



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 653 998 A5

⑤ Int. Cl.: C 07 D 231/40
A 01 N 43/56

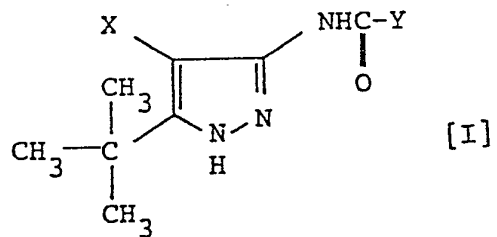
Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 827/83	㉓ Titulaire(s): Showa Denko Kabushiki Kaisha, Minato-ku/Tokyo (JP)
㉒ Date de dépôt: 15.02.1983	
㉓ Priorité(s): 18.02.1982 JP 57-23668 18.02.1982 JP 57-23669 08.11.1982 JP 57-194592	㉔ Inventeur(s): Seki, Nansho, Ota-ku/Tokyo (JP) Yamaguchi, Yuki, Ota-ku/Tokyo (JP) Nakamura, Yukihiro, Ota-ku/Tokyo (JP) Kubo, Hiroshi, Ota-ku/Tokyo (JP) Tsuruya, Tetsuo, Ota-ku/Tokyo (JP)
㉔ Brevet délivré le: 31.01.1986	
㉕ Fascicule du brevet publié le: 31.01.1986	㉖ Mandataire: Micheli & Cie, ingénieurs-conseils, Genève

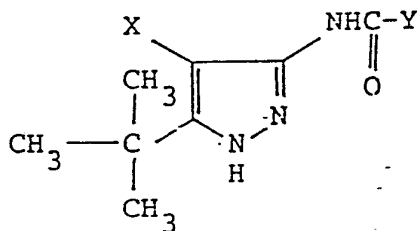
⑤④ Dérivés du pyrazole, procédé pour leur préparation et herbicides contenant ces dérivés.

⑤⑦ Les 5-t-butyl-3-pyrazolyl carbamates et urées représentés par la formule (I), dans laquelle X et Y sont comme définis dans la revendication 1, présentent une activité herbicide puissante. Ces composés, qui peuvent être préparés par réaction d'un 5-t-butyl-3-aminopyrazole avec un haloformate ou un halogénure de carbamoyle, peuvent donc être utilisés comme ingrédients actifs dans des compositions herbicides.

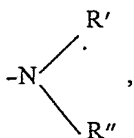


REVENDEICATIONS

1. Dérivé du pyrazole représenté par la formule générale (I),



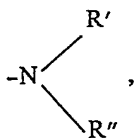
dans laquelle X est un atome d'hydrogène, un atome de chlore ou un atome de brome; et Y est (1) un groupe -OR, où R est un groupe alkyle inférieur, un groupe alkényle inférieur, ou un groupe alkynyle inférieur, ou bien (2) un groupe



où R' et R'', identiques ou différents sont chacun un groupe alkyle inférieur.

2. Dérivé du pyrazole selon la revendication 1, dans lequel Y est un groupe -OR où R est comme défini dans la revendication 1.

3. Dérivé du pyrazole selon la revendication 1, dans lequel Y est un groupe



où R' et R'' sont comme défini dans la revendication 1.

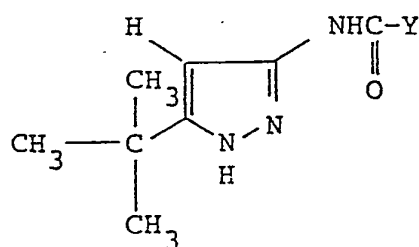
4. N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle selon la revendication 1.

5. N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate d'allyle selon la revendication 1.

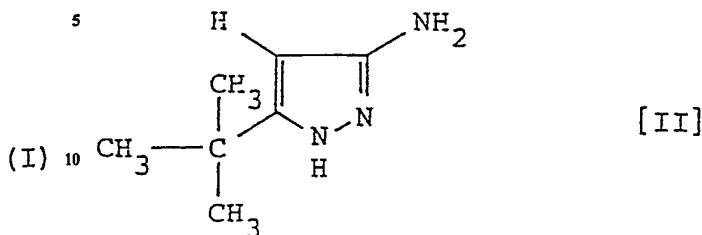
6. N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de propargyle selon la revendication 1.

7. N'-(5-t-butyl-pyrazolyl)urée de N,N-diméthyle selon la revendication 1.

8. Procédé pour la préparation d'un dérivé pyrazole représenté par la formule générale (Ia),



dans laquelle Y est comme défini dans la revendication 1, qui comprend la réaction du 5-t-butyl-3-aminopyrazole de formule (II):



avec un haloformate ou un halogénure de carbamoyle de formule (III):



dans laquelle Y est comme défini précédemment et Hal représente un atome d'halogène.

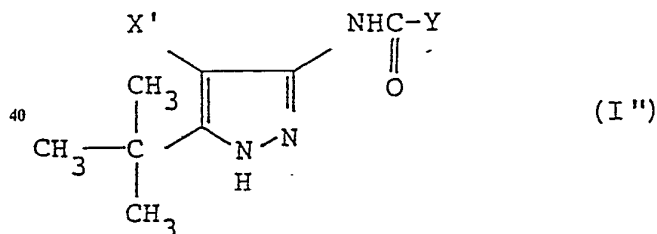
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la réaction est effectuée en présence d'une base organique ou inorganique comme promoteur.

10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le composé de formule (III) est utilisé en une quantité de 1,0 à 1,2 mole par mole du composé (II).

11. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la réaction est effectuée à une température de 0 à 150°C.

12. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la réaction est effectuée pendant 0,5 à 10 heures.

13. Procédé pour la préparation d'un dérivé du pyrazole représenté par la formule générale (I''),



dans laquelle X' est un atome de chlore ou un atome de brome et Y est comme défini dans la revendication 1, qui comprend la chloration ou la bromation d'un dérivé du pyrazole de formule (Ia) tel que défini dans la revendication 8 en position 4 du noyau pyrazole de celui-ci.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la chloration est effectuée en utilisant un agent de chloration.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'agent de chloration est utilisé en une quantité de 1,0 à 1,5 mole par mole du composé (Ia).

16. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la bromation est effectuée en utilisant un agent de bromation.

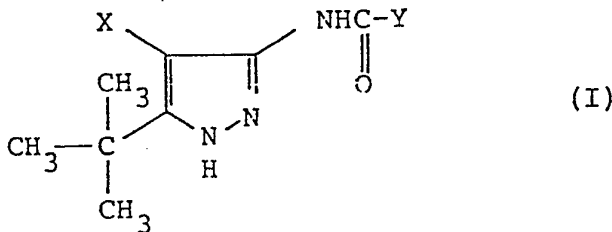
17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'agent de bromation est utilisé en une quantité de 1,0 à 1,2 mole par mole du composé (III).

18. Herbicide comprenant comme ingrédient actif un dérivé du pyrazole représenté par la formule générale (I) selon la revendication 1.

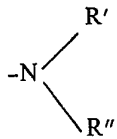
19. Procédé pour la destruction des mauvaises herbes nuisibles par l'utilisation d'un dérivé du pyrazole représenté par la formule générale (I) selon la revendication 1.

La présente invention se rapporte à de nouveaux dérivés du pyrazole et plus particulièrement aux 5-t-butyl-3-pyrazolylcarbammates et urées, à leur procédé de préparation et à leur usage comme herbicides.

Les 5-t-butyl-3-pyrazolylcarbammates et urées selon cette invention sont représentés par la formule générale (I)



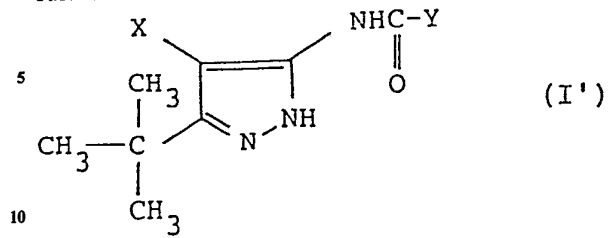
dans laquelle X est un atome d'hydrogène, un atome de chlore ou un atome de brome; et Y est (1) un groupe -OR, où R est un groupe alkyle inférieur, un groupe alkényle inférieur ou un groupe alkynyle inférieur, ou (2) un groupe



où R' et R'', identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle inférieur. Dans cette définition, les groupes respectivement alkyle inférieur, alkényle inférieur et alkynyle inférieur comportent chacun de préférence de 1 à 4 atomes de carbone. Cette invention a également pour objet un procédé pour la préparation des composés de formule (I), ainsi qu'une composition herbicide contenant les composés de formule (I) comme ingrédient actif et une méthode pour l'utilisation de cet herbicide.

En ce qui concerne les ocposés de formule (I), il y a des

tautomères possibles représentés par la formule générale (I') suivante:



Toutefois, dans le texte qui suit, ce tautomère est exprimé représentativement par la formule (I).

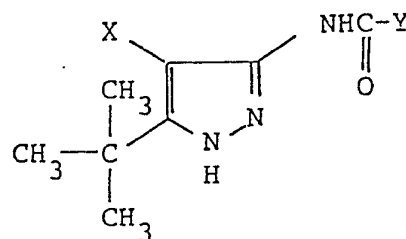
Les composés de formule (I) sont caractérisés en ce qu'ils ont un groupe t-butyle en position 5 du noyau pyrazole, cette caractéristique ayant avec d'autres caractéristiques une grande signification en ce qui concerne l'activité herbicide.

Les composés de formule (I) présentent une activité herbicide puissante contre une large gamme de mauvaises herbes, et s'ils sont appliqués à des mauvaises herbes en une quantité comprise entre 0,5 et 10 kg/ha avant l'émergence de ces mauvaises herbes ou à un stade précoce de la croissance de celles-ci, ils peuvent contrôler une large gamme de ces mauvaises herbes.

En d'autres termes, lorsque la quantité d'application des composés selon l'invention de formule (I) est contrôlée, ou qu'une méthode d'application appropriée est employée, il est possible de combattre sélectivement différentes mauvaises herbes qui croissent dans les cultures, telles que de maïs, pommes de terre, betteraves à sucre, arachides, soya, tournesol, orge, blé, sorgho, coton, fruits et les similaires.

Des exemples typiques des composés selon l'invention de formule (I) sont présentés dans le tableau 1 ci-après. Parmi ceux-ci, les composés plus particulièrement préférés sont le N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle, le N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate d'allyle, le N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de propargyle et le N'-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)urée de N,N-diméthyle.

Tableau 1



Composé No.	X	Y	Point de fusion (°C)	Valeurs de l'analyse RMN*
				H-RMN [valeur δ (ppm)]
1	H	-OCH ₃	177	1,30 (s, 9H), 3,78 (s, 3H), 6,25 (s, 1H), 8,7 (br, 1H), 10-12 (br, 1H)
2	H	-OC ₂ H ₅	157	1,30 (tr, 3H, J = 7), 1,30 (s, 9H), 4,24 (q, 2H, J = 7), 6,30 (s, 1H), 8,7 (br, 1H), 9,5-10,0 (br, 1H)
3	H	-OC ₃ H ₇ -iso	134-136	1,30 (d, 6H, J = 7), 1,30 (s, 9H), 4,5-5,5 (m, 1H), 6,30 (s, 1H), 8-9 (br, 1H), 9-11 (br, 1H)
4	H	-OC ₄ H ₉ -n		0,94 (tr, 3H, J = 7), 1,30 (s, 9H), 1-2 (m, 4H), 4,2 (tr, 2H, J = 7), 6,32 (s, 1H),

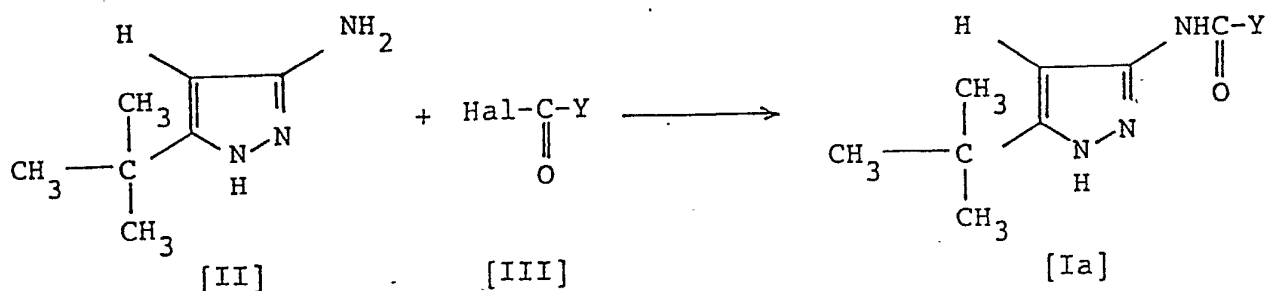
Tableau I (suite)

Composé No.	X	Y	Point de fusion (°C)	Valeurs de l'analyse RMN*
				H-RMN [valeur δ (ppm)]
5	H	-OC ₄ H ₉ -iso	140-142	8-9 (br, 1H), 9,5-10,5 (br, 1H) 0,96 (d, 6H, J = 7), 1,30 (s, 9H), 1,5-2,5 (m, 1H), 3,98 (d, 2H, J = 7), 6,32 (s, 1H), 8,5-9 (br, 1H), 9,5-10,5 (br, 1H)
6	Cl	-OCH ₃		1,39 (s, 9H), 3,81 (s, 3H), 7-8 (br, 1H)
7	Br	-OCH ₃	148-149	1,39 (s, 9H), 3,78 (s, 3H), 7,45 (br, 1H), 10-11 (br, 1H)
8	H	-OCH ₂ CH=CH ₂	131-132	1,30 (s, 9H), 4,68 (d, 2H), 5,0-5,5 (m, 2H), 5,5-6,0 (m, 1H), 6,32 (s, 1H), 8,8 (br, 1H)
9	H	-OCH ₂ C=CH ₂ CH ₃	120-121	1,30 (s, 9H), 1,79 (s, 3H), 4,61 (s, 2H), 4,9-5,1 (br, 2H), 6,33 (s, 1H), 9,0 (br, 1H)
10	H	-OCH ₂ C≡CH	187-188	1,30 (s, 9H), 2,50 (tr, 1H), 4,78 (d, 2H), 6,33 (s, 1H), 9,0 (br, 1H)
11	Cl	-OCH ₂ C≡CH	132-133	1,39 (s, 9H), 2,52 (tr, 1H), 4,80 (d, 2H)
12	Br	-OCH ₂ C≡CH		1,40 (s, 9H), 2,52 (tr, 1H), 4,81 (d, 2H)
13	H	-N / CH ₃ \ CH ₃	220-222	1,22 (s, 9H), 2,87 (s, 6H), 6,03 (s, 1H), 8,5 (br, 1H), 11,7 (br, 1H)
14	Cl	-N / CH ₃ \ CH ₃	178-180	1,37 (s, 9H), 3,00 (s, 6H), 7-8 (br, 1H)
15	Br	-N / CH ₃ \ CH ₃	123-124	1,43 (s, 9H), 3,10 (s, 6H), 6,5-8 (br, 1H)
16	H	-N / C ₂ H ₅ \ C ₂ H ₅	218-220	1,08 (tr, 6H, J = 7), 1,25 (s, 9H), 3,32 (q, 4H, J = 7), 6,05 (s, 1H), 8,3 (br, 1H)

* L'analyse RMN a été effectuée dans CDCl₃ à 60 MHz, le tétraméthylsilane étant utilisé comme standard interne, et les symboles s, d, tr, q, m, br et J signifient respectivement singlet, doublet, triplet, quartet, multiplet, pic large et constante de couplage.

Dans les mesures relatives aux composés Nos 1, 7, 9, 13 et 14, une faible quantité de DMSO a été ajoutée.
Les composés de formule (I) peuvent être préparés comme suit:

Méthode (A)



Dans le schéma réactionnel ci-dessus, Y est comme défini précédemment et Hal signifie un atome d'halogène, par exemple un atome de chlore ou un atome de brome.

Les composés de formule (Ia) peuvent être préparés à partir du 3-amino-5-*t*-butylpyrazole (II) et d'un haloformate ou d'un halogénure de carbamoyle (III).

Cette réaction est effectuée par addition goutte à goutte de l'haloformate ou de l'halogénure de carbamoyle à l'aminopyrazole dissous dans un solvant. Tout solvant stable dans les conditions réactionnelles et qui ne réagit pas avec ni ne décompose les produits de départ et le produit désiré peut être utilisé dans cette méthode. Des exemples appropriés de solvants pouvant être utilisés comprennent les hydrocarbures aliphatiques, (par exemple hexane, heptane, éther de pétrole, cyclohexane, etc.), les hydrocarbures aromatiques (par exemple benzène, toluène, xylène, éthylbenzène, cumène, etc.), les hydrocarbures halogénés (par exemple tétrachlorure de carbone, chloroforme, dichlorométhane, chlorure d'éthylène, dichloropropane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, chlorobenzène, etc.), les éthers (par exemple diéthyl éther, tétrahydrofurane, dioxane etc.), cétones (par exemple acétone, méthyl éthyl cétone, méthyl isobutyl cétone, cyclohexanone, etc.), les esters (par exemple acétate d'éthyle, etc.), les nitriles (par exemple acétonitrile, etc.) et les similaires. Ces solvants peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Lorsque le composé (III) est un haloformate, la réaction peut être effectuée en absence d'une base afin d'éviter la réaction sur l'atome d'azote du noyau pyrazole. Mais, lorsque le composé (III) est un halogénure de carbamoyle, il est en général souhaitable d'utiliser une base organique ou inorganique comme promoteur afin d'effectuer la réaction dans des conditions douces. Des exemples appropriés de bases organiques pouvant être utilisées comprennent les amines tertiaires aliphatiques ou aromatiques (par exemple triéthylamine, pyridine, picolidine, quinoline, etc.) et les similaires, et des exemples appropriés de base inorganique pouvant être utilisées comprennent les carbonates de métaux alcalins (par exemple carbonate de sodium, carbonate de potassium, etc.), les bicarbonates de métaux alcalins (par exemple bicarbonate de sodium, bicarbonate de potassium, etc.), les hydroxydes de métaux alcalins par exemple hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium, etc.), les carbonates de métaux alcalino-terreux (par exemple carbonate de calcium, etc.), les hydroxydes de métaux alcalino-terreux (par exemple hydroxyde de calcium, etc.), et les similaires.

De même, cette réaction peut être effectuée en utilisant de l'eau comme solvant. Dans ce cas, le pH de la solution doit être maintenu autour de la neutralité. Par exemple, un haloformate est ajouté goutte à goutte à la solution aqueuse de l'aminopyrazole de départ et d'une base inorganique faible. Le mélange est mis en réaction, et un produit solide est recueilli par filtration. Des exemples appropriés de base inorganique faible pouvant être utilisée comprennent le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, etc.

La proportion molaire de l'haloformate ou de l'halogénure

de carbamoyle par rapport à l'aminopyrazole de formule (II) n'est pas limitée, mais est en général comprise de façon appropriée dans un domaine allant de 1,0:1 à 1,2:1. Dans ce cas, lorsque la quantité du dernier est trop importante, alors des produits non réagis restent, alors que lorsque la quantité du premier est trop importante, le reste NH sur le noyau pyrazole réagit plus probablement.

Lorsqu'un promoteur est utilisé, une proportion molaire appropriée de celui-ci par rapport à l'aminopyrazole de formule (II) est comprise entre 1,0:1 et 2,0:1, de préférence entre 1,0:1 et 1,2:1.

La réaction peut être effectuée à une température comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 40 et 120°C, mais lorsque l'eau est utilisée comme solvant, il est préférable d'employer une température basse d'environ 0°C.

Une durée appropriée de la réaction est comprise entre 0,5 et 10 heures, de préférence entre 1 et 5 heures.

La méthode d'isolation du produit désiré varie selon la nature des produits de départ et le solvant. Par exemple, il peut être isolé par une méthode dans laquelle, après la fin de la réaction, de l'eau ou une solution alcaline diluée est ajoutée au mélange réactionnel pour former des cristaux qui sont alors filtrés et lavés avec de l'eau pour être récupérés, ou bien par une méthode dans laquelle, après la fin de la réaction, de l'eau ou une solution alcaline diluée est ajoutée au mélange réactionnel, le mélange est agité, et la phase organique est concentrée et soumise à une cristallisation à partir d'un solvant tel que hexane, etc., ou encore par une méthode dans laquelle, après la fin de la réaction, le solvant est éliminé par distillation, et une solution alcaline diluée et un solvant tel que de l'hexane sont ajoutés au résidu pour former des cristaux.

Méthode (B)

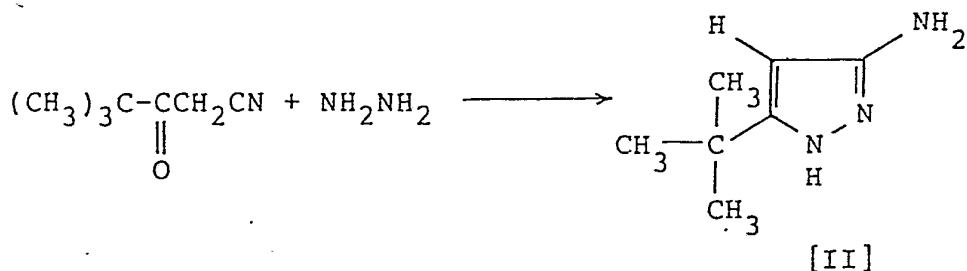
Les composés de formule (Ia) peuvent être facilement soumis à une chloration ou à une bromation en position 4 par l'utilisation de réactifs respectifs selon une méthode conventionnelle.

La chloration peut être effectuée par réaction du composé de formule (Ia) dissous ou suspendu dans un solvant avec un agent de chloration tel que chlore, chlorure de sulfuryle, etc. Des exemples de solvants pouvant être utilisés sont ceux qui ne réagissent pas avec l'agent de chloration, tels que les hydrocarbures halogénés, par exemple le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le dichlorure d'éthylène, le dichloropropane, etc. La température réactionnelle est comprise de façon appropriée dans un domaine allant de 0 à 70°C, de préférence de 10 à 40°C. Un rapport molaire approprié de l'agent de chloration au composé de formule (Ia) est situé dans un domaine allant de 1,0:1 à 1,5:1, de préférence entre 1,0:1 et 1,3:1. La durée de la réaction est de façon appropriée comprise entre 1 et 3 heures.

La chloration peut en outre être effectuée de la manière suivante. En d'autres termes, le composé de formule (Ia) est dissous dans de l'acide chlorhydrique, et un sel d'acide chlorique tel que le chlorate de sodium, le chlorate de potassium,

etc. est ajouté goutte à goutte à la solution, puis le mélange est mis en réaction. Après la fin de la réaction, le produit réactionnel est neutralisé avec une solution alcaline aqueuse de manière à cristalliser le produit désiré.

La bromation peut être effectuée par réaction du composé dissous ou suspendu dans un solvant avec un agent de bromation tel que le brome, etc. Des exemples de solvants pouvant être utilisés sont ceux qui ne réagissent pas avec l'agent de bromation, tels que les hydrocarbures chlorés, par exemple dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, chloroforme, dichlorure d'éthylène, dichloropropane, etc., l'acide acétique et les similaires. La température réactionnelle est de façon appropriée comprise entre 0 et 60°C, de préférence



Des exemples de solvants pouvant être utilisés sont ceux qui ne réagissent pas avec les produits de départ et le produit désiré, tels que les alcools, par exemple méthanol, éthanol, etc., et les similaires. La température de la réaction est de façon appropriée comprise entre 30 et 100°C, et un rapport molaire convenable de l'hydrazine à la cyanopinacolone est situé dans un domaine compris entre 1,0:1 et 1,5:1. Dans la réaction ci-dessus, la cyanopinacolone pouvant être utilisée comme produit de départ peut être préparée par une méthode décrite, par exemple, dans Ber., 44, 2065 (1911) ou dans la demande de brevet japonais publiée (OPI) No 137908/78.

La présente invention sera maintenant décrite plus en détail en référence aux exemples suivants.

Exemple de référence

Préparation du 3-amino-5-t-butylpyrazole (II):

125 g (1 mole) de cyanopinacolone ont été dissous dans 200 ml d'éthanol, et 55 g d'hydrate d'hydrazine ont été ajoutés au mélange puis celui-ci a été chauffé au reflux pendant 2 heures. Après la fin de la réaction, l'éthanol a été éliminé par distillation, et une solution alcaline a été ajoutée au résidu. Le mélange a été extrait avec 500 ml de benzène, et la phase benzénique a été séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis le benzène a été éliminé par distillation. Le résidu obtenu a été laissé au repos pour être solidifié, afin d'obtenir 131 g de 3-amino-5-t-butylpyrazole.

Exemple 1

Préparation du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle (composé No. 1):

10 g du 3-amino-5-t-butylpyrazole tel que préparé dans l'exemple de référence (ce composé pyrazole étant ci-après désigné par «composé (II)») ont été dissous dans 100 ml de tétrachlorure de carbone, et 6,8 g de chloroformate de méthyle ont été ajoutés à la solution. Le mélange a alors été mis en réaction pendant 5 heures au reflux. Après refroidissement de la solution réactionnelle, une solution aqueuse de carbonate de potassium a été ajoutée à celle-ci de manière à former des cristaux. Les cristaux ont été recueillis par filtration, et lavés avec du tétrachlorure de carbone et de l'eau pour obtenir 3,8 g de N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle. Le composé obtenu a été recristallisé dans un

entre 0 et 30°C, et un rapport molaire convenable de l'agent de bromation aux composés de formule (Ia) est situé dans un domaine allant de 1,0:1 à 1,2:1.

Les composés de formule (I) qui peuvent être préparés par les réactions respectives décrites précédemment sont, en général, modérément solubles dans l'eau de même que dans le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone, l'hexane, etc., mais sont facilement solubles dans les alcools, le diméthylformamide, le sulfoxyde de diméthyle et l'acétone.

L'aminopyrazole de formule (II) pouvant être utilisé comme produit de départ, peut être préparé par réaction de la cyanopinacolone et de l'hydrazine dans un solvant, comme illustré par le schéma réactionnel suivant:

mélange de solvant de tétrachlorure de carbone et de chloroforme, et présentait alors un point de fusion de 177°C.

Exemple 2

Préparation du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate d'éthyle (composé No. 2)

2,8 g du composé (II) ont été dissous dans 30 ml de dioxane, et 2,2 g de chloroformate d'éthyle ont été ajoutés à la solution. Le mélange a alors été mis en réaction pendant 5 heures au reflux. Après la fin de la réaction, le solvant a été éliminé par distillation, et de l'hexane et une solution aqueuse de carbonate de potassium ont été ajoutés au résidu pour former des cristaux. Ces cristaux ont été recueillis par filtration et lavés avec de l'eau et de l'hexane pour obtenir 1,1 g de N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate d'éthyle.

Exemple 3

Les mêmes opérations que celles mentionnées dans l'exemple 2 ci-dessus ont été répétées excepté en ce que l'on a utilisé du chloroformate d'isopropyle, du chloroformate de n-butyle, et du chloroformate d'isobutyle, respectivement à la place du chloroformate d'éthyle. Ainsi, on a obtenu du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate d'isopropyle (composé No. 3), du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de n-butyle (composé No. 4), et du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate d'isobutyle (composé No. 5).

Exemple 4

Préparation du N-(5-t-butyl-4-chloro-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle (composé No. 6):

2 g du composé No. 1 tel que préparé dans l'exemple 1 ont été suspendus dans 30 ml de tétrachlorure de carbone, et 1,4 g de chlorure de sulfuryle ont été ajoutés goutte à goutte à la suspension sous agitation à 20-25°C. Le mélange a été mis en réaction pendant 2 heures supplémentaires, et une solution aqueuse de carbonate de sodium a ensuite été ajoutée à la solution réactionnelle. La phase organique a été recueillie, et le solvant a été éliminé par distillation. Le résidu a été cristallisé par addition d'hexane afin d'obtenir 1,0 g de N-(5-t-butyl-4-chloro-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle.

Exemple 5

Préparation du N-(5-t-butyl-4-bromo-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle (composé No. 7)

2 g du composé No. 1 préparé dans l'exemple 1 ont été dissous dans 30 ml d'acide acétique, et 1,6 g de brome ont été ajoutés à la solution. Le mélange a été mis en réaction à température ambiante pendant 2 heures. Après la fin de la réaction, la solution réactionnelle a été versée dans de l'eau glacée afin de produire une cristallisation. Ainsi, 1,5 g de N-(5-t-butyl-4-bromo-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle ont été obtenus.

Exemple 6

Préparation du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate d'allyle (composé No. 8)

5,5 g du composé (II) ont été dissous dans 30 ml de dioxane, et 4,2 g de chloroformate d'allyle ont été ajoutés à la solution. Le mélange a été mis en réaction pendant 8 heures au reflux. Après la fin de la réaction, le solvant a été éliminé par distillation, et de l'hexane et une solution aqueuse de carbonate de sodium ont été ajoutés au résidu pour former des cristaux. Ainsi, 3,4 g de N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate d'allyle ont été obtenus. Ce composé a été recristallisé dans du méthanol hydraté, et a présenté alors un point de fusion de 131 à 132°C.

Exemple 7

Les mêmes opérations que celles mentionnées dans l'exemple 6 ci-dessus ont été répétées excepté en ce que l'on a utilisé du chloroformate de 2-méthylallyle et du chloroformate de propargyle, respectivement à la place du chloroformate d'allyle. On a ainsi obtenu du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de 2-méthylallyle (composé No. 9) et du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de propargyle (composé No. 10).

Exemple 8

Préparation du N-(5-t-butyl-4-chloro-pyrazolyl)carbamate de propargyle (composé No. 11).

1,5 g du composé No. 10 tel que préparé dans l'exemple 7 ont été suspendus dans 30 ml de tétrachlorure de carbone, et 1 g de chlorure de sulfuryle a été ajouté au mélange sous agitation et à température ambiante. Le mélange a été mis en réaction sous agitation pendant 2 heures. Après la fin de la réaction, une solution aqueuse de carbonate de potassium a été ajoutée à la solution réactionnelle et agitée. Ensuite, la phase tétrachlorure de carbone a été séparée, et lavée avec de l'eau puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Le produit obtenu a été concentré et soumis à une cristallisation par addition d'hexane. Il a ainsi été obtenu 1,2 g de N-(5-t-butyl-4-chloro-3-pyrazolyl)carbamate de propargyle.

Exemple 9

Préparation du N-(5-t-butyl-4-bromo-3-pyrazolyl)carbamate de propargyle (composé No. 12)

1,5 g du composé No 10 tel que préparé dans l'exemple 7 ont été dissous dans 20 ml d'acide acétique, et 1,1 g de brome ont été ajoutés à la solution. Le mélange a été mis en réaction à température ambiante pendant 2 heures, puis la solution réactionnelle a été versée dans de l'eau glacée et neutralisée avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en agitant. Les produits solides ont été séparés afin de fournir 1,2 g de N-(5-t-butyl-4-bromo-3-pyrazolyl)carbamate de propargyle.

Exemple 10

Préparation du N'-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)urée de N,N-diméthyle (composé No. 13)

4,2 g du composé (II) et 3,2 g de triéthylamine ont été dis-

sous dans 50 ml de chlorure de méthylène, et 3,2 g de chlorure de N,N-diméthylcarbamoyle ont été ajoutés à la solution. Le mélange a été chauffé au reflux et refroidi, puis lavé avec de l'eau. La phase organique a été recueillie, et le solvant a été éliminé par distillation. Le résidu a été solidifié par addition d'un mélange solvant d'hexane et de benzène. Le solide obtenu a été recueilli par filtration et séché pour obtenir 2,2 g de N'-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)urée de N,N-diméthyle. Ce composé a été recristallisé dans du méthanol hydraté et présentait alors un point de fusion de 220-222°C.

Exemple 11

Préparation du N'-(5-t-butyl-4-chloro-3-pyrazolyl)urée de N,N-diméthyle (composé No. 14)

2,1 g du composé No. 13 tel que préparé dans l'exemple 10 ont été suspendus dans 30 ml de tétrachlorure de carbone, et 1,4 g de chlorure de sulfuryle ont été ajoutés goutte à goutte à la suspension à 10-15°C. En outre, le mélange a été mis en réaction à la même température pendant 2 heures, et une solution aqueuse de carbonate de potassium a été ajoutée à la solution réactionnelle pour former des cristaux. Ces cristaux ont été recueillis par filtration et lavés avec de l'eau pour obtenir 1,4 g de N'-(5-t-butyl-4-chloro-3-pyrazolyl)urée de N,N-diméthyle. L'analyse de masse de ce composé a montré des pics moléculaires à 244 et 246.

Exemple 12

Préparation du N'-(5-t-butyl-4-bromo-3-pyrazolyl)urée de N,N-diméthyle (composé No 15)

10 g du composé No 13 tel que préparé dans l'exemple 10 ont été dissous dans 50 ml d'acide acétique, et 7,6 g de brome ont été ajoutés goutte à goutte à la solution. Le mélange a été mis en réaction à température ambiante pendant 3 heures, et la solution réactionnelle a été versée dans de l'eau glacée pour former des cristaux. Ces cristaux ont été recueillis par filtration et lavés avec de l'eau pour obtenir 11,7 g de N'-(5-t-butyl-4-bromo-3-pyrazolyl)urée de N,N-diméthyle. L'analyse de masse de ce composé présentait des pics moléculaires à 288 et 300.

Exemple 13

Préparation du N'-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)urée de N,N-diéthyle (composé No 16)

4,2 g du composé (II) ont été dissous dans 50 ml de chlorure de méthylène, et 4,1 g de chlorure de N,N-diéthylcarbamoyle ont été ajoutés à la solution. Le mélange a été chauffé au reflux pendant 5 heures et refroidi, puis lavé avec de l'eau. La phase organique a été recueillie, et le solvant a été éliminé par distillation. Le résidu a été soumis à une cristallisation par addition d'hexane, et les cristaux obtenus ont été recueillis par filtration et séchés pour obtenir 3,2 g de N'-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)urée de N,N-diéthyle.

Exemple 14

Préparation du N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle (composé No. 1)

42 g du composé (II) et 30 g de bicarbonate de sodium dissous dans 2 l d'eau, et 34 g de chloroformate de méthyle ont été ajoutés goutte à goutte à la solution sur une période de 1,5 heures à 10°C, puis le mélange a été mis en réaction à 10°C pendant 1 heure. Après la fin de la réaction, le produit solide a été recueilli par filtration, lavé avec de l'eau et séché pour obtenir 44 g de N-(5-t-butyl-3-pyrazolyl)carbamate de méthyle.

Les composés actifs de formule (I) selon cette invention peuvent être mis sous la forme de diverses préparations, par exemple des concentrés émulsifiables, des poudres mouillables, des préparations fluides, des poudres, des granules, etc. par la mise en œuvre de techniques conventionnelles.

En outre, les composés de formule (I) selon l'invention peuvent être mélangés avec d'autres herbicides. De plus, afin d'étendre le domaine d'activité, ces composés peuvent être mélangés avec d'autres pesticides que les herbicides, tels que des régulateurs de croissance de plantes, des insecticides, des nématocides, des fongicides, etc.

Des formulations typiques sont décrites en référence aux exemples de formulation suivants. Dans ces exemples, toutes les parties sont en poids.

Exemple de formulation 1

Préparation d'une poudre mouillable:

50 parties de chaque composé mentionné dans le tableau 1, en tant qu'ingrédient actif, 10 parties de terre d'infusoires, 35 parties d'argile, 3 parties d'éther sulfonate de polyoxyéthylène alkylarylsodium et 2 parties d'alkyle naphthalène sulfonate de sodium ont été mélangées et pulvérisées pour obtenir une poudre mouillable contenant 50% d'ingrédient actif.

Pour son utilisation, la poudre mouillable est diluée avec de l'eau en une concentration prédéterminée puis soumise à une vaporisation.

Exemple de formulation 2

Préparation de granules:

5 parties de chaque composé mentionné dans le tableau 1, en tant qu'ingrédient actif, 20 parties de bentonite, 73 parties d'argile et 2 parties de dodécylbenzènesulfonate de sodium ont été soumises à un mélange intime, et environ 20 parties d'eau ont été ajoutées au mélange. Le mélange obtenu a été pétri au moyen d'un pétrisseur, et passé à travers un granulaturier pour former des granules. Les granules ainsi formées ont été séchées, et leur dimension contrôlée afin d'obtenir des granules ayant 5% d'ingrédient actif.

Exemple de formulation 3

Préparation d'un concentré émulsifiable:

15 parties de chaque composé mentionné dans le tableau 1, en tant qu'ingrédient actif, 40 parties de xylène, 40 parties de N,N-diméthylacétamide et 5 parties d'alkylaryléther de polyoxyéthylène ont été mélangées pour former une solution homogène. Ainsi, un concentré émulsifiable contenant 15% d'ingrédient actif a été obtenu.

Pour sa mise en œuvre, le concentré émulsifiable est dilué avec de l'eau à une concentration prédéterminée puis soumis à une vaporisation.

Les dérivés du pyrazole représentés par la formule (I) présentent une excellente activité herbicide: Par conséquent, ils sont efficaces pour maîtriser la croissance des mauvaises herbes dans les exploitations agricoles, les vergers, les champs non cultivés, etc. Lorsque les composés actifs sont appliqués sur la surface d'un sol ou mélangés avec une terre, ils peuvent inhiber la croissance des mauvaises herbes et finalement aboutir à la destruction de celles-ci. En outre, ils peuvent maîtriser la croissance des mauvaises herbes par application sur les feuilles.

Si la quantité de composés de formule (I) selon l'invention appliquée est choisie dans un domaine compris entre 0,5 et 10 kg/ha, ces composés peuvent être utilisés comme herbicide sélectif dans les cultures de maïs, blé, orge, betteraves à sucre, soya, arachides, tournesols, pommes de terre, coton et fruits. En outre, si la quantité appliquée est augmentée, les composés de formule (I) selon l'invention peuvent être appliqués comme herbicides non sélectifs.

Les composés de formule (I) selon l'invention peuvent, par exemple, être utilisés pour le contrôle des dicotylédones, par exemple velvetleaf (*Abutilon theophrasti*), pigweed (*Amaranthus retroflexus*), ragweed (*Ambrosia artemisiifolia*), aster (*Aster subulatus*), beggarticks (*Bidens pilosa*), moonflower

(*Calonyction muricatum*), shepherdspurse (*Capsella bursa-pastoris*), sicklepod (*Cassia obtusifolia*), lambsquarters (*Chenopodium album*), field bindweed (*Convolvulus arvensis*), jimsonweed (*Datura stramonium*), bedstraw (*Galium aparine*), morningglory (*Ipomea purpurea*), hembit (*Lamium amplexicaule*), pepperwood (*Lepidium virginicum*), wood-sorrel (*Oxalis corniculata*), smartweed (*Polygonum spp.*), purslane (*Portulaca oleracea*), buttercup (*Ranunculus repens*), fieldcress (*Rorippa indica*), pearlwort (*Sagina japonica*), groundsel (*Senecio vulgaris*), coffeebean (*Sesbania exaltata*), prickly sida (*Sida spinosa*), nightshade (*Solanum nigrum*), spiny sowthistle (*Sunchus asper*), chickweed (*Stellaria media*), vetch (*Vicia sativa*), cocklebur (*Xanthium pennsylvanicum*), etc.; les monocotylédones, par ex. quackgrass (*Agropyron repens*), meadow foxtail (*Alopecurus pratensis*), wild oat (*Avena fatua*), crabgrass (*Digitaria sanguinalis*), barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*), goosegrass (*Eleusine indica*), Italian ryegrass (*Lorium multiflorum*), fall panicum (*Panicum dichotomiflorum*), bluegrass (*Poa annua*), buckwheat (*Polygonum convulvulus*), giant foxtail (*Setaria faberii*), green foxtail (*Setaria viridis*), Johnsongrass (*Sorghum halepense*), etc.; et les mauvaises herbes vivaces, par exemple, flatsedge (*Cyperus iria*), kyllinga (*kyllinga brevifolia*), etc.

Comme décrit ci-dessus, les composés de formule (I) selon l'invention ont une excellente activité herbicide contre une large gamme de mauvaises herbes. De plus, ils peuvent présenter une activité herbicide particulièrement puissante lorsqu'ils sont appliqués à la surface d'un sol ou aux parties foliaires des mauvaises herbes juste avant ou après la germination de ces mauvaises herbes.

En outre, lorsque les composés de formule (I) selon l'invention sont mélangés avec de la terre, ils peuvent également présenter une activité herbicide très élevée.

Afin d'expliquer l'activité herbicide des composés de formule (I) selon l'invention, une série d'exemples tests sont présentés ci-après.

Exemple Test 1

Traitement du sol avant émergence:

Des pots de 100 cm² ont été remplis avec une terre volcanique cendrée et des quantités prédéterminées de graines de crabgrass (*Digitaria sanguinalis*), d'herbes de basse-cour comestibles (*Echinochloa crus-galli*), smartweed (*Polygonum nodosum*), pigweed (*Amaranthus retroflexus*), maïs (*Zea mays*), blé (*Triticum aestivum*) et mung beans (*Phaseolus radiatus*) ont été semées dans chaque pot, puis recouvertes avec de la terre jusqu'à une profondeur d'environ 5 mm. Le même jour, une poudre mouillable contenant chacun des composés mentionnés dans le tableau 2 a été diluée avec de l'eau et appliquée à la surface du sol dans chaque pot en une quantité d'ingrédient actif de 10 kg/ha. L'activité herbicide a été évaluée visuellement deux semaines après l'application. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2. Les estimations de l'inhibition de la croissance présentées dans le tableau 2 sont données sur la base d'une échelle de 0 à 5, dans laquelle le degré 5 indique une complète destruction de la plante et le degré 0 qu'il n'y a pas eu d'inhibition ou substantiellement aucune inhibition

5 = destruction complète
4 = 80-99% de dommage
3 = 60-79% de dommage
2 = 40-59% de dommage
1 = 20-39% de dommage
0 = 0-19% de dommage

Tableau 2

Composé No.	Activité herbicide						
	A	B	C	D	E	F	G
1	5	5	5	5	3	5	5
2	5	5	5	5	1	4	5
3	3	2	5	5	0	0	5
4	3	1	5	5	0	0	0
5	2	0	4	3	0	0	0
6	5	4	5	5	1	2	5
7	5	5	5	5	4	5	5
8	5	5	4	5	5	5	2
10	5	5	5	5	4	5	5
11	5	5	5	5	1	5	5
12	5	5	5	5	2	2	4
13	5	4	5	5	3	5	5
14	4	3	5	5	0	2	2
15	2	2	3	4	0	0	0

A: Crabgrass (*Digitaria sanguinalis*)
 B: Barnyardgrass comestible (*Echinochloa crus-galli*)
 C: Smartweed (*Polygonum nodosum*)
 D: Pigweed (*Amaranthus retroflexus*)
 E: Maïs (*Zea mays*)
 F: Blé (*Triticum aestivum*)
 G: Mung Beans (*Phaseolus radiatus*)

Exemple Test 2

Traitement par vaporisation foliaire (après émergence)

Des pots en céramique de 100 cm² ont été remplis avec une terre volcanique cendrée et des quantités prédéterminées de graines de crabgrass (*Digitaria sanguinalis*), de barnyardgrass comestible (*Echinochloa crus-galli*), de smartweed (*Polygonum nodosum*), de pigweed (*Amaranthus retroflexus*), de maïs (*Zea mays*), de blé (*Triticum aestivum*) et de mung beans (*Phaseolus radiatus*) ont été semées, puis recouvertes avec de la terre jusqu'à une profondeur d'environ 1 cm. Les pots ainsi préparés ont été laissés au repos dans une serre. Lorsque les plantes respectives ont atteint une croissance correspondant au stade de 1 à 2 feuillages, une poudre mouillable contenant chacun des composés mentionnés dans le tableau 3 a été diluée avec 1000 l/ha d'eau et appliquée sur les feuilles de plantes au moyen d'un vaporisateur en une quantité correspondant à 10 kg/ha d'ingrédient actif. Dix jours après l'application, l'activité herbicide a été évaluée visuellement de la même manière et avec la même échelle que dans l'exemple test 1. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3

Composé No	Activité herbicide						
	A	B	C	D	E	F	G
1	5	5	5	5	3	5	5

Tableau 3 (suite)							
2	5	5	5	5	1	4	5
3	3	2	5	5	0	0	5
4	3	1	5	5	0	0	0
5	2	0	4	3	0	0	0
6	5	4	5	5	1	2	5
7	5	5	5	5	4	5	5
8	2	3	3	2	3	4	5
9	5	2	5	5	2	2	5
10	5	5	5	5	5	5	5
11	5	5	5	5	5	5	5
12	5	5	5	5	4	5	5
13	5	5	5	5	4	3	5
14	4	3	5	5	3	2	5
15	2	2	4	4	5	2	5
16	4	4	5	5	5	5	5

A: Crabgrass (*Digitaria sanguinalis*)
 B: Barnyardgrass comestible (*Echinochloa crus-galli*)
 C: Smartweed (*Polygonum nodosum*)
 D: Pigweed (*Amaranthus retroflexus*)
 E: Maïs (*Zea mays*)
 F: Blé (*Triticum aestivum*)
 G: Mung Beans (*Phaseolus radiatus*)

Exemple Test 3

Traitement du solvant émergence:

Des pots de 325 cm² ont été remplis avec du terreau et des quantités prédéterminées de graines de crabgrass (*Digitaria sanguinalis*), de green foxtail, (*Setaria viridis*) de smartweed (*Polygonum nodosum*), de pigweed (*Amaranthus retroflexus*), de lambsquarters (*Chenopodium album*), de prickly sida (*Sida spinosa*), de maïs, de sorgho, de blé, d'arachides, de soya, de coton et de tournesol ont été semées dans chaque pot, puis recouvertes avec le terreau jusqu'à une profondeur d'environ 2 cm. Le même jour, une poudre mouillable contenant chacun des composés Nos 1 et 13 a été diluée avec de l'eau et appliquée à la surface du sol dans chaque pot en une quantité d'ingrédient actif de 2 kg/ha et de 4 kg/ha, respectivement. L'activité herbicide a été visuellement évaluée deux semaines après l'application. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4. Les estimations de l'inhibition de la croissance mentionnées dans le tableau 4 ont été données sur la base d'une échelle de 0 à 5, dans laquelle le degré 5 indique une complète destruction de la plante et le degré 0 indique qu'il n'y a pas eu ou pas substantiellement eu d'inhibition.

5 = destruction complète
 4 = 80-90% de dommage
 3 = 60-79% de dommage
 2 = 40-59% de dommage
 1 = 20-39% de dommage
 0 = 0-19% de dommage

Tableau 4

Composé No.	Quantité de A.I. (kg/ha)	Activité herbicide												
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	2	5	4	5	5	5	5	0	0	3	0	3	3	2
	4	5	5	5	5	5	5	1	1	5	0	5	5	4
13	2	5	4	5	5	5	5	0	0	2	0	0	0	0
	4	5	5	5	5	5	5	0	2	2	0	0	2	1

A: Crabgrass (*Digitaria sanguinalis*)
 B: Green Foxtail (*Setaria viridis*)
 C: Smartweed (*Polygonum nodosum*)
 D: Pigweed (*Amaranthus retroflexus*)
 E: Lambsquarters (*Chenopodium album*)
 F: Prickly Sida (*Sida spinosa*)
 G: Maïs
 H: Sorgho
 I: Blé
 J: Arachides
 K: Soya
 L: Coton
 M: Tournesol

Exemple Test 4

Traitement avant émergence dans les conditions d'une rizière 2
 Des pots en céramique de 120 cm² ont été remplis avec un 3
 sol de rizière et des quantités prédéterminées de graines de 4
 barnyardgrass (*Echinochloa crus galli*) et de pickerelweed 5 5
 (*Monochoria vaginalis*) ont été incorporées au sol à une pro- 6
 fondeur d'environ 2 cm de la surface. Deux plantes de slender 7
 spikerush (*Eleocharis acicularis*) et deux plantes de riz ayant 8
 atteint un stade deuxième feuillage ont été transplantées res- 9
 pectivement dans chaque pot, et la hauteur de l'eau a été 10 10
 maintenue à environ 3 cm. Trois jours plus tard, une poudre 11
 mouillable contenant chacun des composés mentionnés dans 12
 le tableau 5 préparés de la même manière que dans l'exemple 13
 de formulation 1 a été administrée à l'eau en une quantité 14
 d'ingrédient actif de 10 kg/ha. Trois semaines après le traite- 15 15
 ment, les estimations de la croissance des plantes ont été 16
 visuellement évaluées de la même manière et avec la même
 échelle que dans l'exemple test 1. Les résultats obtenus sont
 présentés dans le tableau 5 ci-après.

Tableau 5

Composé No.	Activité herbicide			
	A	B	C	D
1	5	5	4,5	5

Tableau 5 (suite)

5	5	4	5
3	4	1	2
4	3	2	3
5	2	3	0
6	5	5	4,5
7	5	5	4
8	5	4,5	4,5
9	5	2	2
10	5	5	4
11	4	4	3
12	4	2	3
13	5	5	4
14	3	4	0
15	3	4	4
16	4	4	3

A: Barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*)B: Pickerelweed (*Monochoria vaginalis*)C: Slender Spikerush (*Eleocharis acicularis*)

D: Plante de riz

Ainsi qu'il ressort du tableau 5 ci-dessus, les composés de
 formule (I) selon l'invention sont efficaces pour contrôler les
 mauvaises herbes qui ont de graves effets dans les rizières.

Ces composés ne présentent toutefois aucun effet nocif sur les
 plantes de riz.