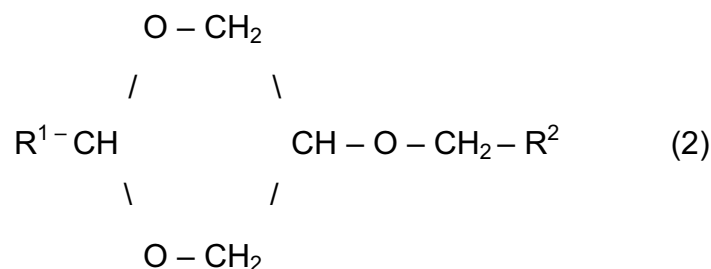

Epreuve d'un candidat – A (Chimie)

– JEU DE REVENDICATIONS –

1. Utilisation d'un composé de formule (2) comme herbicide :

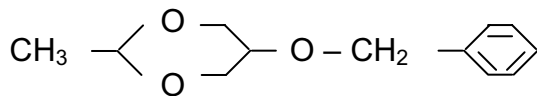


dans laquelle :

- R¹ est un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, aryle, heteroaryle ou aryle substitué ;
 - R² est un radical phényle, éventuellement substitué au plus par trois radicaux X ;
 - X étant choisis parmi les groupes -CN, -CF₃, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄ alkoxy et halogène -
étant entendu que le composé de formule (2) est un mélange de forme *cis* et *trans*, le composé *cis* est présent en une proportion au moins égale à celle du composé *trans* correspondant -
2. Utilisation d'un composé de formule (2) suivant la revendication précédente pour lequel
- R¹ est un groupe phényle, furyle ou un radical ayant de 1 à 4 atomes de carbone, le dit radical étant un alkyle ou un haloalkyle ;
 - R² est un groupe phényle qui peut comporter comme substituant un radical X en position ortho -
3. Utilisation d'un composé de formule (2) suivant l'une quelconque des revendications précédentes pour lequel
- R² est un phényle, le 2-chlorophényle, le 2-fluorophényle ou le 2-méthylphényle -
4. Utilisation d'un composé de formule (2) suivant l'une quelconque des revendications précédentes choisi parmi :
- le 5-benzyloxy-2-méthyl-1,3-dioxanne
 - le 5-benzyloxy-2-phenyl-1,3-dioxanne
 - le 5-benzyloxy-2-(2-furyle)-1,3-dioxanne
 - le 5-benzyloxy-2-chlorométhyl-1,3-dioxanne
 - le 5-(2-méthylbenzyloxy)-2-chlorométhyl-1,3-dioxanne
 - le 5-(2-fluorobenzyloxy)-2-(méthoxyméthyl)-1,3-dioxanne
5. Utilisation d'un composé de formule (2) suivant l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le composé de formule (2) le rapport d'isomère *cis:trans* est

supérieur à 1,5:1, plus particulièrement supérieur à 2:1, mieux encore, au moins égale à 3:1.

6. Utilisation d'un composé de formule (2) suivant l'une quelconque des revendications précédentes, comme herbicides de pré-émergence et/ou comme herbicides de post-émergence.
7. Utilisation suivant la revendication précédente, l'activité herbicide des composés de formule (2) étant particulièrement approprié pour réduire et éliminer les herbes, en particulier les herbes annuelles en présence de latifolias, comme le coton, la betterave à sucre, la cacahuète, le soja, le haricot vert, le haricot de Lima ou la tomate.
8. Utilisation d'un composé de formule (2) suivant l'une des revendications précédentes, le dit composé étant préparé sous forme de granules, de poudres, de concentrés pour émulsions, de solutions .
9. Utilisation suivant la revendication précédente, le dit composé étant préparé sous forme de poudres, de concentrés émulsionnables ou de granules.
10. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 9 et 10 le composé étant contenu dans une concentration de 0,5% à 95% en poids.
11. Nouveau composé: 5-benzyloxy-2 méthyl-1,3 dioxane de formule :



12. Procédé de synthèse d'un composé de formule (2) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant les étapes suivantes :

(i) faire réagir un aldéhyde de formule (3)



avec du glycerol, puis

(ii) faire réagir le produit résultant de l'étape (i) avec un composé de formule (4)



R^2 étant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ;

Y est un halogène.

13. Composition herbicide comprenant l'association d'un composé de formule (2) suivant l'une des revendications 1 à 4 avec les herbicides bromoxynile et/ou ioxynile, étant entendu que les composés de formule (2) sont sous forme d'isomère *cis*.

14. Utilisation dans la lutte contre les mauvaises herbes de la composition telle que définie dans la revendication précédente.

– DESCRIPTION –

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de synthèse de dérivés du 1,3-dioxanne et leur utilisation comme herbicide.

Il est connu de A un procédé de synthèse de dérivés du 1,3-dioxanne. Ce procédé consiste à faire réagir un aldehyde de formule (B) $R^1 - CHO$ avec, un composé de formule (C) qui est préparé en faisant réagir du glycerol avec du chlorure de benzyle.

Toutefois ce procédé les produits obtenus par un tel procédé contiennent plus de 50% d'isomères *trans*.

Le but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de synthèse permettant d'obtenir plus d'isomère *cis* que d'isomère *trans*.

De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a maintenant trouvé que des dérivés du 1,3-dioxanne contenant plus de 50% d'isomères *cis* pouvaient être obtenus suivant un procédé consistant à d'abord faire réagir le glycerol avec un aldehyde puis d'ajouter ultérieurement un autre réactif.

La présente invention a donc pour objet le procédé de synthèse tel que défini dans la revendication 12.

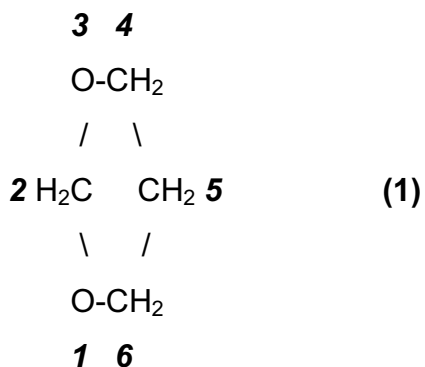
En outre, la Demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue que les composés obtenus grâce à ce procédé présente une excellente activité herbicide ce qui n'était nullement décrit ni suggéré dans le document A qui enseigne uniquement une activité comme conservateurs de dérivés 1,3-dioxanne.

La présente invention a donc pour autre objet l'utilisation tel que défini dans la revendication 1.

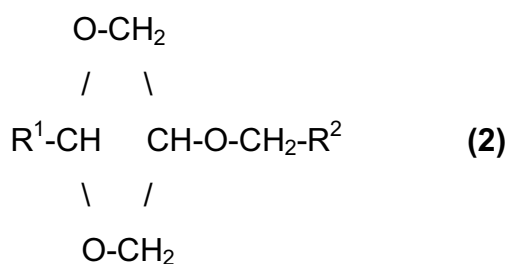
La Demanderesse a en outre synthétisé grâce à un nouveau procédé, un nouveau composé nullement décrit ni suggéré dans le document A.

La présente invention a donc encore pour objet le composé tel que défini dans la revendication 11.

Le composé 1,3-dioxanne forme un anneau à six membres comportant des atomes d'oxygène en positions 1 et 3. Sa formule est décrite ci-dessous.



où les numéros des positions des atomes de carbone et d'oxygène sont indiqués en caractère **gras**. ~~Pour votre commodité, je joins le~~ Du document A qui a été publié récemment le 1,3-dioxanne et nombre de ses dérivés sont connus. Les ~~neuveaux~~ composés qui ont été synthétisés ~~dans notre laboratoire~~ sont ceux de formule **(2)** :



où

R¹, c.-à-d. le substituant en position 2 sur l'anneau, est un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, aryle, hétéroaryle ou aryle substitué ;
le groupe de formule **-O-CH₂-R²** est situé en position 5 ;
le radical **R²** est un radical phényle qui est éventuellement substitué au plus par trois radicaux **X** choisis parmi les groupes -CN, -CF₃, C₁-C₄-alkoxy et halogène.

Les composés préférés de formule **(2)** sont ceux où

R¹ est un groupe phényle, furyle ou un radical ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ledit radical étant un alkyle ou un haloalkyle.

R² est de préférence un groupe phényle qui peut comporter comme substituant un radical **X** en position 2 (c.-à-d. ortho). **R²** est choisi plus particulièrement parmi le phényle, le 2-chlorophényle, le 2-fluorophényle ou le 2-méthylphényle.

~~Vous aurez noté que~~ Les radicaux **R¹** et **O-CH₂-R²** de la formule **(2)** sont différents. Il en résulte que les composés de formule **(2)** existent sous deux formes stéréoisomères.

Dans l'un des isomères, les radicaux R^1 et $O-CH_2-R^2$ sont dans une configuration *cis*, c.-à-d. que les deux radicaux sont tous deux au-dessus ou tous deux en-dessous de l'anneau 1,3-dioxanne.

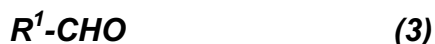
Sans l'autre isomère, les radicaux R^1 et $O-CH_2-R^2$ sont dans une configuration *trans*, c.-à-d. que l'un des radicaux est au-dessus, l'autre se trouve en dessous de l'anneau 1,3-dioxanne.

Dans ce qui suit, ces stéréoisomères seront désignés comme isomères *cis* et *trans*. Ces isomères peuvent être facilement séparés et isolés, puisqu'ils ont des propriétés physiques différentes telles que points de fusion et d'ébullition.

~~Comme vous souvenez-vous, l'un de nos principaux domaines d'activités est celui des produits chimiques destinés à l'agriculture.~~ Les isomères *cis* de la formule (2) se sont avérés être efficaces en tant qu'herbicides. Les herbicides permettent d'éliminer les mauvaises herbes, c.-à-d. sont des composés qui réduisent la croissance des plantes indésirables. Lesdits isomères *cis* sont efficaces comme herbicides lorsqu'ils sont utilisés avant l'émergence des mauvaises herbes (c.-à-d. en tant qu'herbicides de pré-émergence) ou après l'émergence des mauvaises herbes (c.-à-d. comme herbicides de post-émergence). Les isomères *trans* ne présentent que peu ou aucun effet herbicide.

Les composés de formule (2) peuvent être préparés en

(1) faisant tout d'abord réagir un aldéhyde de formule (3)



avec du **glycérol**, puis

(2) en faisant réagir le produit résultant de l'étape (1) avec un composé de formule



R^2 étant tel que défini ci-dessus (voir la formule (2)) et

Y signifiant un atome d'halogène.

Les produits résultant de l'étape (1) sont connus de la demande GB-A-1 001 001.

L'invention fournit une nouvelle catégorie d'herbicides possédant à la fois une activité de pré-émergence et une activité de post-émergence. Ces produits sont particulièrement appropriés pour réduire et éliminer les herbes, en particulier les herbes annuelles en présence de latifoliées, comme le coton, la betterave à sucre, la cacahuète, le soja, le haricot vert, le haricot de Lima ou la tomate.

Pour un herbicide, il sera plus économique d'utiliser des produits à forte teneur en isomère *cis* obtenus par un procédé qui réduit ou supprime la formation de l'isomère *trans*. L'effet herbicide d'un mélange d'isomères *cis* et *trans* est d'autant plus important qu'il est riche en isomère *cis*. Dans les formes de réalisation particulièrement préférées de l'invention, le composé *cis* est présent en une proportion au moins égale à celle du composé *trans* correspondant. De préférence le rapport *cis:trans* doit être supérieur à 1,5:1, plus particulièrement supérieur à 2:1 ou, mieux encore, au moins égal à 3:1.

Les produits de formule (2) peuvent être combinés avec d'autres herbicides. Le département recherche m'a informé hier que des combinaisons cis de formule (2) avec les herbicides bromoxynile et/ou ioxynile présentent une synergie dans la lutte contre les mauvaises herbes tout en étant bien tolérées par les cultures. Les herbicides bromoxynile et ioxynile sont par ailleurs connus. Je vous ferai parvenir un résumé des cs expériences le plus tôt possible.

Pour leur application herbicide les 1,3-dioxannes actifs de la formule (2) sont mélangés avec le adjuvants et des véhicules utilisés normalement dans les applications agricoles. Les composés herbicides actifs peuvent être préparés sous forme de granules, de poudres, de concentrés pour émulsions, de solutions ou sous une autre forme connue, en fonction du mode désiré d'application. Les poudres, les concentrés émulsionnables et les granules sont les formes préférées pour les applications herbicides de pré-émergence et de post-émergence. Dans de telles préparations l'ingrédient actif peut être contenu dans une concentration de 0,5% à 95% en poids.

- NOTES AU CORRECTEUR -

- L'utilisation des composés connus du document A ont été revendiqués comme herbicide car il s'agit d'une seconde indication non thérapeutique desdits composés G 2/88 et G 6/88. Directives, C-III, 4.9 et C-IV, 7.6.
- malgré le fait que les composés des exemples 3 et 5 soient dans une forme *cis* très majoritaire, ils ne peuvent être revendiqués en tant que composé nouveau car sont connus du Document A et T 150/82. Les méthodes de purification sont classiques, pas de circonstances exceptionnelles selon T 990/26 ou T 205/83 – (voir page 12).
- concernant la revendication 13 des preuves concernant l'effet de synergie seront apportées après le dépôt ; au cours de l'examen si nécessaire pour soutenir l'activité inventive de l'effet revendiqué.
- les revendications se sont pas en Deux partie règle 29(1) CBE mais en une seule. En l'espèce, cela n'était pas approprié/justifié (Directives, C-III, 2.3).
- Unité d'invention –
L'unité d'invention des revendications 1, 11, 12 et 13 est satisfaite grâce au concept inventif général comme de l'activité herbicide des composés suivant l'invention. Ainsi, les conditions de l'article 82 CBE et de la règle 30 sont satisfaites.

T 205/83 point 3.3 des motifs, un produit ne devient pas nécessairement nouveau du seul fait qu'il est préparé sous une forme plus pure. Par conséquent il n'a pas été introduit de revendications portant sur les produits des exemples 3 et 5 par exemple.