

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 82 20158**

---

⑤④ Nouveaux dérivés d'aminosulfonylurée utiles notamment comme herbicides, leurs procédés de fabrication et herbicides les contenant.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 D 251/42; A 01 N 47/36, 47/42;  
C 07 D 239/42, 247/00, 253/02, 401/12, 403/12.

②② Date de dépôt..... 1<sup>er</sup> décembre 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : GB, 3 décembre 1981, n° 81/36459.

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 10-6-1983.

---

⑦① Déposant : Société dite : SANDOZ SA. — CH.

⑦② Invention de : Werner Trueb.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne de nouveaux dérivés d'aminosulfonylurée, leur utilisation comme herbicides, les compositions d'herbicides agricoles les contenant et la préparation des nouveaux composés et des compositions de l'invention.

5 On a indiqué que diverses alkyl- et arylsulfonylurées possèdent une activité herbicide. Les aminosulfonylurées n'ont pas été proposées jusqu'à présent pour l'utilisation comme herbicides; on sait que plusieurs d'entre elles ont une activité pharmacologique, en particulier hypoglycémique. Les nouvelles aminosulfonylurées  
10 selon l'invention ont des propriétés herbicides intéressantes. Elles sont facilement obtenues à partir de matières premières relativement bon marché.

La présente invention propose de nouveaux dérivés d'aminosulfonylurée choisis parmi les 1-diazinyl- ou 1-triazinyl-3-  
15 aminosulfonylurées, les 1-diazinyl- ou 1-triazinyl-2-alkyl-3-aminosulfonylisourées et les isothiourées correspondantes, ci-après dénommés composés de l'invention.

Un sous-groupe préféré des composés de l'invention est les 1-diazinyl- ou 1-triazinyl-3-aminosulfonylurées.

20 Les substituants diazine et triazine et le groupe amino du substituant aminosulfonyle des composés de l'invention peuvent être non substitués ou porter des substituants acceptables en agriculture. Le groupe amino du substituant aminosulfonyle peut aussi faire partie d'un noyau hétérocyclique.

25 Les substituants di- ou triazine sont entre autres des hétérocycles non substitués ou mono- ou disubstitués choisis parmi les groupes 2-pyrimidinyle, 4-pyrimidinyle, 1,3,5-triazine-2-yle et 1,2,4-triazine-3-yle; les hétérocycles préférés appartiennent au groupe des restes 2-pyrimidinyle et 1,3,5-triazine-2-yle, en  
30 particulier ce dernier.

Un groupe particulier de composés de l'invention comprend ceux répondant à la formule générale



- dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe CN, (alcoxy en  $C_1-C_6$ )-CO ou un reste hydrocarbyle substitué ou non choisi parmi les groupes alkyle en  $C_1-C_6$ , alcényle en  $C_2-C_6$ , alcynyle en  $C_2-C_6$ , cycloalkyle en  $C_3-C_4$  ou phényle, ou bien
- 5  $R_1$  et  $R_2$  forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle saturé à 5-7 chaînons,
- X est un groupe  $G_1$  de formule  $NR_3-CO-NR_4R_5$  ou un groupe  $G_2$  de formule  $N=C(AR_6)-NR_4R_5$ ,
- 10  $R_3$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ ,  
 $R_4$  est un groupe 4- $R_7$ -6- $R_8$ -pyrimidine-2-yle, 2- $R_7$ -6- $R_8$ -pyrimidine-4-yle, 4- $R_7$ -6- $R_8$ -1,3,5-triazine-2-yle ou 5- $R_7$ -6- $R_8$ -1,3,4-triazine-2-yle,
- $R_5$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ ,
- 15  $R_6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ ,
- $R_7$  et  $R_8$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ , halogénoalkyle en  $C_1-C_5$ , alcoxy en  $C_1-C_5$ , alkylthio en  $C_1-C_5$ , (alcoxy en  $C_1-C_5$ )-alkyle en  $C_1-C_5$ ,  $NH_2$ , (alkyl en  $C_1-C_5$ )-NH ou
- 20 di-(alkyl en  $C_1-C_5$ )-N et
- A est un atome d'oxygène ou de soufre.
- Des restes alkyles en  $C_1-C_6$  appropriés représentés par  $R_1$  et  $R_2$  sont par exemple des groupes alkyles en  $C_1-C_5$ , en particulier des groupes alkyles en  $C_1-C_3$ , tels que  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_9$  et
- 25  $i-C_3H_7$ .
- Des groupes alcényles ou alcynyles en  $C_2-C_6$  appropriés représentés par  $R_1$  et  $R_2$  sont, par exemple, des groupes alcényles ou alcynyles en  $C_3-C_5$  ayant la double ou triple liaison en position  $\beta, \gamma$  par rapport à l'atome d'azote auquel ils sont liés.
- 30 Des groupes cycloalkyles en  $C_3-C_7$  appropriés représentés par  $R_1$  et  $R_2$  sont, par exemple, les groupes cyclopentyle et cyclohexyle.
- Des substituants appropriés des groupes hydrocarbyles représentés par  $R_1$  et  $R_2$  sont, par exemple, les halogènes, les groupes
- 35 cyano,  $CF_3$ ,  $NO_2$ , phényle, di-(alkyl en  $C_1-C_3$ )-amino, acyles, OH ou SH sous forme libre ou sous forme étherifiée ou estérifiée et COOH

sous forme libre ou sous forme estérifiée et, pour les restes hydrocarbyles cycliques représentés par  $R_1$  et  $R_2$ , également les groupes alkyles en  $C_1-C_5$  et halogénoalkyles en  $C_1-C_5$ .

Lorsque les restes hydrocarbyles représentés par  $R_1$  et/ou  $R_2$  sont substitués, ils portent de préférence un substituant. Si ce substituant est ou contient un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ , ce groupe alkyle est par exemple  $CH_3$  ou  $C_2H_5$ .

Lorsque les restes hydrocarbyles représentés par  $R_1$  et/ou  $R_2$  sont substitués par un groupe acyle, ce groupe acyle est, par exemple, un groupe alcanoyle en  $C_2-C_5$  tel qu'acétyle, ou benzoyle.

Lorsque les restes hydrocarbyles représentés par  $R_1$  et/ou  $R_2$  sont substitués par OH ou SH sous forme éthérifiée ou par COOH sous forme estérifiée, ces substituants sont, par exemple, les groupes alcoxy en  $C_1-C_5$  tels que  $CH_3O$ ,  $t.C_4H_9S$  ou phénoxy ou (alcoxy en  $C_1-C_5$ )carbonyle tel que  $COOCH_3$  ou  $COOC_2H_5$ .

Lorsque  $NR_1R_2$  est un hétérocycle saturé à 5-7 chaînons, il peut contenir un ou deux hétéroatomes supplémentaires choisis parmi O, S et N, les atomes d'azote supplémentaires éventuels portant des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles en  $C_1-C_5$  (par exemple  $CH_3$ ) ou acyles en  $C_1-C_5$  (par exemple formyle ou alcanoyle tel qu'acétyle). Des exemples appropriés de ces hétérocycles représentés par  $NR_1R_2$  sont, par exemple, les groupes pyrrolidine-1-yle, pipéridine-1-yle, (thio)morpholino, 4- $CH_3$ -pipérazine-1-yle, perhydroazépine-1-yle.

Des groupes alkyles en  $C_1-C_5$  appropriés représentés par  $R_3$ ,  $R_5$  et  $R_6$  sont, par exemple, des groupes alkyles en  $C_1-C_3$  tels que  $CH_3$ .

Lorsque  $R_7$  et/ou  $R_8$  sont ou contiennent des groupes alkyles en  $C_1-C_5$ , ce groupe alkyle est, par exemple, en  $C_1-C_3$ , par exemple en  $C_1$  ou  $C_2$ .

Lorsque  $R_7$  et/ou  $R_8$  sont des groupes (alcoxy en  $C_1-C_5$ )-alkyle en  $C_1-C_5$ , ce groupe est de préférence en  $C_2-C_4$ .

Lorsque  $R_7$  et/ou  $R_8$  sont des groupes halogénoalkyles, ce groupe est, par exemple,  $CF_3$  ou  $CH_2Cl$ .

Lorsque l'un quelconque des restes  $R_1$ ,  $R_2$  et X contient un halogène, l'halogène est choisi parmi F, Cl et Br.

Les composés préférés de formule I présentent une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 5 X est un groupe  $G_1$ ,  
 $R_1$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_3$  non ramifié,  
 $R_2$  est un groupe allyle, propynyle, alkyle en  $C_1-C_3$  non ramifié ou 2-cyanoéthyle,  
 $R_3$  est l'hydrogène,  
10  $R_4$  est un groupe 4,6-diméthylpyrimidine-2-yle ou 4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yle, en particulier ce dernier,  
 $R_5$  est l'hydrogène.

Selon la signification des substituants des composés de l'invention, ces composés peuvent comporter des fonctions acides  
15 et/ou des fonctions basiques. Les composés selon l'invention peuvent, par conséquent, être sous forme libre ou sous forme salifiée, par exemple sous forme de sel de métal alcalin ou d'ammonium ou sous forme de sel d'addition d'acide.

N'importe quelle forme salifiée des composés de  
20 l'invention est de préférence sous la forme d'un sel acceptable en agriculture.

Les formes salifiées des composés de l'invention peuvent être préparées à partir de la forme libre correspondante de manière classique, et inversement.

25 L'invention concerne également des procédés pour la production des composés de l'invention.

Les 1-diazinyl- et 1-triazinyl-3-aminosulfonylurées sont obtenues par condensation en urée de l'isocyanate ou du carbamate approprié, ou de leurs dérivés réactifs, avec une amine correspondante (de manière analogue au procédé a) ci-après), ou par réaction  
30 de la chlorosulfonylurée appropriée avec l'amine correspondante (de manière analogue au procédé b) ci-après), ou par oxydation de l'isothiourée correspondante. Les 1-diazinyl- et 1-triazinyl-2-alkyl-3-aminosulfonylisourées et -isothiourées de l'invention sont obtenues  
35 par réaction de l'acide N-aminosulfonylcarbonimidique approprié, du dithioacide correspondant ou d'un ester de ces acides avec l'amine correspondante (comme indiqué pour le procédé c) ci-après).

Les composés de formule I sont obtenus en conséquence par les procédés suivants consistant

a) à obtenir un composé de formule Ia



- 5 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $G_1$  sont tels que définis ci-dessus, par réaction dans les conditions de réaction de la condensation en urée, d'un composé de formule II

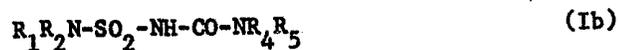


- 10 dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont tels que définis ci-dessus, et/ou bien  $R_9$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$  et  $X_1$  est l'hydrogène ou un dérivé fonctionnel réactif de COOH contenant un groupe carbonyle, ou bien  $R_9$  et  $X_1$ , pris ensemble, forment un groupe C=O, avec un composé de formule III



- 15 dans laquelle  $R_4$  est tel que défini ci-dessus et  $R_9'$  et  $X_1'$  ont les significations indiquées pour  $R_9$  et  $X_1$ , respectivement, avec la condition que le composé de formule II ou le composé de formule III soit un acide carbamique réactif ou un isocyanate, ou bien

- 20 b) à obtenir un composé de formule Ib



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont tels que définis ci-dessus, par réaction d'un composé de formule IV

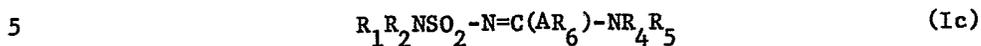


- 25 dans laquelle  $R_4$  et  $R_5$  sont tels que définis ci-dessus, avec une amine de formule V

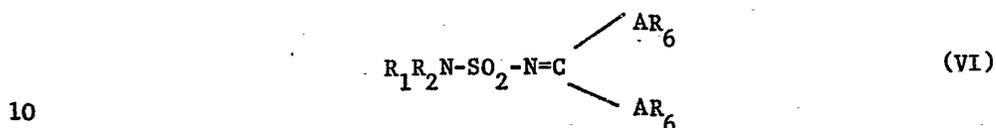


dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont tels que définis ci-dessus,  
ou bien

c) à obtenir un composé de formule Ic



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et A sont tels que définis ci-dessus,  
par réaction d'un composé de formule VI



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ , A et  $R_6$  sont tels que définis ci-dessus,  
avec un composé de formule VII



dans laquelle  $R_4$  et  $R_5$  sont tels que définis ci-dessus,  
15 d) à obtenir un composé de formule Ib (comme défini ci-dessus) par oxydation d'un composé de formule Id

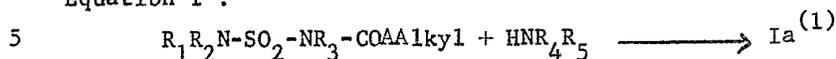


dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  sont tels que définis ci-dessus.

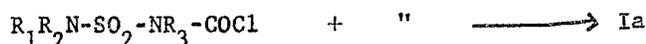
Le procédé a) peut être mis en oeuvre de manière  
20 classique dans des conditions connues pour la synthèse de l'urée à partir d'un dérivé réactif d'acide carbamique ou d'un isocyanate. Les dérivés réactifs appropriés d'acide carbamique d'un composé de formule II et d'un composé de formule III sont, par exemple, les esters d'acide carbamique correspondant, tels que l'ester de méthyle  
25 ou d'éthyle, ou les halogénures d'acides correspondants, tels que le chlorure de carbamoyle.

Des exemples de réactions entrant en jeu lorsque l'on prépare les composés de formule Ia selon le procédé a) sont donnés dans les équations 1 à 6 suivantes.

Equation 1 :



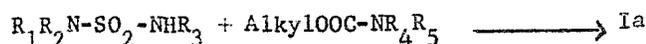
Equation 2 :



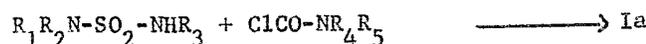
Equation 3 :



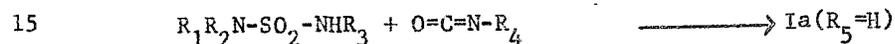
10 Equation 4 :



Equation 5 :



Equation 6 :



(1) Ia = composé de formule Ia

(2) Ia(R<sub>3</sub>=H) = composé de formule Ia, dans laquelle R<sub>3</sub>=H.

Les réactions représentées par les équations 1 à 6 ci-dessus sont effectuées convenablement dans un solvant organique aprotique inerte, tel qu'acétone, acétate d'éthyle, chlorure de méthylène, tétrahydrofurane ou acétonitrile. Elles sont effectuées convenablement à des températures comprises entre la température ambiante et la température de reflux, et sous la pression ambiante.

25 Les réactions représentées par les équations 1, 2, 4 et 5 sont effectuées de préférence en présence d'une base, telle qu'un hydrure, alcoolate ou carbonate de métal alcalin (par exemple NaH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ou une amine aromatique, aliphatique ou hétérocyclique (par exemple triéthylamine, pyridine ou pipéridine).

30 Le procédé b) peut être mis en oeuvre de manière classique dans des conditions connues pour la synthèse des sulfonamides en partant de chlorures de sulfonyle et d'amines correspondants. On le met en oeuvre de préférence dans un solvant qui est inerte dans les conditions de réaction, par exemple un éther, tel que le tétrahydrofurane.

En général, la réaction se déroule doucement à la température ambiante, de sorte que le chauffage n'est ordinairement pas nécessaire. Le procédé b) est particulièrement approprié pour la synthèse de composés de formule Ib, dans laquelle  $R_1$  et/ou  $R_2$  est l'hydrogène. Les composés de formule IV qui sont nouveaux (et font également partie de l'invention) sont préparés convenablement in situ, par exemple par réaction de  $ClSO_2-N=C=O$  avec l'amine correspondante de formule VII.

Le procédé c) peut être mis en oeuvre de manière classique dans des conditions connues pour la synthèse de l'isourée ou de l'isothiourée à partir de l'acide ou ester carbonimidique ou carbonimidodithioïque correspondant. Les amines de formule VII sont utilisées de préférence sous forme d'anion. Cet anion peut être obtenu par réaction d'un composé de formule VII avec une base de métal alcalin, par exemple NaH. Le procédé c) est mis en oeuvre de préférence dans un solvant aprotique inerte, par exemple un éther tel que le tétrahydrofuranne, dans le diméthylformamide ou le diméthylacétamide.

En général, le procédé c) peut être mis en oeuvre à la température ambiante.

L'oxydation des composés de formule Id en composés de formule Ib selon le procédé d) peut être effectuée par des techniques connues de l'homme de l'art pour l'oxydation de l'isothiourée en l'urée correspondante.

Les agents oxydants appropriés sont, par exemple, l'oxyde mercurique/éthérate de trifluorure de bore, le chlorure mercurique/carbonate de calcium et les peracides.

Les composés de formule Ib sont préparés de préférence selon le procédé b).

Les composés de formule I peuvent être récupérés du mélange réactionnel dans lequel ils se forment par traitement selon des techniques bien au point.

Dans la mesure où la production du produit de départ n'est pas décrite ci-après, ces composés sont connus ou peuvent être produits et purifiés selon des procédés connus ou de manière analogue à des procédés décrits ci-après ou à des procédés connus.

Les composés de l'invention sont intéressants comme herbicides, le terme herbicide étant utilisé ici pour désigner un composé qui règle ou modifie la croissance des plantes. On entend par plantes les graines en germination, les plants à l'émergence et la  
5 végétation établie, y compris les portions souterraines.

L'activité herbicide intéressante des composés de l'invention est indiquée notamment par les lésions causées à la fois aux adventices mono- et dicotylédones telles que Lepidium sativum, Avena sativa, Agrostis alba et Lolium perenne dans des  
10 essais par des dosages d'essais équivalant à un taux d'application de 1,4 à 5,6 kg/ha après une application en pré- ou post-levée. Du point de vue de leur effet herbicide, les composés de l'invention sont indiqués pour combattre les adventices dicotylédones et herbacées, comme le confirme encore l'évaluation avec des composés  
15 caractéristiques avec des doses d'essais qui équivalent à un taux d'application de 0,2 à 5,0 kg d'ingrédient actif/ha, par exemple des doses d'essais équivalant à des taux d'application de 0,2 kg, 1,0 kg et 5,0 kg d'ingrédient actif/ha, dans les adventices dicotylédones, telles qu'Amaranthus retroflexus, Capsella bursa-pastoris  
20 Chenopodium alba, Stellaria media, Senecio vulgaris, Galium aparine, Portulaca spp. et Abutilon spp. et dans les adventices herbacées, telles qu'Agropyron repens, Agrostis alba, Alopecurus myosuroides, Apera spica venti, Avena fatua, Echinochloa crus-galli, Lolium perenne, Sorghum halopense, Digitaria sanguinalis, Setaria italica, Leptochloa  
25 dubia et Panicum spp.

Les composés de l'invention sont relativement moins toxiques vis-à-vis des cultures, par exemple les cultures herbacées, telles que les céréales (blé, orge, riz pluvial, riz de rivière) ou maïs, ou contre les cultures à larges feuilles,  
30 telles que soja, coton, carotte, betterave à sucre, pomme de terre, luzerne, tournesol ou lin, que vis-à-vis des adventices. Les composés de l'invention sont donc également indiqués pour l'utilisation comme herbicides sélectifs dans un endroit cultivé.

Ladite activité herbicide sélective des composés de  
35 l'invention est observée par exemple après l'application en

pré-levée sur un lieu cultivé comprenant une culture de céréale, telle que blé ou riz, maïs, pomme de terre, soja, tournesol et coton. L'effet herbicide sélectif des composés de l'invention est également observé après l'application en post-levée dans un lieu cultivé  
5 comprenant notamment du maïs, de la pomme de terre, du soja et des cultures de céréales, telles que blé et riz. Cette activité herbicide sélective en post-levée est particulièrement efficace dans le maïs, le blé, le riz et le soja.

La présente invention propose donc aussi un procédé  
10 pour combattre les adventices, de préférence dans une culture, comme mentionné ci-dessus, qui consiste à appliquer sur le lieu cultivé une quantité efficace comme herbicide d'un composé de l'invention.

Pour l'utilisation herbicide générale, ainsi que pour  
15 l'utilisation herbicide sélective des composés de l'invention, la quantité à appliquer pour obtenir l'effet recherché varie selon la culture particulière si on les utilise pour une application sélective et d'autres variables standard telles que le composé utilisé, le mode d'application, les conditions de traitement, etc. Les taux  
20 d'application appropriés peuvent être déterminés par l'homme de l'art selon des techniques de routine ou par comparaison de l'activité des composés de l'invention avec des produits standard pour lesquels on connaît le taux d'application, par exemple dans des essais en serre. Cependant, en général, on obtient ordinairement des résultats  
25 satisfaisants lorsque le composé est appliqué à un taux de l'ordre d'environ 0,1 à 5 kg/ha, de préférence d'environ 0,2 à 2 kg/ha, plus particulièrement de 0,5 à 1,0 kg/ha, l'application étant répétée selon le besoin. Dans l'utilisation sur lieu cultivé, le taux d'application doit de préférence ne pas dépasser 2 kg/ha.

30 L'instant de levée auquel il est fait référence ci-dessus concerne les mauvaises herbes. Dans l'utilisation sélective en post-levée, les composés de l'invention peuvent être appliqués en pré-levée des cultures, mais on préfère généralement effectuer l'application en post-levée à la fois des adventices et de la culture.

Les composés de l'invention peuvent être et sont de préférence employés sous forme de compositions herbicides en association avec un ou des diluants acceptables du point de vue des herbicides. Des compositions appropriées contiennent 0,01 à 99% en poids d'ingrédient actif, de 0 à 20% de tensio-actif acceptable pour les herbicides et de 1 à 99,99% de diluant(s) solide(s) ou liquide(s). Des rapports plus élevés du tensio-actif à l'ingrédient actif sont parfois souhaitables et on les obtient par incorporation dans la composition ou par mélange en cuve. Les formes d'application de la composition contiennent en général entre 0,01 et 25% en poids d'ingrédient actif. Des teneurs plus faibles ou plus élevées d'ingrédient actif peuvent bien entendu être présentes, selon l'utilisation recherchée et les propriétés physiques du composé. Les compositions sous forme de concentrés à diluer avant l'emploi contiennent en général entre 2 et 90%, de préférence entre 10 et 80% en poids, d'ingrédient actif.

Des formulations intéressantes des composés de l'invention comprennent les poudres, granulés, pellets, concentrés de suspension, poudres mouillables, concentrés émulsifiables, etc. On les obtient de manière classique, par exemple, en mélangeant les composés de l'invention avec le(s) diluant(s). Plus particulièrement, on obtient des compositions liquides en mélangeant les ingrédients, les compositions solides finement divisées par mélange et ordinairement broyage, les suspensions par broyage à l'état humide et les granulés et pellets par pulvérisation de la substance active sur des supports granulaires préformés ou par des techniques d'agglomération.

On peut également utiliser les composés de l'invention sous forme microencapsulée.

Des additifs acceptables sur le plan des herbicides peuvent être utilisés dans les compositions herbicides pour améliorer les résultats de l'ingrédient actif et pour réduire le moussage, la prise en masse et la corrosion.

On entend dans la présente description par "tensio-actif" une substance acceptable du point de vue des herbicides qui confère

des propriétés d'émulsification, d'étalement, de mouillage, de dispersibilité ou d'autres propriétés modifiant l'état de surface. Des exemples de tensio-actifs sont le lignosulfonate de sodium et le laurylsulfate de sodium.

5 On entend dans la présente description par "diluant" une substance liquide ou solide acceptable du point de vue des herbicides, utilisée pour diluer une substance concentrée à une teneur utilisable ou souhaitée. Pour les poudres ou granulés, ce peut être par exemple le talc, le kaolin ou la terre d'infusoires,  
10 pour les concentrés liquides, par exemple un hydrocarbure tel que le xylène ou un alcool tel que l'isopropanol, et pour les formes d'application liquides, notamment l'eau ou le gasoil.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre d'autres composés doués d'activité biologique, par exemple  
15 des composés ayant une activité herbicide semblable ou complémentaire, tels qu'un acide phénoxyacétique ou phénoxypropionique, par exemple le produit vendu sous le nom de "mecoprop" ou une urée, par exemple les produits vendus sous les noms de "linuron", "metoxuron", "ioxynil" ou "diclofopmethyl", ou des composés ayant une activité fongicide  
20 ou insecticide ou d'antidote.

On décrit ci-après des exemples particuliers de compositions herbicides.

#### EXEMPLE A

##### Poudre mouillable

25 On mélange 25 parties d'un composé de l'invention, par exemple le composé de l'exemple 1 ci-après, et on broie avec 25 parties de silice fine synthétique, 2 parties de laurylsulfate de sodium, 3 parties de lignosulfonate de sodium et 45 parties de kaolin finement divisé jusqu'à ce que la dimension moyenne de particules  
30 soit d'environ 5  $\mu$ m. La poudre mouillable résultante est diluée par l'eau avant l'emploi en un liquide à pulvériser de concentration désirée.

EXEMPLE BConcentré émulsionnable

On mélange vigoureusement 25 parties d'un composé de l'invention, par exemple le composé de l'exemple 1 ci-après, 65 parties de xylène et 10 parties d'émulsifiant (par exemple un mélange d'alkyl-arylsulfonate de Ca et d'un triglycéride polyéthoxylé fabriqué par la Société "Atlas Chemie GmbH sous le nom d'"ATLOX 4851 B") jusqu'à obtenir une solution homogène. On dilue le concentré émulsionnable résultant dans l'eau avant l'emploi.

EXEMPLE C10 Granulés

On dissout 5 kg d'un composé de l'invention, par exemple le composé de l'exemple 1 ci-après, dans 15 l de chlorure de méthylène. On ajoute ensuite la solution à 95 kg d'attapulgite granulée (ouverture de tamis 24-28 mailles/2,54 cm) et on mélange vigoureusement.

15 On élimine ensuite le solvant par évaporation sous pression réduite.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

PREPARATION DES COMPOSES DE FORMULE I

20 Exemple 1 : N-(diéthylaminosulfonyl)-N'-(4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yl)-urée (procédé b)

A une suspension de 7 g (0,05 mole) de 2-méthoxy-4-méthyl-6-aminotriazine dans 100 ml de tétrahydrofurane refroidie à -5°C, on ajoute lentement 4,5 ml (0,05 mole) d'isocyanate de chlorosulfonyle. On obtient une solution jaunâtre claire que l'on agite pendant 10 h à la température ambiante.

On ajoute goutte à goutte à cette solution à la température ambiante 8 g (0,11 mole) de diéthylamine dissoute dans 10 ml de tétrahydrofurane et on agite ensuite le mélange de réaction pendant 3 h à la température ambiante. On essore le précipité, on le dissout dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on lave la solution par l'eau, on sèche, on évapore à siccité. On chromatographie ensuite le résidu sur gel de silice avec un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -acétone 90:10 comme phase mobile et on recristallise ensuite dans le mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -éther éthylique-

n-hexane pour obtenir le composé recherché sous forme de cristaux blancs, F. 143-145°C.

EXEMPLE 2 : N-[(2-cyanoéthyl)-méthylaminosulfonyl-N'-(4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yl)-urée

5 A une suspension de 56 g (0,4 mole) de 2-méthoxy-4-méthyl-6-aminotriazine dans 650 ml de 1,2-diméthoxyéthane (suspension préparée sous atmosphère d'azote), on ajoute en 35 min à 5°C une solution de 35 ml (0,4 mole) d'isocyanate de chlorosulfonyle dans 10 ml de 1,2-diméthoxyéthane.

10 On agite la solution jaune clair ainsi obtenue pendant 1 h 30 min en refroidissant par la glace, puis on l'ajoute goutte à goutte en 1 h 30 min à 2-5°C à une solution de 69 g (0,82 mole) de 3-méthylaminopropionitrile dans 150 ml de 1,2-diméthoxyéthane. On agite le mélange de réaction pendant 1 h en refroidissant par la glace et  
15 pendant 2 h à la température ambiante (24°C), puis on le verse sur 8 l d'eau glacée et on y ajoute ensuite 400 ml de solution de HCl 2 N.

Après agitation vigoureuse pendant 45 min, on essore la suspension blanche, on lave à l'eau et on sèche sous vide à 40°C. On obtient ainsi le composé recherché, F. 134-137°C.

20 EXEMPLE 3 : N-[(2-chloroéthyl)-méthylaminosulfonyl]-N'-(4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yl)-urée

En opérant soigneusement à l'abri de l'humidité (appareil purgé par l'azote sec), on ajoute goutte à goutte à 0°C, en 10 min, une solution de 4,4 ml (0,05 mole) d'isocyanate de chloro-  
25 sulfonyle dans 10 ml de 1,2-diméthoxyéthane absolu à une suspension de 7 g (0,05 mole) de 2-méthoxy-4-méthyl-6-aminotriazine dans 80 ml de 1,2-diméthoxyéthane absolu en agitant. On continue l'agitation pendant encore 1 h à 0°C jusqu'à ce qu'il se forme une solution jaune clair. On ajoute la solution à 0°C à une suspension de 13,3 g (0,102 mole)  
30 de chlorhydrate de 2-chloro-N-méthyléthylamine dans 50 ml de 1,2-diméthoxyéthane absolu et on ajoute goutte à goutte à ce mélange de réaction (encore à 0°C), en 30 min, 10,3 g (0,102 mole) de triéthylamine dans 30 ml de 1,2-diméthoxyéthane absolu. On agite ensuite le mélange pendant 4 h à la température ambiante, puis on évapore le

solvant sous le vide de la trompe à eau. On dissout le résidu solide dans 200 ml d'eau et on l'acidifie jusqu'à pH 3 par une solution de HCl. On extrait la solution d'acide 3 fois par 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et on lave les solutions chlorométhyléniques réunies par trois fois 5 50 ml d'eau. On sèche la solution, on évapore le solvant et on chromatographie le résidu sur une colonne de gel de silice avec le mélange éther éthylique-acétone 9:1 comme éluant. On obtient le composé recherché sous forme de cristaux incolores que l'on peut recristalliser dans le toluène, F. 130°C.

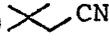
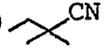
10 EXEMPLE 4

En suivant le mode opératoire de l'un des exemples 1 à 3, en utilisant l'isocyanate de chlorosulfonyle et les amines appropriées de formules VII et V, on obtient les composés suivants de formule Ib dans laquelle  $\text{R}_4$  est un groupe 4-méthoxy-6-méthyl-  
15 1,3,5-triazine-2-yle,  $\text{R}_5$  est l'hydrogène et  $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}$  est

- 4.1  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}$ ; cristaux blancs; F. 126-129°C (décomp.)  
 4.2 anilino; blanc, amorphe; F. 146-148°C (décomp.)  
 4.3 o-chloroanilino; blanc, amorphe; F. 65-85°C (décomp.)  
 4.4  $\text{NH}_2$   
 20 4.5  $\text{CH}_3\text{NH}$   
 4.6  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ; F. 180-182°C  
 4.7  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}$ ; F. 159-161°C  
 4.8  $\underline{n}\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}$   
 4.9  $\underline{i}\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}$   
 25 4.10 cyclopentyl-NH  
 4.11 cyclopentyl-N(CH<sub>3</sub>); F. 91-92°C  
 4.12 cyclohexyl-NH

- 4.13 cyclohexyl-N(CH<sub>3</sub>); F. 168-172°C
- 4.14 allyl-NH; F. 112-114°C
- 4.15 allyl-N(CH<sub>3</sub>); F. 129-130°C
- 4.16 2-propynyl-NH
- 5 4.17 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>); F. 151°C
- 4.18 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)
- 4.19 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH
- 4.20 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)
- 4.21 HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>); F. 120-123°C
- 10 4.22 CH<sub>3</sub>O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)
- 4.23 (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N; F. 97-99°C
- 4.24 ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH; F. 153°C
- 4.25 NC-NH
- 4.26 NC-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>); F. 128-130°C
- 15 4.27 NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)
- 4.28 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC-CH<sub>2</sub>-NH; F. 133-134°C
- 4.29 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>); F. 109-112°C
- 4.30 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH
- 4.31 pyrrolidino; F. 168-170°C
- 20 4.32 pipéridino; F. 152-154°C
- 4.33 morpholino; F. 177-179°C (décomp.)
- 4.34 4-méthyl-1-pipérazinyle
- 4.35 perhydroazépine-1-yle

- 4.36  $N(\underline{i}\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ ; F. 141-144°C
- 4.37  $N(\underline{n}\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ ; F. 132-134°C
- 4.38  $N(\underline{n}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ ; F. 130-131°C
- 4.39  $N(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ ; F. 159-161°C
- 5 4.40  $\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ; F. 132-135°C
- 4.41  $N(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ; F. 149-151°C
- 4.42  $N(\underline{n}\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ; F. 126-128°C
- 4.43  $N(\underline{i}\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ; F. 157-159°C
- 4.44  $\text{NH-(o-CN-phényle)}$ ; F. 98°C
- 10 4.45  $\text{NH-(p.Cl-phényle)}$ ; F. 176°C
- 4.46  $N(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; F. 100°C
- 4.47  $N(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; F. 154°C
- 4.48  $N(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; F. 149°C
- 4.49  $N(\text{CH}_3)\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{matrix}$ ; F. 131-133°C
- 15 4.50  $N(\text{CH}_3)\text{X}_{\text{CN}}$
- 4.51  $\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ; F. 142°C (décomp.)
- 4.52  $N(\text{cyclopropyl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ; F. 108-112°C (décomp.)
- 4.53  $N(\text{cyclopentyl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ; F. 149-151°C
- 4.54  $N(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{matrix}$
- 20 4.55  $N(\text{CH}_3)\text{-CH}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ; F. 164-166°C

- 4.56  $N(CH_3)$   CN
- 4.57  $N(CH_3)$   CN
- 4.58  $N(CH_2CH_2CN)_2$ ; F. 151-154°C
- 4.59  $N(CH_3)$   CN; F. 134-136°C
- 5 4.60  $N(CH_3)CH_2-CHCl-CN$  (amorphe)
- 4.61  $NH-CH_2CH_2(OCH_3)_2$ ; F. 135-138°C
- 4.62  $NH-(CH_2)_3OCH_3$
- 4.63  $N(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3$ ; F. 81-84°C
- 4.64  $N(CH_3)CH_2CH_2COCH_3$
- 10 4.65  $NH-CH(COOCH_3)_2$ ; F. 129-131°C
- 4.66  $NH-C(CH_3)=CH-COOCH_3$
- 4.67  $N(CH_3)CH_2COCH_3$
- 4.68  $NH-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$
- 4.69  $N(CH_3)CH_2CH_2-N(CH_3)_2$
- 15 4.70  $NH-(o.COOC_2H_5\text{-phényle})$ ; F. 145°C
- 4.71  $NH-(o.OCH_3\text{-phényle})$ ; F. 166°C
- 4.72  $NH-(o.NH_2\text{-phényle})$ ; F. 135°C
- 4.73  $N(\text{phényl})CH_2CH_2CN$ ; F. 116°C
- 4.74  $NH-(m.CF_3\text{-phényle})$ ; F. 160°C
- 20 4.75 1,3-thiazolidine-3-yle); F. 136°C
- 4.76 thiomorpholino; F. 160°C
- 4.77  $NH-t.C_4H_9$ ; F. 200°C (décomp.)

- 4.78  $\text{NH-COOC}_2\text{H}_5$  ; F. 155-157°C (décomp.)
- 4.79  $\text{N(CH}_3\text{)COOC}_2\text{H}_5$
- 4.80  $\text{NH-C(CH}_3\text{)=CH-CN}$
- 4.81  $\text{N(C}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; F. 90°C
5. 4.82  $\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{-}\begin{array}{c} \triangle \\ \text{Cl} \end{array}$ ; F. 114°C
- 4.83  $\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; F. 241°C
- 4.84  $\text{NH-CH}_2\text{-}\begin{array}{c} \triangle \\ \text{Cl} \end{array}$  ; Rf. O,65 (dans l'acétate d'éthyle sur gel de silice)
- 4.85  $\text{N(i.C}_3\text{H}_7\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; F. 132°C
10. 4.86  $\text{NH--CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{Cl}$
- 4.87  $\text{N(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- 4.88  $\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{Cl)}_2$
- 4.89  $\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$
- 4.90  $\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{-CH=CHCl}$  ; F. 251°C
15. 4.91  $\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{-CCl=CH}_2$ ; F. 132°C
- 4.92  $\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{-CH=CCl}_2$
- 4.93  $\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$  ; F. 80°C
- 4.94  $\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ ; F. 103°C
- 4.95  $\text{NH(2-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{)}$  ; F. 134-136°C
20. 4.96  $\text{N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{S-C}_6\text{H}_5$

EXEMPLE 5

En suivant le mode opératoire de l'un des exemples 1 à 3 et en utilisant l'isocyanate de chlorosulfonyle et les amines appropriées de formules VII et V, on obtient les composés suivants de formule Ib, dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont  $C_2H_5$ ,  $R_3$  est l'hydrogène et  $R_4$  est

- 5.1 4,6-diméthylpyrimidine-2-yle
- 5.2 4-chloro-6-méthylpyrimidine-2-yle
- 5.3 2,4-diméthylpyrimidine-6-yle
- 10 5.4 4-chloro-2-méthylthio-pyrimidine-6-yle
- 5.5 3,4-diméthyl-1,2,5-triazine-6-yle
- 5.6 4,6-dichloropyrimidine-2-yle
- 5.7 2,4-dichloro-1,3,5-triazine-6-yle
- 5.8 2-chloro-4-méthoxy-1,3,5-triazine-6-yle
- 15 5.9 2-amino-4-chloro-1,3,5-triazine-6-yle
- 5.10 2-chloro-4-méthylamino-1,3,5-triazine-6-yle
- 5.11 2-chloro-4-diméthylamino-1,3,5-triazine-6-yle
- 5.12 2-chloro-4-diéthylamino-1,3,5-triazine-6-yle  
(F. 149-152°C)

20 EXEMPLE 6

En suivant le mode opératoire de l'un des exemples 1 à 3 et en utilisant l'isocyanate de chlorosulfonyle et les amines appropriées de formules VII et V, on obtient les composés suivants de formule Ib, dans laquelle  $R_4$  est un reste 4,6-diméthylpyrimidine-2-yle,  $R_5$  est l'hydrogène et  $NR_1R_2$  est

25

- 6.1  $N(CH_3)CH_2CH_2CN$  ; F. 161-162°C
- 6.2  $N(CH_3)_2$  ; F. 204-206°C
- 6.3 1,3-thiazolidine-3-yle; F. 157°C
- 6.4 NH-(o.CN-phényle); F. 131°C
- 5 6.5  $N(CH_3)CH_2CH_2OC_6H_5$ ; F. 136°C
- 6.6 NH-t.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; F. 151°C
- 6.7 NH<sub>2</sub> ; F. 180°C
- 6.8  $N(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5$ ; F. 135°C
- 6.9 NH—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ; F. 128-130°C
- 10 6.10 NH-(m.CN-phényle) ; F. 149°C
- 6.11 NH-(p.CN-phényle) ; F. 171°C
- 6.12 NH-(o.CF<sub>3</sub>-phényle) ; F. 80°C
- 6.13 NH-(m.CF<sub>3</sub>-phényle) ; F. 149°C
- 6.14 NH-(o.OH-phényle) ; F. 126°C
- 15 6.15 NH-(o.CH<sub>3</sub>O-phényle) ; F. 165°C
- 6.16 NH-(o.NO<sub>2</sub>-phényle) ; F. 149°C
- 6.17 NH-(o.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-phényle) ; F. 148°C
- 6.18  $N(C_6H_5)CH_2CH_2CN$  ; F. 161°C
- 6.19 NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-t.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; F. 50°C
- 20 6.20  $N(CH_3)CH_2CH_2SCH_3$
- 6.21 NH(2-CH<sub>3</sub>S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ; F. 140-142°C
- 6.22  $N(CH_3)CH_2CH_2SC_6H_5$

EXEMPLE 7 : N-(pipéridinosulfonyl)-N'-(4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yle)-carbamimidothioate de méthyle (procédé c)

On met en suspension dans 150 ml de diméthylformamide une suspension de 2,43 g (0,81 mole) de NaH dans l'huile (à 80% en poids) et on l'ajoute à 11,2 g (0,08 mole) de 2-amino-4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine. On agite le mélange de réaction pendant 3 h à la température ambiante jusqu'à ce que l'on n'observe plus de dégagement d'hydrogène. On ajoute goutte à goutte cette solution à 20-30°C à une solution de 21,5 g (0,08 mole) de N-pipéridinosulfonyl-carbonimido-10 dithioate de diméthyle dans 50 ml de diméthylformamide. On agite le mélange de réaction pendant 2 h à la température ambiante, on le verse sur 2 l d'eau glacée, onessore et on ajuste la liqueur mère basique à pH 2-3 par une solution aqueuse de HCl à 10%, onessore après 15 min d'agitation et on lave à l'eau. On dissout le précipité 15 cristallin dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on agite la solution avec de l'eau, on sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , on évapore à siccité et on recristallise le résidu dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -fraction d'hexane pour obtenir le composé recherché sous forme de cristaux blancs, F. 173-174°C.

EXEMPLE 8

20 En suivant le mode opératoire de l'exemple 7, mais en utilisant les composés appropriés de formules VI et VII, on obtient les composés suivants de formule Ic, dans laquelle  $\text{NR}_4\text{R}_5$  est un groupe 4- $\text{CH}_3$ -6- $\text{CH}_3$ -1,3,5-triazine-2-yl-amino et  $\text{NR}_1\text{R}_2$  et  $\text{AR}_6$  sont respectivement

25 8.1 :  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  et  $\text{SCH}_3$  (F. 171-173°C; cristaux blancs)

8.2 : pipéridino et  $\text{OC}_2\text{H}_5$  (F. 138-140°C; cristaux blancs dans le mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther éthylique/fraction d'hexane)

8.3 :  $\text{N}(\text{CH}_3)$ cyclohexyle et  $\text{SCH}_3$ .

30 8.4 : morpholino et  $\text{SCH}_3$

8.5 :  $\text{N}(\text{CH}_3)$ cyclopentyle et  $\text{SCH}_3$

8.6 :  $\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$  et  $\text{SCH}_3$

8.7 : pyrrolidino et  $\text{SCH}_3$

- 8.8 :  $N(CH_2CH_2OCH_3)_2$  et  $SCH_3$   
 8.9 :  $N(CH_3)C_2H_5$  et  $SCH_3$   
 8.10:  $N(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5$  et  $SCH_3$   
 8.11:  $N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$  et  $SCH_3$   
 5 8.12:  $N(CH_3)C_6H_5$  et  $SCH_3$   
 8.13:  $N(CH_3)CH_2C_6H_5$  et  $SCH_3$   
 8.14:  $N(\underline{1}-C_3H_7)_2$  et  $SCH_3$   
 8.15:  $N(CH_3)CH_2CH_2CN$  et  $SCH_3$

EXEMPLE 9

- 10 De manière analogue au mode opératoire de l'exemple 7, on obtient le N-(diméthylaminosulfonyl)-N'-(4,6-diméthylpyrimidine-2-yl)-carbamimidothioate de méthyle.

EXEMPLE 10 : N-(Pipéridinosulfonyl)-N'-(4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yl)-urée (procédé d)

- 15 On ajoute goutte à goutte à 20-30°C une suspension de 6 g (0,0279 mole) de HgO dans 60 ml de solution à 15% en poids d'eau dans le tétrahydrofurane à 4,5 ml (0,0353 mole) de  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ . La réaction est légèrement exothermique. On ajoute goutte à goutte à cette suspension, après agitation pendant 30 min à la température  
 20 ambiante, 6,1 g (0,017 mole) de N-(4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yl)-N'-pipéridinosulfonylcarbamimidothioate de méthyle. La réaction est légèrement exothermique. On agite le mélange de réaction pendant 2 h à la température ambiante, ce qui fait passer progressivement sa couleur du rouge au beige, et on l'essore. On  
 25 lave les cristaux par l'eau et ensuite par  $CH_2Cl_2$ . On dissout ensuite les cristaux blancs dans une solution de NaOH 0,1 N, on filtre la solution, on l'acidifie par une solution de HCl 2N et on extrait par  $CH_2Cl_2$ . On sèche la solution dans  $CH_2Cl_2$  sur  $Na_2SO_4$  et on l'évapore à siccité. On purifie le résidu par chromatographie  
 30 sur colonne et on le recristallise dans un mélange  $CH_2Cl_2$ -éther éthylique-fraction d'hexane pour obtenir le composé recherché sous forme de cristaux blancs (F. 152-154°C).

EXEMPLE 11

En suivant le mode opératoire de l'exemple 10, mais en utilisant les composés appropriés de formule Ic comme produits de départ, on obtient les composés suivants de formule Ib, dans laquelle

5  $R_4$  est un reste 4- $CH_3$ O-6- $CH_3$ -1,3,5-triazine-2-yle,  $R_5$  est l'hydrogène et  $NR_1R_2$  est

- 11.1 :  $N(CH_3)_2$  (F. 172-175°C, cristaux blancs; composé Ic de l'exemple 8.1)
- 11.2 :  $N(CH_3)CH_2CH_2CN$  ; F. 129-131°C (Ex. 8.15)
- 10 11.3 :  $N(CH_3)$ cyclohexyle; F. 168-172°C (Ex. 8.3)
- 11.4 : morpholino ; F. 176-179°C (Ex. 8.4)
- 11.5 :  $N(CH_3)$ cyclopentyle; F. 91-92°C (Ex. 8.5)
- 11.6 :  $N(\underline{n}\text{-}C_3H_7)_2$  ; F. 132-134°C (Ex. 8.6)
- 11.7 : pyrrolidino ; F. 168-170°C (Ex. 8.7)
- 15 11.8 :  $N(CH_2CH_2OCH_3)_2$  ; F. 97-99°C (Ex. 8.8)
- 11.9 :  $N(CH_3)C_2H_5$  ; F. 159-161°C (Ex. 8.9)
- 11.10:  $N(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5$  ; F. 100° C (Ex. 8.10)
- 11.11:  $N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$  ; F. 154°C (Ex. 8.11)
- 11.12:  $N(CH_3)C_6H_5$  ; F. 151° C (Ex. 8.12)
- 20 11.13:  $N(CH_3)CH_2C_6H_5$  ; F. 149°C (Ex. 8.13)
- 11.14:  $N(\underline{i}\text{-}C_3H_7)_2$  ; F. 141-144°C (Ex. 8.14).

EXEMPLE 12

En suivant le mode opératoire de l'exemple 10, à partir du composé de l'exemple 9, on obtient le composé correspondant de

25 formule Ib, dans laquelle

- 12.1  $NR_1R_2$  est  $N(CH_3)_2$ ,  $R_4$  est un reste 4,6-diméthylpyrimidine-2-yle et  $R_5$  est l'hydrogène (F. 204-206°C)

EXEMPLE 13

L'oxydation du composé de l'exemple 8.1 en composé de l'exemple 11.1 est avantageusement effectuée de la manière suivante :

A une solution de 102 g du composé de l'exemple 8.1 dans 700 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on ajoute goutte à goutte en agitant 355 g d'une solution à 15% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'acide acétique à la température ambiante.

On agite le mélange de réaction pendant une nuit à la température ambiante, on le verse sur 2 l d'eau glacée et on agite deux fois la phase de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  séparée avec 500 ml de solution concentrée de  $\text{NaHSO}_3$ , trois fois par l'eau, on sèche et on concentre par évaporation pour obtenir le composé de l'exemple 11.1 sous forme de cristaux blancs (F. 172-175°C).

PREPARATION DES PRODUITS INTERMÉDIAIRES

15 EXEMPLE 14 : N-chlorosulfonyl-N'-(4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yl)-urée

A une suspension de 3,5 g (0,025 mole) de 2-méthoxy-4-méthyl-6-aminotriazine dans 35 ml de tétrahydrofurane refroidie à -20°C, on ajoute lentement une solution de 2,3 ml (0,026 mole) d'isocyanate de chlorosulfonyle dans 15 ml de tétrahydrofurane. On agite ensuite le mélange de réaction pendant 2 h et on laisse la température remonter à 0°C. Le composé recherché précipite dans la solution jaune résultante sous forme d'aiguilles blanches que l'on essore et on lave à l'éther éthylique. Les aiguilles se décomposent à environ 160°C.

30 EXEMPLE 15 : N-(pipéridinosulfonyl)-carbonimidodithioate de diméthyle

A une solution de 32,8 g (0,2 mole) de pipéridino-sulfonamide dans 150 ml de diméthylformamide, on ajoute, en agitant vigoureusement, 12 ml d'une solution préparée à partir de 16 g (0,4 mole) de NaOH dans 20 ml d'eau. Il précipite ainsi le sel de sodium du sulfonamide. Après l'addition de 6,6 ml (0,11 mole) de  $\text{CS}_2$ , la température de réaction s'élève légèrement (ce qui nécessite un léger refroidissement par la glace) et le mélange de réaction

devient d'abord rouge-orange profond et, environ 10 min après, jaune orangé. On ajoute ensuite 6 ml de la solution de NaOH ci-dessus et 3,5 ml (0,055 mole) de CS<sub>2</sub> et l'on répète cette opération après 10 min.

- 5 On agite le mélange de réaction pendant 15 min et, à la suspension jaunâtre ainsi préparée, on ajoute, à 25-30°C, goutte à goutte, 56,7 g (0,4 mole) de CH<sub>3</sub>I. Après environ 10-15 min, il se forme une solution jaune que l'on agite pendant 15 min à la température ambiante. On essore les cristaux précipités à 0°C. On obtient
- 10 encore la substance à partir de la liqueur mère par chromatographie sur colonne. On met les cristaux en suspension dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on agite avec H<sub>2</sub>O, on sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on évapore à siccité et on recristallise le résidu dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-fraction d'hexane. Le composé recherché est obtenu sous forme de cristaux blancs,
- 15 F. 88-90°C.

EXEMPLE 16 : N-(pipéridinosulfonyl)-carbonimide de diéthyle

- On chauffe à 130°C en agitant un mélange de 6,5 g (0,04 mole) de pipéridinosulfonamide et 11,5 g (0,06 mole) de C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> et on maintient à cette température pendant 2 h. On chasse
- 20 ensuite par distillation 4,2 ml de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et ensuite l'excès de C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> sous pression réduite. Le résidu est une huile foncée que l'on purifie par chromatographie sur colonne pour obtenir le composé recherché sous forme d'une huile qui cristallise; F. 44-46°C.

RESULTATS D'ESSAIS

- 25 EXEMPLE 17 : Contrôle des adventices-Traitement en pré-levée

- On remplit des pots de semis (7 cm de diamètre) avec un mélange de substrat pour culture sur tourbe et de sable. On pulvérise la surface exposée du mélange de substrat et de sable avec un liquide d'essai d'un composé d'essai (par exemple préparé selon
- 30 l'exemple B) et on sème dans chaque pot des graines de Lepidium sativum, Agrostis alba, Avena sativa et Lolium perenne, les graines d'Avena sativa et Lolium perenne étant, une fois semées, recouvertes

d'une mince couche (0,5 cm) de mélange substrat-sable. Les pots sont maintenus pendant 21 jours à la température ambiante avec 14-17 h de lumière (lumière du jour ou son équivalent) par jour.

La détermination de l'effet herbicide de l'herbicide  
5 particulier est effectuée après la période de 21 jours. La détermination comporte une évaluation visuelle du degré et de la qualité de lésion des diverses plantes semées.

Les composés de formule I des exemples 1 à 13 ci-dessus  
10 sont appliqués de la manière ci-dessus à des doses équivalant à 1,4 et 5,6 kg d'ingrédient actif/ha.

On observe une activité herbicide, c'est-à-dire une lésion significative aux plantes d'essais.

#### EXEMPLE 18 : Contrôle des adventices-Traitement en post-levée

On suit un mode opératoire semblable à celui utilisé  
15 à l'exemple 17, sauf que les composés essayés (herbicides) sont appliqués lorsque les plantes sont au stade de 2-4 feuilles, les graines étant semées de manière échelonnée pour assurer que les plantes atteignent le stade de 2-4 feuilles à peu près au même moment.

On applique à nouveau les composés de la manière ci-  
20 dessus à des doses correspondant à 1,4 kg/ha et 5,6 kg/ha. La détermination de l'effet herbicide est effectuée 21 jours après l'application des composés essayés et comporte une évaluation analogue à celle décrite à l'exemple 17. On observe une activité herbicide.

#### EXEMPLE 19 : Essais en plein champ

25 L'activité herbicide intéressante des composés de l'invention est confirmée par une nouvelle évaluation contre diverses mauvaises herbes herbues et dicotylédones dans diverses cultures avec des taux d'application de 0,3, 0,6, 1,0, 1,2, 2,0 kg/ha. Une activité herbicide intéressante est observée notamment avec les composés des  
30 exemples 1, 2, 4.1, 4.6, 4.7, 4.37, 4.41 et 4.42, en particulier contre les mauvaises herbes dicotylédones. L'activité en post-levée est en général plus accentuée que l'activité en pré-levée.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes  
de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que  
35 l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

---

1. Nouveaux dérivés d'aminosulfonylurée, caractérisés en ce qu'ils consistent en 1-diazinyl- ou 1-triazinyl-3-aminosulfonyl-urées, 1-diazinyl- ou 1-triazinyl-2-alkyl-3-aminosulfonylisourées et les isothiourées correspondantes.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale



10

dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe CN, (alcoxy en  $C_1-C_6$ )-CO ou un reste hydrocarbyle substitué ou non choisi parmi les groupes alkyle en  $C_1-C_6$ , alcényle en  $C_2-C_6$ , alcynyle en  $C_2-C_6$ , cycloalkyle en  $C_3-C_4$  ou phényle, ou bien

15

$R_1$  et  $R_2$  forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle saturé à 5-7 chaînons,

X est un groupe  $G_1$  de formule  $NR_3-CO-NR_4R_5$  ou un groupe

$G_2$  de formule  $N=C(AR_6)-NR_4R_5$ ,

20

$R_3$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ ,

$R_4$  est un groupe 4- $R_7$ -6- $R_8$ -pyrimidine-2-yle, 2- $R_7$ -6- $R_8$ -pyrimidine-4-yle, 4- $R_7$ -6- $R_8$ -1,3,5-triazine-2-yle ou 5- $R_7$ -6- $R_8$ -1,3,4-triazine-2-yle,

$R_5$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ ,

25

$R_6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ ,

$R_7$  et  $R_8$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou

d'halogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$ , halogénoalkyle en  $C_1-C_5$ , alcoxy en  $C_1-C_5$ , alkylthio en  $C_1-C_5$ , (alcoxy en  $C_1-C_5$ )-alkyle en  $C_1-C_5$ ,  $NH_2$ , (alkyl en  $C_1-C_5$ )-NH ou di-(alkyl en  $C_1-C_5$ )-N et

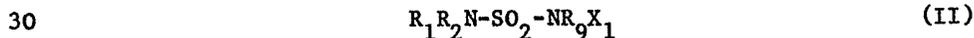
30

A est un atome d'oxygène ou de soufre.

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que X est un groupe (4,6-diméthylpyrimidine-2-yl)-NH-CO-NH ou (4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-yl)-NH-CO-NH.
4. Composé selon la revendication 3, caractérisé en ce que  $R_1$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle non ramifié en  $C_1-C_3$  et  $R_2$  est un groupe alkyle non ramifié en  $C_1-C_3$ , un groupe 2-cyanoéthyle, allyle ou propynyle.
5. Procédé pour la production de 1-diazinyl- et 1-triazinyl-3-aminosulfonylurées selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la condensation en urée de l'isocyanate ou carbamate approprié ou un de leurs dérivés réactifs avec l'amine correspondante.
6. Procédé pour la production de 1-diazinyl- et 1-triazinyl-3-aminosulfonylurées selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de la chlorosulfonylurée appropriée avec l'amine correspondante.
7. Procédé pour la production des 1-diazinyl- et 1-triazinyl-2-alkyl-3-aminosulfonylisourées et -isothiourées selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de l'acide N-aminosulfonylcarbonimidique approprié ou du dithioacide correspondant ou d'un ester de ces acides avec l'amine correspondante.
8. Procédé pour la production des 1-diazinyl- et 1-triazinyl-3-aminosulfonylurées selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'oxydation de l'isothiourée correspondante.
9. Procédé selon la revendication 5 pour la production d'un composé de formule générale



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $G_1$  sont tels que définis à la revendication 2, caractérisé en ce que l'on fait réagir dans les conditions réactionnelles de la condensation en urée un composé de formule générale

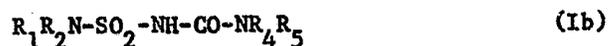


dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont tels que définis à la revendication 2, et/ou bien  $R_9$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_5$  et  $X_1$  est l'hydrogène ou un dérivé fonctionnel réactif de COOH contenant un groupe carbonyle, ou bien  $R_9$  et  $X_1$ , pris ensemble, forment un groupe C=O, avec un composé de formule générale



dans laquelle  $R_4$  est tel que défini à la revendication 2, et  $R_9'$  et  $X_1'$  ont les significations indiquées pour  $R_9$  et  $X_1$ , respectivement, avec la condition que le composé de formule II ou le composé de formule III soit un acide carbamique réactif ou un isocyanate.

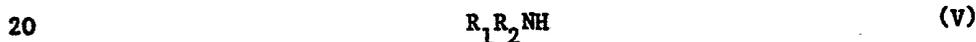
10. Procédé selon la revendication 6 pour la production d'un composé de formule générale



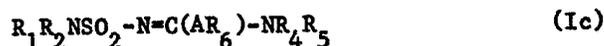
dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont tels que définis à la revendication 2, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule générale



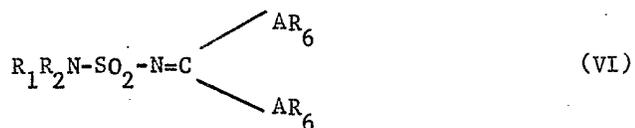
dans laquelle  $R_4$  et  $R_5$  sont tels que définis à la revendication 2, avec une amine de formule générale



dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont tels que définis à la revendication 2. 11. Procédé selon la revendication 7 pour la production d'un composé de formule générale



25 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et A sont tels que définis à la revendication 2, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule générale

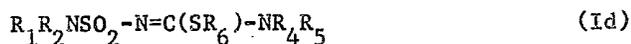


5 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ , A et  $R_6$  sont tels que définis à la revendication 2, avec un composé de formule générale



dans laquelle  $R_4$  et  $R_5$  sont tels que définis à la revendication 2.

12. Procédé selon la revendication 8 pour la production d'un composé de formule générale Ib comme défini à la revendication 10, 10 caractérisé en ce que l'on oxyde un composé de formule générale



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  sont tels que définis à la revendication 2.

13. Composition herbicide, caractérisée en ce qu'elle 15 comprend comme ingrédient actif un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, en association avec un diluant acceptable en agriculture.

14. Utilisation des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme herbicides.

20 15. Nouvelles chlorosulfonylurées, caractérisées en ce qu'elles répondent à la formule générale IV définie à la revendication 10.