrouvent en général dans la terre des cultures et sont donc combattus par des nématocides, par exemple à base de mélanges d'esters alkylés et phénylés de l'acide amidothionophosphorique. Toutefois, en général, l'action de ces substances, 10 qu'elles soient mises en oeuvre avant ou après la germination, laisse encore à désirer.

Il a maintenant été trouvé que des composés du type précité, dans lesquels le groupe ester phénylé est substitué en position 2 par un 15 groupe nitro et en plus par un ou plusieurs groupes alkyles à chaîne courte (en particulier 1 ou 2 restes méthyles et/ou éthyles) dont l'un occupe la position 5 sur le groupe phényle, présentent une activité nématocide nettement plus grande que les composés connus jusqu'à ce jour.

20

Les composés conformes à l'invention et qui produisent un effet nématocide particulièrement satisfaisant répondent à la formule

25



dans laquelle R^1 et R^2 sont indépendamment l'un de l'autre un 30 groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R^3 un groupe méthyle ou éthyle et n un nombre entier de 1 à 4.

De préférence on envisage d'utiliser comme substance active ceux des composés dans lesquels R^1 est un reste isopropyle, R^2 et R^3 35 chacun un reste méthyle ou dans lesquels R^1 est un reste isopropyle, R^2 un reste méthyle et R^3 un reste éthyle.

Les substances actives selon l'invention sont formulées avantageusement en tant qu'un concentré émulsifiable qui, en plus de

(a) 10 à 40 % en poids de substance active, contient (b) de 40 à 60 % en poids d'un solvant, par exemple de la cyclohexanone, et (c) de 15 à 40 % en poids d'un émulsifiant, étant entendu que les composants (a), (b) et (c) se complètent toujours pour atteindre 5 100 %. En plus on peut encore ajouter au concentré de faibles quantités d'autres additifs usuels, tels que des agents d'étalement et des agents stabilisants. Un tel concentré peut, d'une part, être aisément dilué avec l'eau en vue de son utilisation et permet, d'autre part, grâce à la teneur élevée en émulsifiant, un bon 10 mouillage des particules de terre. On répand le concentré sur le sol après dilution avec de l'eau, après quoi on le fait pénétrer dans la terre. En général, des quantités de 1 à 6 kg de substance active par hectare suffisent pour combattre efficacement les nématodes. Les substances actives peuvent être utilisées toute 15 l'année.

Des résultats tout aussi satisfaisants sont obtenus avec des poudres mouillables, des granulés ou des compositions pulvérisables à base d'huile qui contiennent les susdits composés à titre de 20 substances actives.

Exemple

On prépare deux formulations en tant que concentrés émulsifiables. 25 Ainsi on dissout 2,5 kg de substance active dans 4,5 kg de cyclohexanone et on mélange ensuite la solution obtenue avec 3,0 kg d'éther de polyéthylèneglycol. Avant leur utilisation, les deux formulations ont été diluées avec de l'eau dans une proportion de 1 à 10, et ensuite pulvérisées sur le sol contaminé. Dans la 30 formulation (A) on a mis en oeuvre comme substance active le O-(2-nitro-5-méthylphényl)-O-méthyl-N-isopropylamidothionophosphate, et dans la formulation (B) le O-(2-nitro-3,5-diméthylphényl)-O-éthyl-N-sec-butylamidothionophosphate. On a réalisé la destruction complète des nématodes par la mise en oeuvre de 3,2 kg/ha de 35 substance active dans le cas de la formulation (A) et de 3,6 kg/ha de substance active dans le cas de la formulation (B). Une réduction de 80 % des parasites a été réalisée avec respectivement 1,8 et 2,1 kg/ha.

Document V (Etat de la technique)

Dans le cadre de nos recherches sur des composés organiques à base de soufre et de phosphore, nous avons trouvé un nouveau procédé de préparation d'esters substitués de l'acide amidothionophosphorique, en particulier d'esters de nitrophényle des acides O-alkyl-N-alkyl-
5 amidothionophosphoriques. Ces composés sont préparés en faisant réagir un halogénure de l'acide O-alkyl-N-alkylamidothionophosphorique de formule



avec un 2-nitrophénol substitué. Dans la susdite formule, R^1 est un
15 reste alkyle ayant en général 1 à 8 atomes de C, R^2 un reste alkyle ayant en général de 1 à 4 atomes de C et Hal un atome d'halogène, en particulier de chlore ou de brome. Le nitrophénol est substitué sur le noyau phényle par un à trois restes alkyles (R^3) ayant de 1 à 4 atomes de C. Ces symboles sont également valables pour les
20 autres formules. Dans le cas des 2-nitrophénols substitués une fois, le reste alkyle R^3 , ici en particulier le reste méthyle, est habituellement fixé en position para, c.-à.-d. en position 4 du noyau phénol.

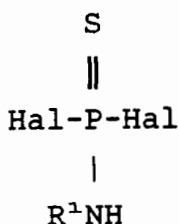
25 Le phénol peut être utilisé tel quel ou en tant que phénolate alcalin ou d'ammonium. Lorsque le phénol libre est utilisé, on ajoute au mélange réactionnel un agent neutralisant l'acide, par

30

35

exemple du carbonate de potassium, ou une base organique, par exemple une amine tertiaire telle que la pyridine, la triméthylamine ou la triéthylamine.

- 5 Une variante des possibilités de préparation réside dans le fait que l'on fait réagir d'abord un sulfure de dihalogénoalkyl-aminophosphore substitué de formule

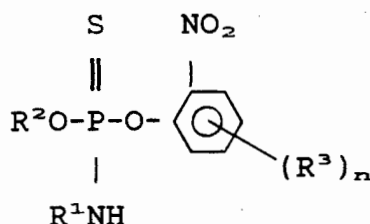


- 10 avec des quantités à peu près stoechiométriques du nitrophénol décrit ci-dessus et que l'on fait réagir ensuite le produit réactionnel avec un alcoolate de métal alcalin $\text{M}'\text{O}-\text{R}^2$.

Dans le meilleur cas on effectue les deux réactions dans un solvant organique inerte. On peut utiliser par exemple en tant que solvant, 20 des composés hydrocarbonés aliphatiques et aromatiques halogénés, comme le chlorure de méthylène, le chloroforme et le chlorobenzène, mais aussi l'acétonitrile.

- Il s'est avéré qu'un domaine de température particulièrement 25 favorable pour effectuer les susdites réactions est celui par exemple de 40 à 70° C. En deçà, le temps de réaction s'allonge et le temps de conversion décroît ; au-dessus de ce domaine, des mesures de précaution doivent être prises contre l'évaporation de certains constituants du mélange réactionnel. Dans tous les cas, il 30 convient de travailler à l'abri de l'humidité.

Les produits ainsi obtenus, qui sont de plus purifiés, de préférence par chromatographie sur colonne, ont la structure suivante

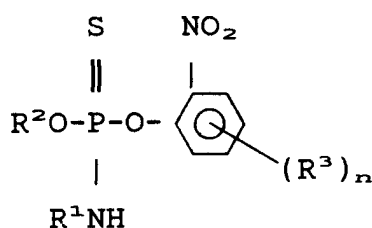


- 40 (n = nombre entier de 1 à 3).

Partie expérimentale

I. 76 g de 2-nitro-4-méthylphénol (0,5 mol) ont été dissous dans 400 ml d'acétonitrile. La solution obtenue a été additionnée de 8 g de carbonate de potassium anhydre. On a ajouté ensuite 101 g de chlorure de l'acide O-éthyl-N-isopropylamidothiono-
 5 phosphorique (0,5 mol), sous agitation énergique et chauffage à 60° C. Après maintien du mélange réactionnel à 60° C pendant 3 heures, on l'a refroidi à la température ambiante et on a versé le mélange dans de l'eau glacée. La substance huileuse déposée a été ensuite dissoute dans du benzène, séparée de la
 10 phase aqueuse, lavée à l'eau et séchée. Le benzène a été ensuite éliminé par distillation sous vide. On a obtenu ainsi 127 g de O-(2-nitro-4-méthylphényl)-O-éthyl-N-isopropylamidothionophosphate (I) qui a été identifié par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire.

15 II. On a obtenu de manière analogue et avec des rendements semblables le : O-(2-nitro-4,5-diméthyl-phényl)-O-méthyl-N-isopropylamidothionophosphate (II), le O-(2-nitro-4,6-diméthylphényl)-O-méthyl-N-isopropylamidothionophosphate (III) et le
 20 O-(2-nitro-4,5-diméthylphényl)-O-éthyl-N-sec-butylamidothionophosphate (IV), étant entendu qu'en tant qu'agent neutralisant l'acide on a utilisé la triméthylamine, la triéthylamine ou la pyridine.



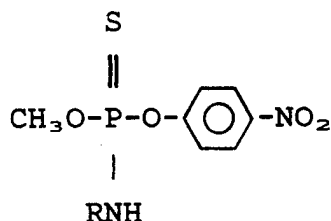
30

	R ¹	R ²	R ³	n	Position sur l'anneau phényle
I	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	1	4
II	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	2	4.5
35 III	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	2	4.6
IV	s-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	2	4.5

DOCUMENT II (Etat de la technique)

(identique au document correspondant de l'épreuve A)

L'invention a pour objet la préparation de nouveaux herbicides qui contiennent comme substance active un composé de la formule suivante :



dans laquelle R est un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Ces dérivés de l'acide amidothionophosphorique substitués par un
15 groupe nitro sur le groupe phényle ont en tant qu'herbicides un spectre d'activité plus large que des composés semblables connus.

Lors de la mise en oeuvre des herbicides selon l'invention à des dosages de substance active moyennement élevés d'environ 6 à
20 8 kg/ha la croissance de nombreuses mauvaises herbes, soit de plantes herbacées latifoliées, soit de plantes graminées, est très fortement inhibée sans que l'on eût observé un quelconque endommagement des plantes cultivées, telles que le riz, le soja, les légumineuses et le coton. Pour empêcher complètement la
25 croissance des mauvaises herbes et éventuellement éradiquer toutes les mauvaises herbes l'herbicide doit être mis en oeuvre avec une quantité de substance active d'environ 10 à 15 kg/ha. Toutefois, une certaine phytotoxicité à l'égard des plantes utiles peut dans ce cas survenir, raison pour laquelle une telle concentration est
30 mise en oeuvre de préférence pendant la période de prégermination.

C'est lorsqu'ils sont répandus avant la germination des mauvaises herbes que les herbicides selon l'invention ont en général leur

meilleur effet. La germination normale des semences de mauvaises herbes est alors empêchée.

La substance active répondant à la formule ci-dessus peut être
5 utilisée sous forme de poudre, de granulés ou sous forme aqueuse,
en solution ou dispersion.

Exemple 1

10 20 parties en poids du composé selon l'invention, à savoir l'ester
O-méthyl-N-isopropylamido-O-(4-nitrophényl) thionophosphorique, ont
été mises sous la forme d'une poudre mouillable par mélange et
broyage avec 75 parties en poids de bentonite et 5 parties en poids
d'alkylbenzène sulfonate de sodium. Après mélange avec de l'eau
15 cette poudre a ensuite été mise en oeuvre.

Exemple 2

20 200 g du même composé que celui de l'exemple 1 ont été dissous dans
du xylène avec chauffage. La solution a ensuite été pulvérisée sur
des granulés d'argile de telle sorte que fût obtenu un granulé
comportant 10 % de substance active.

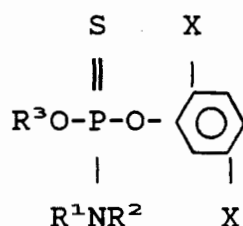
25 Exemple 3

Des essais en serre ont été réalisés à l'aide des herbicides
préparés conformément aux exemples 1 et 2. On a alors constaté que
pour une dose de substance active de 6 à 7 kg/ha, la croissance de
30 mauvaises herbes telles que l'avoine sauvage (*avena fatua*), la
moutarde (*sinapsis alba*) et, dans une moindre mesure, le millet a
été largement freinée, alors que des plantes utiles comme le maïs
et le soja n'étaient pas endommagées.

DOCUMENT III (Etat de la technique)

(identique au document correspondant de l'épreuve A)

L'invention concerne des dérivés de l'acide amidothionophosphorique répondant à la formule générale



10 dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou un groupe méthyle, R^2 un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de C, R_3 un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de C, l'un des X est un groupe nitro et l'autre X est de l'hydrogène ou un groupe méthyle.

15 Pour préparer les composés selon l'invention, on fait réagir avec du thiochlorure de phosphore un phénol substitué en position 2 ou 5 par un groupe nitro et, le cas échéant, par un groupe méthyle dans celle des positions 2 et 5 non occupées par le groupe nitro. On
20 fait réagir ce produit intermédiaire en deux étapes successives, tout d'abord avec un alcool aliphatique inférieur, et ensuite avec une amine primaire ou secondaire.

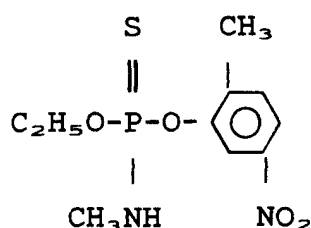
Les composés ainsi préparés sont mis en oeuvre, en particulier pour
25 modifier des résines synthétiques et comme additif pour les huiles utilisées sous haute pression.

Il a, par ailleurs, été constaté que des composés de la susdite

formule générale, qui portent en position 5 du noyau benzénique un groupe méthyle, s'avèrent moins favorables à l'emploi.

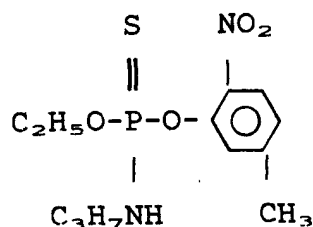
Exemple 1

5 1 mol de 2-méthyl-5-nitrophénol est transformée avec 1 mol de thiochlorure de phosphore en dichlorure O-(2-méthyl-5 nitrophényl)-thionophosphorique, lequel est ensuite estérifié à l'aide de 2 moles d'éthanol puis amidifié à l'aide de 1 mol de méthylamine en
10 un produit de la formule suivante :



Exemple 2

L'exemple 1 a été répété à la différence près que le phénol est
20 remplacé par du 2-nitro-5-méthylphénol et la méthylamine par de la propylamine. Le produit ainsi obtenu avait la formule suivante :



Exemple 3

30 L'exemple 1 a été répété à la différence près que le 2-nitrophénol a été utilisé comme composé de départ. Le produit ainsi obtenu avait la formule suivante :

