

Brevet N° **85459** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du **11 juillet 1984**
 Titre délivré : **12 FEV. 1986**



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: RHONE-POULENC AGROCHIMIE, 14-20, Rue Pierre (1)
 Baizet, F-69009 LYON, France, représentée par Monsieur
 Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce onze juillet 1984 quatre-vingt quatre (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
 "Nouveaux herbicides dérivés d'acides aryloxybenzènes (4)
 carbonimides."

2. la délégation de pouvoir, datée de Lyon le 27 juin 1984
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 11 juillet 1984

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 1. Alain CHENE, Les Terrasses de St.Rambert, 12 Chemin de (5)
 Montpellier, 69009 LYON, France
 2. Guy BORROD, 38 Bis rue des Granges, 69005 LYON, France

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet déposée(s) en (7) France
 le 12 juillet 1983 (No. 83.11858) (8)

au nom de la déposante (9)
 élu(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
 35, boulevard Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)
 Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

11 juillet 1984

à 15 heures

Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

En FRANCE

Du 12 JUILLET 1983

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : RHONE-POULENC AGROCHIMIE

pour : "Nouveaux herbicides dérivés d'acides aryloxybenzènes
carbonimides."

L'invention se rapporte à des composés herbicides de type aryloxybenzène carbonimide.

On connaît l'acide 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)-phénoxy]-2-nitrobenzoïque, également appelé
5 acifluorfen, et ses sels, ainsi que leur activité herbicide.

Dans le présent exposé, les produits chimiques ont été désignés selon la nomenclature française ; toutefois les chiffres indiquant les positions de substituants ont été placés avant les substituants concernés, selon la
10 nomenclature anglosaxonne.

On a en particulier proposé d'appliquer l'acifluorfen et ses sels sur des cultures de soja en traitement de postémergence pour contrôler des mauvaises herbes, spécialement des dicotylédones. Dans une telle application, les
15 qualités requises pour un herbicide sont, à la dose considérée :

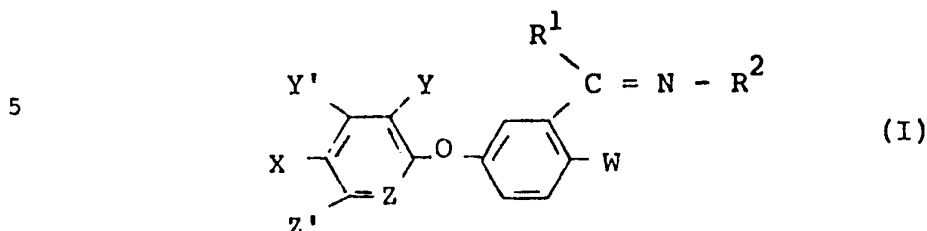
- la capacité de contrôler les mauvaises herbes majeures ou mauvaises herbes cibles,
- la sélectivité vis-à-vis du soja.

En essayant d'améliorer les propriétés herbicides
20 de l'acifluorfen et ses sels, on a proposé de nombreux dérivés de ces composés notamment les esters d'alkyle, de cycloalkyle, de thioalkyle, de phényle ainsi que les amides mono ou dialkylés. De tels composés sont décrits par les
25 brevets américains US 3652645, 3784635, 3873302, 3983168, 3907866, 3798276, 3928416, 4063929 et d'autres. Les brevets européens 3416 et 23392 décrivent des sulfonamides dérivés des acides phénoxybenzoïques. Il est connu dans ce domaine que les propriétés herbicides ne sont pas prévisibles
30 (brevets européens n° 21 692 et 27 387, et autres).

Un but de l'invention est de fournir des produits présentant une bonne combinaison de propriétés herbicides en ce qui concerne l'activité sur les mauvaises herbes et la sélectivité sur les cultures. Un autre but de
35 l'invention est de fournir des produits ayant une bonne sélectivité pour des cultures autres que le soja, notamment

les céréales, le coton, et le riz.

L'invention concerne donc des produits de formule :



dans laquelle :

- 10 - Z représente l'atome d'azote ou un groupe $-\text{C}(\text{X}')=$,
 - W, Y, Y', X, Z', X' représentent l'atome d'hydrogène
 ou un atome d'halogène ou un groupe NO_2 ou CN ou un
 groupe polyhaloalkyle tel que CF_3 ou un groupe alkyle ou
 alkoxyle, les divers groupes alkyle ou alkoxyle précités
 15 ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone,
 - R^1 représente un atome d'halogène ou un groupe
 X^2R^3 ou NR^4R^5 ,
 - R^2 représente l'atome d'hydrogène, ou un atome
 d'halogène, ou un groupe alkyle substitué, ou un groupe
 20 allyle ou propargyle, ou un groupe CN, ou un groupe
 NR^4R^5 , ou un groupe $\text{C}(\text{X}^2)\text{R}^7$, ou un groupe
 $\text{C}(\text{X}^2)\text{X}^3\text{R}^8$ ou $\text{C}(\text{X}^2)\text{NR}^4\text{R}^5$, ou un groupe SO_2F ou
 SO_2OR^8 ou $\text{SO}_2\text{NR}^4\text{R}^5$, ou un groupe $\text{P}(\text{X}^2)\text{R}^9\text{R}^{10}$,
 - R^3 représente un groupe alkyle, éventuellement
 25 substitué, ou un groupe allyle ou propargyle,
 - R^4 représente l'atome d'hydrogène ou un groupe
 alkyle ou cycloalkyle ou phényle, ce groupe étant éventuel-
 lement substitué, ou un groupe allyle ou propargyle, ou un
 groupe alkylcarbonyle ou alkylsulfonyle,
 30 - R^5 a l'une des significations données pour R^4 ou
 représente un cation ou un groupe OR^6 , R^6 étant l'atome
 d'hydrogène, ou un cation, ou un groupe alkyle éventuel-
 lement substitué,
 - X^2 et X^3 représentent l'atome d'oxygène ou de
 35 soufre,

- R^7 représente l'atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle ou cycloalkyle ou phényle, ce groupe étant éventuellement substitué, ou un groupe alcényle ou alcynyle,

- R^8 représente un cation ou a l'une des significations données pour R^7 ,

- R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle éventuellement substitué, ou un groupe hydroxyle ou OM, M représentant un cation, ou ont l'une des significations données pour R^1 ,
pourvu que

a) R^2 ne soit pas COOCH_3 lorsque R^1 est OCH_3 et que W est NO_2 , Y' et Z' sont H et que X est CF_3 , Y est Cl et Z est $-\text{CH}=\text{}$, et

b) pourvu que R^2 ne soit pas H quand X est NO_2 .

Plus spécifiquement, ces radicaux sont le plus souvent choisis de manière que :

- W représente l'atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, notamment Cl, Br, F ou un groupe NO_2 ou CN ;

- Y représente l'atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, notamment Cl, Br, F ou un groupe NO_2 ou CN ou CF_3 ou CH_3 ;

- Y', Z', X' représentent l'atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, notamment Cl, Br, F ;

- X représente un atome d'halogène, notamment Cl, Br, F ou un groupe NO_2 ou CF_3 ou CH_3 ou C_2H_5 ;

- R^1 représente un atome d'halogène, de préférence le chlore, ou un groupe X^2R^3 ou NR^4R^5 ;

- R^2 représente :

. l'atome d'hydrogène, ou

. un atome d'halogène, notamment Cl, F, ou

. un groupe alkyle, ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, substitué par :

+ un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou par

+ un ou plusieurs groupes alkoxyle ou

alkylthio ayant le plus souvent de 1 à 4

- atomes de carbone, ou par
 + un ou plusieurs groupes NO_2 ou CN , ou par
 + un groupe phényle, lui-même éventuellement
 substitué, notamment par un ou plusieurs
 5 atomes d'halogène, ou par
 + un groupe carboxyle ou l'un de ses dérivés
 de type sel, ester ou amide, notamment un
 groupe COOR^8 , ou
- . un groupe allyle ou propargyle, ou
 - 10 . un groupe CN , ou
 - . un groupe NR^4R^5 , ou
 - . un groupe $\text{C}(\text{X}^2)\text{R}^7$, ou
 - . un groupe $\text{C}(\text{X}^2)\text{X}^3\text{R}^8$, ou
 - . un groupe $\text{C}(\text{X}^2)\text{NR}^4\text{R}^5$, ou
 - 15 . un groupe SO_2F , ou
 - . un groupe SO_2OR^8 , ou
 - . un groupe $\text{SO}_2\text{NR}^4\text{R}^5$, ou
 - . un groupe $\text{P}(\text{X}^2)\text{R}^9\text{R}^{10}$;
- R^3 représente :
- 20 . un groupe alkyle, ayant le plus souvent de 1 à 4
 atomes de carbone, et éventuellement substitué par :
 + un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment
 Cl , Br , F , ou par
 + un ou plusieurs groupes alkoxyle ou
 - 25 alkylthio ayant le plus souvent de 1 à 4
 atomes de carbone, ou par
 + un ou plusieurs groupes NO_2 ou CN , ou par
 + un groupe phényle, lui-même éventuellement
 substitué, notamment par un ou plusieurs
 - 30 atomes d'halogène, ou par
 + un groupe carboxyle ou l'un de ses dérivés
 de type sel, ester ou amide, notamment un
 groupe COOR^8 , ou par
 + un groupe alkylcarbonyle, notamment acétyle,
 - 35 ou

. un groupe allyle ou propargyle

- R^4 représente :

. l'atome d'hydrogène, ou

. un groupe alkyle, ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, ou cycloalkyle ayant de 3 à 7 atomes de carbone dans le cycle, ces radicaux alkyle ou cycloalkyle étant éventuellement substitués par :

+ un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou par

+ un ou plusieurs groupes alkoxy ou alkylthio ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, ou

. un groupe phényle, lui-même éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou

. un groupe allyle ou propargyle, ou

. un groupe alkylcarbonyle ou alkylsulfonyl, notamment acétyle ou méthanesulfonyl ;

- R^5 a l'une des significations données pour R^4 , ou représente un cation de métal alcalin ou ammonium, ou un groupe OR^6 , R^6 étant :

+ l'atome d'hydrogène, ou

+ un cation de métal alcalin ou ammonium, ou

+ un groupe alkyle, ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, et éventuellement substitué par un groupe carboxyle ou l'un de ses dérivés de type sel, ester, ou amide, notamment un groupe $COOR^8$;

- R^4 et R^5 peuvent éventuellement constituer ensemble un radical unique divalent alkylène, ayant le plus souvent de 2 à 5 atomes de carbone ;

- x^2 et x^3 représentent l'atome d'oxygène ou de soufre ;

- R^7 représente :

. l'atome d'hydrogène, ou

. un groupe alkyle, ayant le plus souvent de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ou cycloalkyle ayant de 3 à 7 atomes de carbone dans le cycle, ces radicaux alkyle ou cycloalkyle étant éventuellement substitués par :

+ un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou par

+ un ou plusieurs groupes alkoxy ou alkylthio ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, ou par

+ un groupe phényle, lui-même éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou par

+ un groupe carboxyle ou l'un de ses dérivés de type sel, ester ou amide, notamment un groupe COOR⁸, ou

. un groupe phényle, lui-même éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou groupes nitro, ou radicaux alkyle ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, ou

. un groupe alcényle ou alcynyle ayant le plus souvent de 2 à 4 atomes de carbone, notamment un radical vinyle, éthyne, allyle, propargyle ;

- R⁸ représente un cation métallique ou ammonium ou a l'une des significations données pour R⁷ ;

- R⁹ et R¹⁰, identiques ou différents, ont l'une des significations données pour R¹ ou représentent :

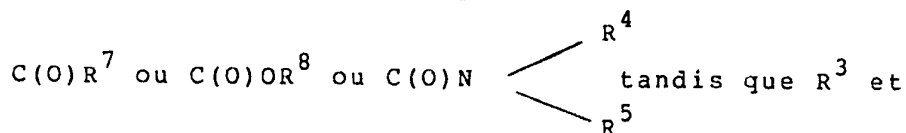
. l'atome d'hydrogène, ou

. un groupe alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou

. un groupe hydroxyle ou OM, M représentant un cation métallique ou ammonium.

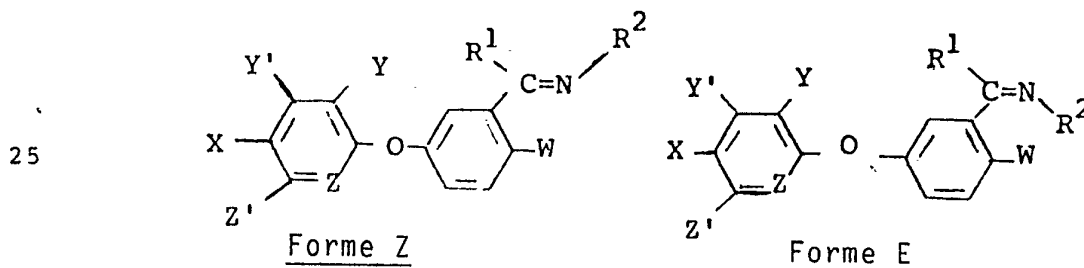
Une sous-famille préférée selon l'invention est constituée par les produits de formule (I) dans laquelle Z est N ou -C(X')=, W est NO₂ ou Cl, Y est Cl, Y' et Z'

sont H, X est Cl ou CF₃, X' est Cl ou F ou de préférence H. Sont également particulièrement intéressants les composés dans lesquels R¹ est un groupe alkoxyle ou thioalkoxyle, ainsi que les composés dans lesquels R² est l'atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle substitué, ou un groupe allyle, ou un groupe

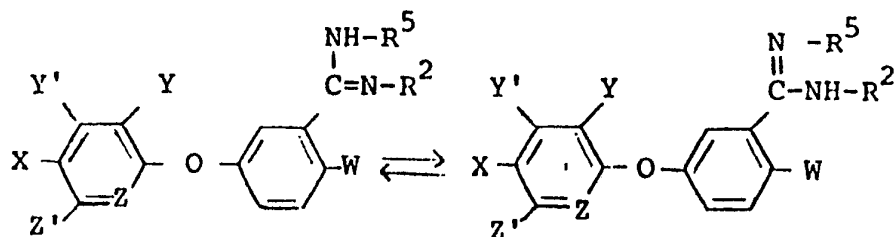


R⁸ sont un radical alkyle, que R⁴, R⁵ et R⁶ sont l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle, que R⁷ est un radical alkyle ou alcényle, et que R⁹ et R¹⁰ sont un groupe alkyle ou alkoxyle.

La formule (I) donnée ci-avant doit bien être comprise comme définissant les produits faisant l'objet de l'invention, mais ceux-ci peuvent présenter deux formes diastéréoisomères E et Z, (séparables ou non par les techniques connues de l'art chimique), résultant de la disposition spatiale des substituants par rapport à la double liaison C = N de la molécule, ce que montrent les formules suivantes :



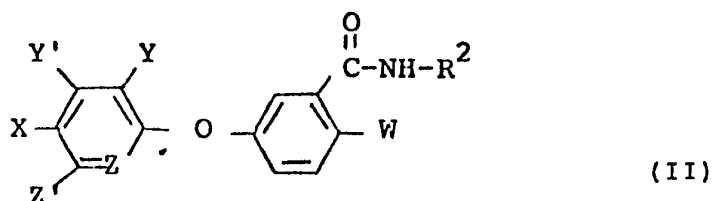
De plus, certains produits peuvent présenter des formes tautomères, et plus spécialement ceux dans la formule desquels R¹ est un groupe NR⁴R⁵ où R⁴ représente l'atome d'hydrogène, ce que montre le schéma suivant :



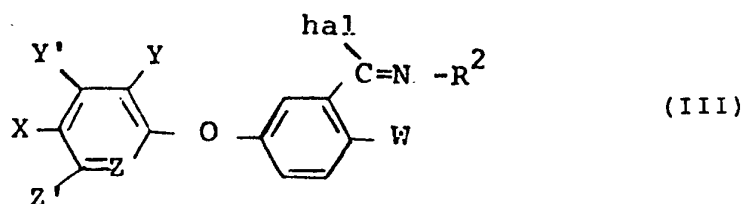
Ces formes diastéréoisomères et tautomères sont incluses dans l'invention au même titre que les formes physiquement distinctes qui résultent, par exemple, de différences de conformations, ou de liaisons hydrogène intra ou inter-moléculaires, ou d'autres phénomènes analogues.

L'invention concerne également des procédés de préparation des produits décrits plus hauts.

Selon l'un de ces procédés, on fait réagir un composé de formule :



(R² ayant la signification donnée ci-avant sauf hydrogène et halogène) avec un agent d'halogénéation de manière à obtenir un halogénure d'imidoyle de formule :



hal représentant un atome d'halogène, de préférence le chlore.

Comme agent d'halogénéation on peut citer COCl₂, SO₂Cl₂, (COCl)₂, PCl₅, PCl₃, POCl₃, SOCl₂, et d'autres ; COCl₂ et PCl₅ sont préférés. La réaction s'effectue avantageusement entre - 30 et + 150°C dans un

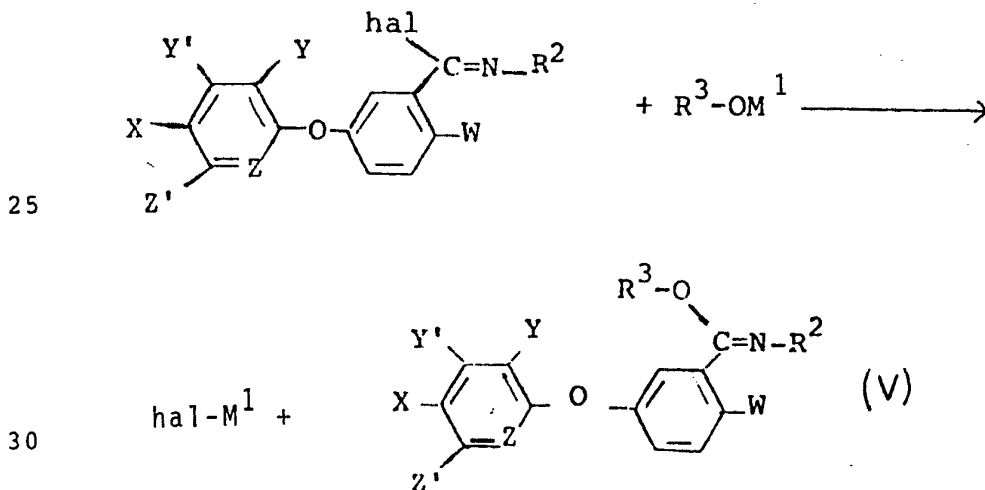
solvant, de préférence un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, éventuellement halogéné tel que le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le toluène, le chlorobenzène ; on opère en présence ou en absence d'un accepteur d'acide tel qu'une amine tertiaire (par exemple la triéthylamine ou la pyridine).

L'halogénure d'imidoyle de formule (III) est alors mis en réaction avec un composé de formule :



(R^1 ayant la signification donnée ci-avant sauf halogène), de manière à produire le composé de formule (I). La réaction s'effectue habituellement entre 0 et 150°C dans un solvant inerte et en présence d'un accepteur d'acide tel qu'une amine tertiaire (par exemple la triéthylamine ou la pyridine). Comme solvants, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, éventuellement halogénés tel que le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le toluène, ou les éthers, ou les nitriles.

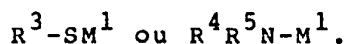
Dans le cas où R^1 est OR^3 , certains composés de formule peuvent aussi être préparés selon la réaction :



- M^1 représentant l'atome d'hydrogène ou un atome de métal alcalin tel que le sodium ou le potassium.

Cette dernière réaction s'effectue avantageusement entre 10 et 150°C ; on peut aussi opérer dans un solvant constitué par un composé de formule R^3OH .

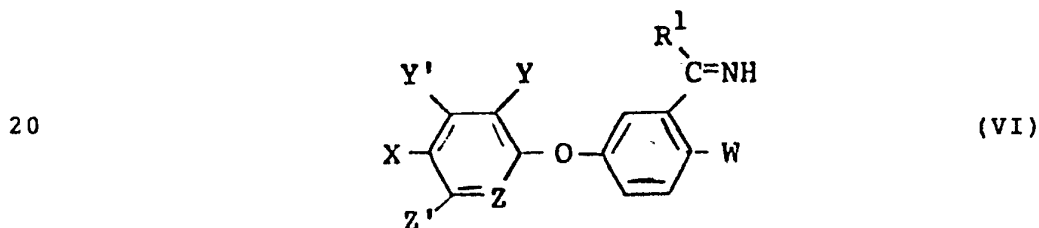
Dans le cas où R^1 est SR^3 ou NR^4R^5 ,
certains composés de formule (I) peuvent aussi être
préparés selon la réaction précédente, mais en remplaçant
le réactif de structure R^3-OM^1 par un réactif de
5 structure



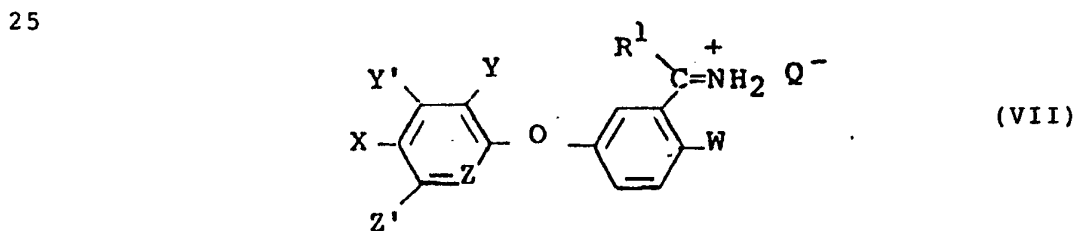
Ces deux dernières réactions s'effectuent
avantageusement, entre 10 et 150°C, dans un solvant inerte
tel qu'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique,
10 éventuellement halogéné comme le toluène, le xylène ou le
chlorobenzène.

Certains des composés de formule (II) sont connus.
D'une manière générale les composés de formule (II) peuvent
être préparés par action de l'halogénure d'acide corres-
15 pondant avec un produit de formule R^2-NH_2 .

Selon un autre de ces procédés, on fait réagir un
composé de formule :



ou l'un de ses sels de formule :

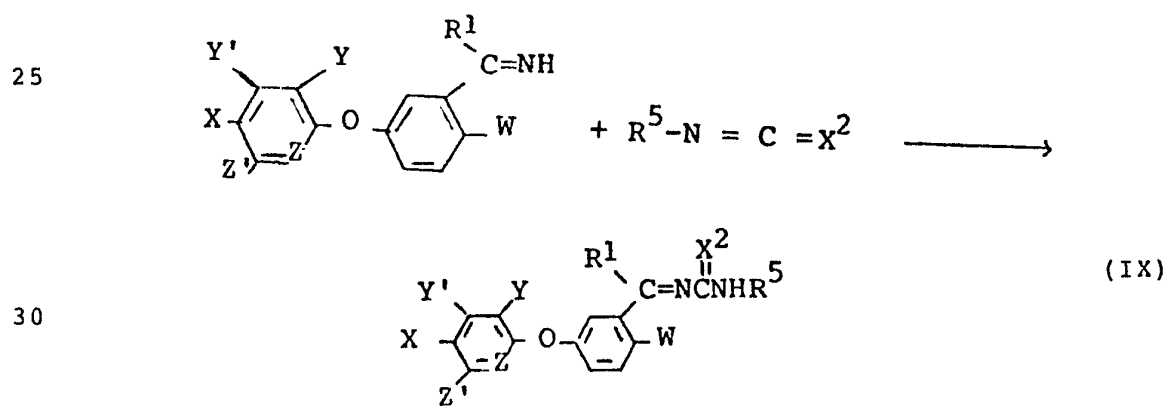


(Q représentant un anion halogénure, notamment chlorure,
bromure, iodure, ou un anion tétrafluoroborate, ou d'autres
anions variés dérivés d'acides protoniques, notamment
d'acides forts, et R^1 ayant la signification donnée
35 ci-avant sauf halogène) avec un composé de formule :

hal représentant un atome d'halogène et R^2 ayant la
signification donnée ci-avant sauf hydrogène, halogène et
5 NR^4R^5 .

La réaction s'effectue habituellement entre -10 et
120°C dans un solvant inerte et en présence, soit d'un
accepteur d'acide organique tel qu'une amine tertiaire (par
exemple la triéthylamine ou la pyridine), soit d'un
10 accepteur d'acide minéral tel qu'un hydroxyde de métal
alcalin ou de magnésium. Dans le cas où l'accepteur d'acide
est une amine tertiaire, on peut citer comme solvants les
hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, éventuellement
halogénés, ou les éthers, ou les esters, ou les nitriles.
15 Dans le cas où l'accepteur d'acide est un hydroxyde de
métal alcalin ou de magnésium, on peut opérer en système
biphasique, ce système comprenant une phase organique
constituée d'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique,
éventuellement halogéné, ou d'un éther, ou d'un ester et
20 une phase aqueuse.

Dans le cas où R^2 est un groupe $C(X^2)NHR^5$,
certains composés de formule (I) peuvent aussi être
préparés selon la réaction :



35 R^1 ayant la signification donnée ci-avant sauf halogène.

Cette dernière réaction s'effectue avantageusement, entre 10 et 150°C, dans un solvant inerte tel qu'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, éventuellement halogéné, ou un éther, ou un nitrile, et en présence ou en absence d'un catalyseur. Comme catalyseurs, on peut citer à titre non limitatif :

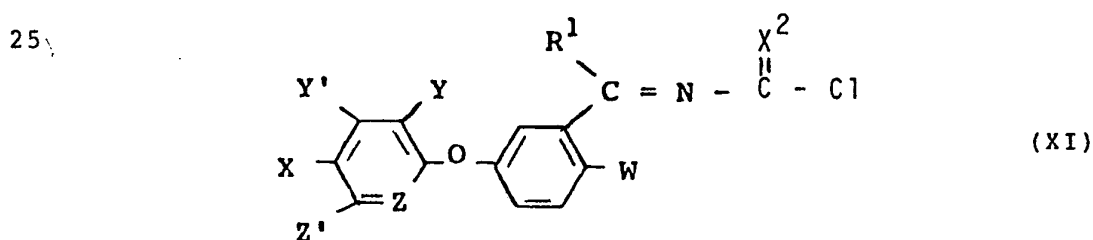
- les amines tertiaires telles que la triéthylamine, la pyridine, les N,N-diméthylaniline, et N,N-diéthylaniline, ou le 1,4-diazabicyclo (2,2,2)octane, ou
- les dérivés de l'étain, et notamment les sels d'alcoylétain comme le diacétate de dibutylétain, ou le dilaurate de dibutylétain.

Les isocyanates et isothiocyanates ($R^5-N=C=X_2$) sont préparés selon des procédés connus en soi.

Dans le cas où R^2 est un groupe $C(X^2)NR^4R^5$ ou $C(X^2)X^3R^8$, certains composés de formule (I) peuvent aussi être préparés en faisant réagir un composé de formule (VI) (R^1 ayant la signification donnée ci-avant sauf halogène) avec un composé de formule :



de manière à obtenir in situ un intermédiaire de formule :



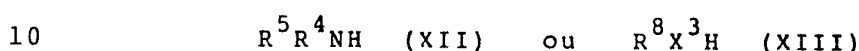
généralement non isolé du milieu réactionnel.

La réaction s'effectue avantageusement entre -30 et +30°C dans un solvant, de préférence un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, éventuellement halogéné, tel que le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le toluène, le chlorobenzène ; on opère en présence d'un accepteur d'acide

tel que :

- le composé de formule (VI) lui-même, auquel cas deux équivalents molaires de ce composé sont nécessaires pour un équivalent molaire de composé de formule (X), ou
- 5 - une amine tertiaire (par exemple la 2,6-lutidine ou la 2,4,6-collidine).

L'intermédiaire de formule (XI) est alors mis en réaction avec un composé de formule :



de manière à produire le composé de formule (I). La réaction s'effectue habituellement entre -30 et +30°C dans un solvant inerte et en présence d'un accepteur d'acide
15 comme :

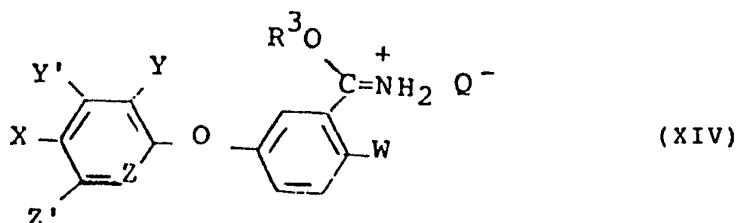
- une amine tertiaire (par exemple la triéthylamine ou la pyridine), ou
- le composé de formule (XII) lui-même lorsque R^2 est un groupe $C(X^2)NR^4R^5$, auquel cas deux équivalents
20 molaires de ce composé sont nécessaires pour un équivalent molaire de composé de formule (XI).

Le solvant est généralement le même que celui dans lequel le composé de formule (XI) a été préparé.

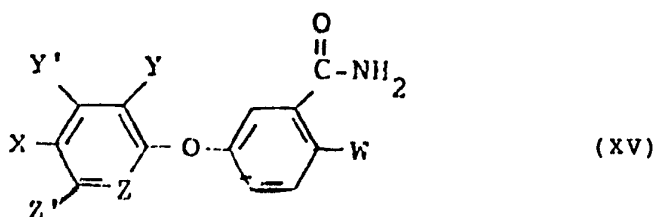
Dans le cas où R^1 est un groupe OR^3 et R^2 est
25 un halogène, certains composés de formule (I) peuvent aussi être préparés en faisant réagir un composé de formule (VI) ou l'un de ses sels de formule (VII) avec un agent d'halogénéation comme l'hypochlorite de sodium, ou l'hypochlorite de t-butyle, ou l'hypobromite de sodium, ou
30 le brome, ou l'iode, ou d'autres. La réaction s'effectue avantageusement entre -30 et +30°C, en milieux aqueux.

De même, les composés de formule (VI) ou leurs sels de formule (VII) sont obtenus à l'aide de méthodes connues en soi (voir notamment, entre autres références : S. PATAI,
35 "The Chemistry of Amidines and Imidates", 1975, Interscience publication, JOHN WILEY & SONS).

Par exemple, dans le cas où R^1 est un groupe OR^3 , R^3 représentant un groupe alkyle, certains sels de benzimidates d'alkyle de formule :



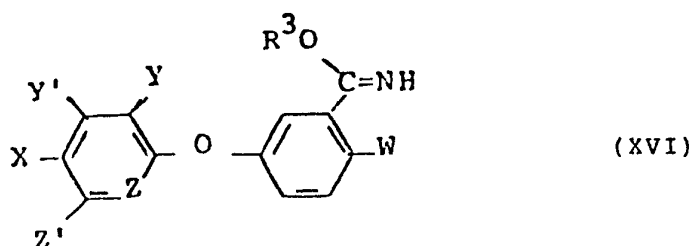
10 (Q ayant la signification donnée ci-avant) peuvent être synthétisés par O-alkylation des benzamides correspondants de formule :



20 à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un sulfate de dialkyle, ou un sel de trialkyloxonium, ou un fluorosulfonate d'alkyle, ou d'autres.

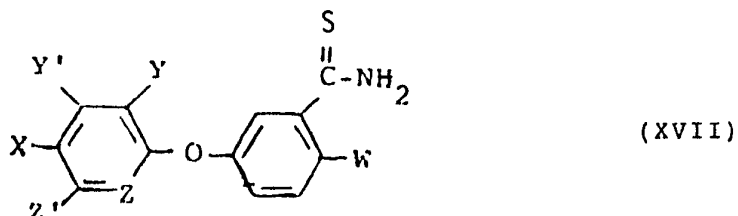
25 la réaction s'effectue habituellement, entre 0 et 120°C, dans un solvant inerte tel qu'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, éventuellement halogéné comme le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le toluène.

Les benzimidates d'alkyle de formule :



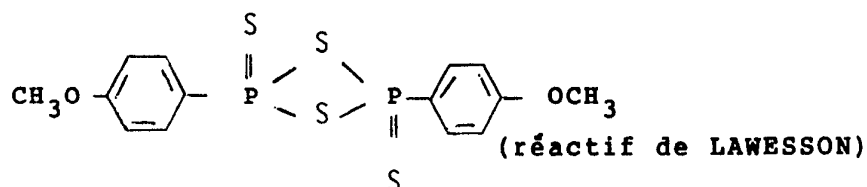
peuvent ensuite être libérés de leurs sels (XIV) selon des procédés connus en soi, par exemple par action d'une base organique telle qu'une amine tertiaire ou d'une base minérale telle qu'un hydroxyde ou un carbonate alcalin, en milieu solvant, le plus souvent simplement à température ambiante.

De même, dans le cas où R^1 est un groupe SR^3 , R^3 représentant un groupe alkyle, certains composés de formule (VI) ou leurs sels de formule (VII) peuvent aussi être préparés selon la réaction précédente, mais en remplaçant les benzamides de formule (XV) par les thiobenzamides de formule :



20 Les thiobenzamides de formule (XVII) sont obtenus à l'aide de méthodes connues en soi (voir notamment, entre autres références : S. PATAI et J. ZABICKY, "The chemistry of amides", 1970, Interscience Publishers, JOHN WILEY & SONS).

25 Par exemple, ils peuvent être synthétisés par thionation des benzamides correspondants de formule (XV), à l'aide de réactifs de thionation comme P_4S_{10} ou



ou d'autres. La réaction s'effectue avantageusement entre +60 et +180°C dans un solvant, de préférence la pyridine ou un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, éventuellement

halogéné, tel que le toluène, le xylène, le chlorobenzène.

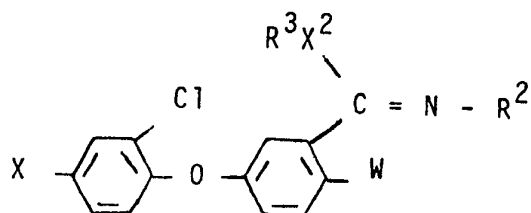
Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en oeuvre.

5 Toutes les structures des produits chimiques ont été vérifiées par spectrographie RMN (résonance magnétique nucléaire), IR (infrarouge), SM (spectrographie de masse) et microanalyse.

10 Les différentes techniques d'analyse utilisées ont montré que :
 - d'une part, les produits de formule (I), dans les conditions d'analyse, existent sous l'une ou l'autre des deux formes diastéréoisomères E ou Z, ou en mélange des deux en proportions, soit équivalentes, soit prépondérantes
 15 pour l'une ou l'autre des 2 formes diastéréoisomères ;
 - d'autre part, les produits, dans la formule desquels R^1 est un groupe NHR^5 (selon la formule (I)) existent, dans les conditions d'analyse, sous les deux formes tautomères en proportions, soit équivalentes, soit prépondérantes pour
 20 l'une ou l'autre des 2 formes tautomères.

Les exemples 1 à 49 illustrent la synthèse et les propriétés physiques de composés selon l'invention.

25 Les différents composés obtenus dans les divers exemples 1 à 38 et 41 à 47 (un composé a le numéro de l'exemple qui lui correspond) ont pour formule :



30

La signification des substituants X, W, X^2R^3 et R^2 pour les différents composés ainsi que le rendement de l'exemple et le point de fusion (ou certaines caractéristiques spectrales) sont rassemblés au tableau (I).

35

Les composés qui présentent un carbone asymétrique existent selon les deux formes énantiomères R ou S. Dans ce cas, la formule donnée ci-avant doit bien être comprise comme définissant l'une ou l'autre de ces deux formes, ou comme définissant le mélange des deux en proportions, soit équivalentes (racémate), soit prépondérantes pour l'une ou l'autre d'entre elles.

Dans le tableau (I) la mention IR indique que les chiffres présentés sont des bandes d'absorption infrarouge en cm^{-1} ; la mention RMN indique que les chiffres présentés sont des déplacement chimiques mesurés dans le chloroforme deutéré en présence de tétraméthylsilane comme référence.

L'exemple 50 illustre l'application en prélevée des produits selon l'invention (les termes prélevée et préémergence sont synonymes).

L'exemple 51 illustre l'application en postlevée de produits selon l'invention (les termes postlevée et postémergence sont synonymes).

Dans ces exemples d'application, les cultures et mauvaises herbes utilisées ont été celles indiquées au tableau (II) et les résultats des exemples 50 et 51 sont présentés dans le tableau (III).

Exemple 1

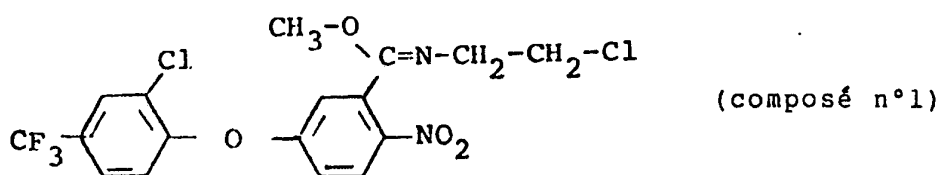
Cet exemple illustre la préparation du composé n° 1.

Dans 30 cm^3 de toluène, on met en suspension 2,3 g (0,0054 mole) de 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro-N-(2-chloroéthyl)benzamide et 1,4 g (0,0067 mole) de PCl_5 .

On porte à l'ébullition à reflux sous agitation et poursuit le chauffage jusqu'à la fin du dégagement gazeux d' HCl (1/2 h environ). Le toluène et POCl_3 sont éliminés par évaporation, laissant 2,5 g d'une huile résiduelle visqueuse brune que l'on dissout dans 20 cm^3 de méthanol.

On agite, puis on ajoute lentement, à température ambiante, une solution de 0,3 g (0,0055 mole) de méthylate de sodium

dans 10 cm³ de méthanol. On poursuit l'agitation 1 heure à température ambiante. On filtre le précité de NaCl et le méthanol est éliminé par évaporation. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur silice avec le dichlorométhane comme éluant. On obtient ainsi 1,4 g (rendement 59 %) d'une huile visqueuse jaune de 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro-N-(2-chloroéthyl)benzimidate de méthyle ayant pour formule :



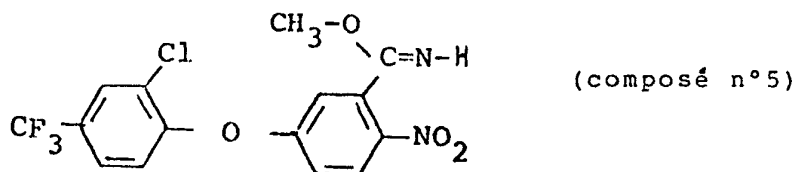
Exemples 2 à 4

On prépare les différents composés n° 2 à 4 selon des procédés analogues à celui de l'exemple 1.

Exemple 5

Cet exemple illustre la préparation du composé n° 5.

On prépare une solution contenant 100 g (0,68 mole) de tétrafluoroborate de triméthylloxonium et 2 litres de dichlorométhane. On agite puis on ajoute par portions, à température ambiante, 220 g (0,61 mole) de 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro benzamide. On poursuit l'agitation pendant 24 heures à température ambiante. La solution est ensuite lavée avec une solution aqueuse à 10 % (préalablement refroidie) de carbonate de sodium et séchée sur sulfate de sodium. Le chlorure de méthylène est éliminé par évaporation, laissant 217 g (rendement 95 %) d'un solide jaune de 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro benzimidate de méthyle fondant à 46°C et ayant pour formule :



Exemples 6 à 8

On prépare les différents composés n° 6 à 8 selon des procédés analogues à celui de l'exemple 5.

Exemples 9 à 14

On synthétise les différents composés de 9 à 14 selon le procédé général suivant :

On prépare une solution contenant 0,01 mole de composé n° 5, 1,4 cm³ de triéthylamine et 20 cm³ d'éther éthylique. On agite, refroidit à 0°C, et ajoute goutte à goutte une solution de 0,01 mole de chlorure d'acide (de formule R⁷COCl) dans 10 cm³ d'éther éthylique. On poursuit l'agitation pendant 4 heures à température ambiante. On filtre le précité de chlorhydrate de triéthylamine et lave à l'éther ce précité. Les filtrats sont réunis, lavés à l'eau, séchés sur sulfate de sodium et concentrés ; l'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur silice avec le mélange hexane/acétate d'éthyle comme éluant, en proportions volumiques respectives 80/20.

Exemples 16 à 18

On synthétise les différents composés n°16 à 18 selon le procédé général suivant :

On prépare une solution contenant 0,01 mole de composé n° 5 et 5 cm³ d'acétate d'éthyle, à laquelle on ajoute 0,3 g d'hydroxyde de magnésium et 5 cm³ d'eau. On agite vigoureusement, refroidit à 10°C, et coule goutte à goutte 0,011 mole de chloroformiate (de formule R⁸OCOCl). On poursuit l'agitation pendant 4 heures à température ambiante. L'excès d'hydroxyde de magnésium est détruit par addition d'une quantité stoechiométrique d'HCl N. La phase organique est alors séparée, lavée avec une solution

aqueuse à 10 % de bicarbonate de sodium, puis lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et concentrée. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur silice avec le mélange éluant utilisé à l'exemple 9.

5 Exemples 19 et 20

On prépare les différents composés n° 19 et 20 selon des procédés analogues à celui des exemples 9 à 14, en remplaçant le chlorure d'acide (de formule R^7COCl) par un chlorure de sulfamoyle (de formule $R^5R^4NSO_2Cl$).

10 Exemples 21 à 25

On synthétise les différents composés n° 21 à 25 selon le procédé général suivant :

On prépare une solution contenant 0,01 mole de composé n° 5 et 20 cm³ d'éther éthylique. On agite et
15 ajoute, à température ambiante, une solution de 0,011 mole d'isocyanate (de formule R^5NCO) dans 10 cm³ d'éther éthylique, ainsi que 0,1 cm³ de triéthylamine. On poursuit l'agitation pendant 120 heures à température ambiante. L'éther est éliminé par évaporation et le résidu
20 est recristallisé ou purifié par chromatographie sur silice avec le mélange éluant utilisé à l'exemple 9.

Exemples 26 à 38 :

On synthétise les différents composés n° 26 à 38 selon le procédé général suivant :

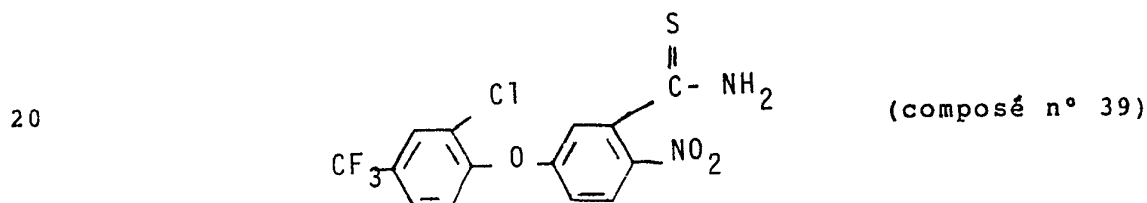
25 On prépare une solution contenant 5,5 g (0,055 mole) de phosgène et 120 cm³ de toluène. On agite, refroidit à -20°C, et ajoute goutte à goutte une solution de 0,11 mole de composé n° 5 dans 60 cm³ de toluène. On poursuit l'agitation tout en laissant remonter la température à +10°C. On filtre le précipité de chlorhydrate. Le
30 filtrat toluénique est agité et refroidi à -10°C. On ajoute goutte à goutte une solution de 0,11 mole d'amine (de formule R^5R^4NH) dans 20 cm³ de toluène. On poursuit l'agitation pendant 1 heure à température ambiante. On
35 filtre le précipité de chlorhydrate et lave au toluène ce précipité. Les filtrats sont réunis, lavés à l'eau, séchés

sur sulfate de sodium et concentrés. Le résidu est recristallisé ou purifié par chromatographie sur silice avec le mélange éluant utilisé à l'exemple 9.

Exemple 39 :

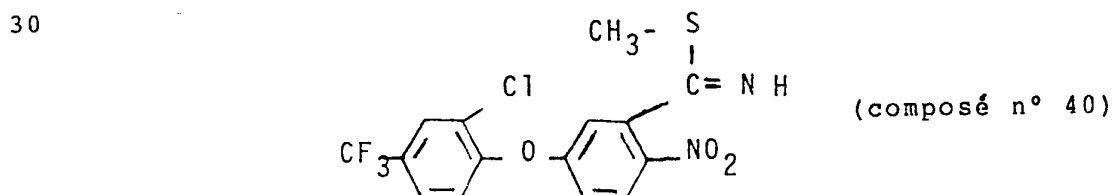
5 Cet exemple illustre la préparation du composé n° 39.

On prépare une suspension de 54,1 g (0,15 mole) de 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro benzamide et de 28 g (0,075 mole) de [2,4-bis(4-méthoxyphényl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane-2,4-disulfure] (réactif de LAWESSON) dans 250 cm³ de toluène. On chauffe à 100°C sous agitation et poursuit le chauffage pendant 1 heure à cette température. Le toluène est éliminé par évaporation et le résidu est purifié par chromatographie. On obtient
10 ainsi 36,4 g (rendement 65 %) d'un solide jaune de 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro thiobenzamide fondant à 152°C et ayant pour formule :



Exemple 40 :

25 On prépare le composé 40 à partir du composé n° 39 selon un procédé analogue à celui de l'exemple 5. On obtient ainsi un solide jaune (rendement 98 %) de 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro thiobenzimidate de méthyle fondant à 103°C et ayant pour formule :



Exemples 41 et 42 :

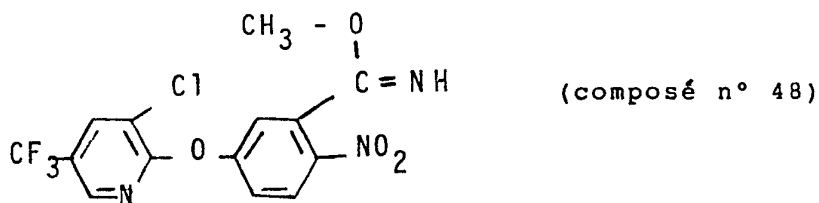
On prépare les composés n° 41 et 42 à partir du composé n° 40 selon des procédés analogues à celui des exemples n° 21 à 25.

5 Exemples 43 à 47 :

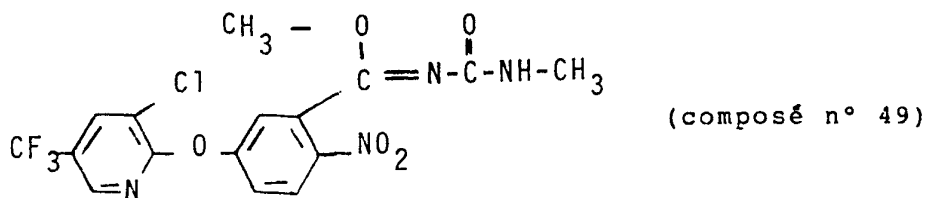
On prépare les composés n° 43 à 47 à partir du composé n° 40 selon des procédés analogues à celui des exemples 26 à 38.

Exemple 48 :

10 On prépare le composé n° 48 à partir du 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]-2-nitro benzamide selon un procédé analogue à celui de l'exemple 5. On obtient ainsi une huile visqueuse jaune (rendement 32 %) de 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]-2-nitro benzamidate de méthyle ayant pour formule :

Exemple 49 :

25 On prépare le composé n° 49 à partir du composé n° 48 et d'isocyanate de méthyle, selon un procédé analogue à celui des exemples 21 à 25. On obtient ainsi un solide blanc (rendement 96 %) de 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyle benzimidate de méthyle fondant à 134°C et ayant pour formule :



Les composés suivants peuvent être préparés selon des procédés analogues à ceux décrits ci-avant :

- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-chloro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- 5 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-bromo-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-cyano-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-(2',4'-dichlorophénoxy)-2-chloro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- 10 . 5-(2',4'-dichlorophénoxy)-2-bromo-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-(2',4'-dichlorophénoxy)-2-cyano-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- 15 . 5-[2',6'-dichloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-chloro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-bromo-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-iodo-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- 20 . 5-[2'-nitro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-cyano-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- 25 . 5-[bis-2',4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-[2',6'-dichloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-6'-fluoro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- 30 . 5-[2',3',6'-trichloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-nitro-6'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,
- 35 . 5-[2',3',5',6'-tétrafluoro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de méthyle,

- . 5-[2'-(trifluorométhyl)-4'-chlorophénoxy] -2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-(2'-méthyl-4'-chlorophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 5 . 5-(2'-nitro-4'-chlorophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-(2',4',6'-trichlorophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-(2',4'-dichloro-6'-fluorophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 10 . 5-(2',3',4'-trichlorophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-(2',4',5'-trichlorophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 15 . 5-(2',3',4',6'-tétrachlorophénoxy) -2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-(2'-chloro-4'-bromophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-(2',4'-dibromophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 20 . 5-(2',4',6'-tribromophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-(2'-chloro-4'-fluorophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 25 . 5-(2'-chloro-4'-méthylphénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle
- . 5-(2'-nitro-4'-méthylphénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle
- . 5-(2',3',6'-trichloro-4'-méthylphénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle
- 30 . 5-(2'-chloro-4'-éthylphénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-(2',6'-dichloro-4'-éthylphénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 35 . 5-(2',3',5',6'-tétrafluoro-4'-éthylphénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de méthyle,

- . 5-(3',5'-dichlorophénoxy)-2-nitro-N-méthylcarbamoyle benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthoxysulfonyl benzimidate de méthyle,
- 5 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-(méthoxycarbonyl méthyl)oxycarbonyl benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-(1-méthoxycarbonyl éthyl)oxycarbonyl benzimidate de
- 10 méthyle (énantiomère R),
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-(1-méthoxycarbonyl éthyl)oxycarbonyl benzimidate de méthyle (énantiomère S),
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-formyl benzimidate de méthyle,
- 15 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-cyano benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-diméthylamino benzimidate de méthyle,
- 20 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-chloro benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-(O,O-diméthylphosphono) benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-(O,O-diéthylphosphono) benzimidate de méthyle,
- 25 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-phosphono benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-thiocarbamoyle benzimidate de méthyle,
- 30 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-méthylthiocarbamoyle benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-éthylthiocarbamoyle benzimidate de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl) phénoxy]-2-nitro-N-diméthylthiocarbamoyle benzimidate de méthyle,
- 35

- . 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl) -2'-pyridyloxy]-2-ni-
tro-N-carbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl) -2'-pyridyloxy]-2-ni-
tro-N-éthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 5 . 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl) -2'-pyridyloxy]-2-ni-
tro-N-diméthylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-[5'-(trifluorométhyl) -2'-pyridyloxy]-2-nitro-N-carba-
moyl benzimide de méthyle,
- . 5-[5'-(trifluorométhyl) -2'-pyridyloxy]-2-nitro-N-mé-
thylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 10 . 5-[5'-(trifluorométhyl) -2'-pyridyloxy]-2-nitro-N-éthyl-
carbamoyl benzimide de méthyle,
- . 5-[5'-(trifluorométhyl) -2'-pyridyloxy]-2-nitro-N-dimé-
thylcarbamoyl benzimide de méthyle,
- 15 . 5-(2',4'-dichlorophénoxy)-2-nitro-N-diméthylcarbamoyl
benzimide de méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de n-propyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide d'isopropyle,
- 20 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de 2-chloroéthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de 2-méthoxyéthyle,
- 25 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de 2,2,2-trichloro-
éthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de 2,2,2-trifluo-
roéthyle,
- 30 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de
1(trifluorométhyl)-2,2,2-trifluoroéthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimide de benzyle,
- 35

- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de
méthoxycarbonylméthyle,
- 5 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate d'éthoxycarbonyl-
méthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de 1-méthoxycarbo-
nyléthyle (R,S),
- 10 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de 1-éthoxycarbonyl-
léthyle (R,S),
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate d'allyle
- 15 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl benzimidate de propargyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl thiobenzimidate de
méthoxycarbonyle,
- 20 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl thiobenzimidate d'éthoxycarbo-
nylméthyle,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl thiobenzimidate de
- 25 1-méthoxycarbonyléthyle (R,S),
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthylcarbamoyl thiobenzimidate de 1-éthoxycar-
bonyléthyle (R,S),
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy] -2-nitro-benza-
midine,
- 30 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N-méthyl benzamidine,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
-2-nitro-N,N-diméthyl benzamidine,
- 35 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy] -2-nitro
benzamidoxime,

- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
- 2-nitro-O-(méthoxycarbonyl méthyl) benzamidoxime,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
- 2-nitro-O-(1-méthoxycarbonyl éthyl) benzamidoxime (R,S),
- 5 . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
- 2-nitro-N-méthylcarbamoyle benzamidine ,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
- 2-nitro-N-méthylcarbamoyle-N'-méthyl benzamidine ,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
- 10 -2-nitro-N-méthylcarbamoyle-N',N'-diméthyl benzamidine ,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
- 2-nitro-N-méthylcarbamoyle-O-(méthoxycarbonylméthyl) benza-
- midoxime ,
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
- 15 -2-nitro-N-méthylcarbamoyle-O-(1-méthoxycarbonyléthyl) benzami-
- doxime (R,S),
- . 5-[2'-chloro-4'-(trifluorométhyl)phénoxy]
- 2-nitro-N-méthylcarbamoyle benzamidoxime,
- . 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]
- 20 -2-nitro-N-méthylcarbamoyle thiobenzimidate de méthyle
- . 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]
- 2-nitro-N-éthylcarbamoyle thiobenzimidate de méthyle
- . 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]
- 2-nitro-N-carbamoyle thiobenzimidate de méthyle
- 25 . 5-[3'-chloro-5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]
- 2-nitro-N-diméthylcarbamoyle thiobenzimidate de méthyle
- . 5-[5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]
- 2-nitro-N-méthylcarbamoyle thiobenzimidate de méthyle
- . 5-[5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]
- 30 -2-nitro-N-éthylcarbamoyle thiobenzimidate de méthyle
- . 5-[5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy]
- 2-nitro-N-carbamoyle thiobenzimidate de méthyle
- . 5-[5'-(trifluorométhyl)-2'-pyridyloxy] -2-nitro-N-dimé-
- thylcarbamoyle thiobenzimidate de méthyle

Exemple 50 :Application herbicide, en prélevée des espèces végétales -

5 Dans des pots de 9 x 9 x 9 cm remplis de terre agricole légère, on sème un nombre de graines déterminé en fonction de l'espèce végétale et de la grosseur de la graine.

10 Les pots sont traités par pulvérisation de bouillie en quantité correspondant à une dose volumique d'application de 500 l/ha et contenant la matière active à la concentration désirée.

15 Le traitement avec la bouillie est donc effectué sur des graines non recouvertes de terre (on utilise le terme de bouillie pour désigner, en général, les compositions diluées à l'eau, telles qu'on les applique sur les végétaux).

20 La bouillie utilisée pour le traitement est une suspension aqueuse de la matière active contenant 0,1 % en poids de Cémulsol NP 10 (agent tensio-actif constitué d'alkylphénol polyéthoxylé, notamment de nonylphénolpolyéthoxylé) et 0,04 % en poids de tween 20 (agent tensio-actif constitué d'un oléate de dérivé polyoxyéthylène du sorbitol).

25 Cette suspension a été obtenue en mélangeant et broyant les ingrédients dans un microniseur, de façon à obtenir une grosseur moyenne de particules inférieures à 40 microns.

30 Selon la concentration en matière active de la bouillie, la dose de matière active appliquée a été de 0,125 à 2 kg/ha.

Après traitement, on recouvre les graines d'une couche de terre d'environ 3 mm d'épaisseur.

35 Les pots sont alors placés dans des bacs destinés à recevoir l'eau d'arrosage, en subirrigation, et maintenus pendant 21 jours à température ambiante sous 70 % d'humidité relative.

Au bout de 21 jours, on compte le nombre de plantes vivantes dans les pots traités par la bouillie contenant la matière active à tester et le nombre de plantes vivantes dans un pot témoin traité selon les mêmes conditions, mais au moyen d'une bouillie ne contenant pas de matière active. On détermine ainsi le pourcentage de destruction des plantes traitées par rapport au témoin non traité. Un pourcentage de destruction égal à 100 % indique qu'il y a eu destruction complète de l'espèce végétale considérée et un pourcentage de 0 % indique que le nombre de plantes vivantes dans le pot traité est identique à celui dans le pot témoin. Les résultats obtenus dans cet exemple 50 sont présentés au tableau (III)

Exemple 51 :

Application herbicide, en postlevée des espèces végétales -

Dans des pots de 9 x 9 x 9 cm remplis de terre agricole légère, on sème un nombre de graines déterminé en fonction de l'espèce végétale et de la grosseur de la graine.

On recouvre ensuite les graines d'une couche de terre d'environ 3 mm d'épaisseur et on laisse germer la graine jusqu'à ce qu'elle donne naissance à une plantule au stade convenable. Le stade de traitement pour les graminées est le stade "deuxième feuille en formation". Le stade convenable pour le soja est le stade "première feuille trifoliée étalée". Le stade de traitement pour les autres dicotylédones, est le stade "cotylédons étalés, première feuille vraie en développement".

Les pots sont alors traités par pulvérisation de bouillie en quantité correspondant à une dose volumique d'application de 500 l/ha et contenant la matière active à la concentration désirée.

La bouillie a été préparée de la même manière qu'à l'exemple 50.

Selon la concentration en matière active de la bouillie, la dose de matière active appliquée a été de 0,125 à 2 kg/ha.

Les pots traités sont ensuite placés dans des bacs destinés à recevoir l'eau d'arrosage, en subirrigation, et maintenus pendant 21 jours à température ambiante sous 70 % d'humidité relative.

Au bout de 21 jours, on apprécie les résultats comme à l'exemple 50. Les résultats obtenus dans cet exemple 51 sont présentés au tableau (III).

Les essais réalisés montrent donc les propriétés remarquablement avantageuses des composés selon l'invention, pour des traitements en pré-levée et de post-levée des cultures, notamment du soja, des céréales. Dans le cas du soja, l'activité des composés est particulièrement intéressante lorsque cette culture est infestée de mauvaises herbes dicotylédones telles que l'Abutilon, le Xanthium et l'Ipomea.

Pour leur emploi pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ces composés font partie de compositions. Ces compositions, utilisables comme agents herbicides, contiennent comme matière active un composé selon l'invention tel que décrit précédemment en association avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels. Ces compositions font également partie de l'invention.

Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment insecticides, fongicides ou herbicides) ou à propriétés

régulatrices de la croissance des plantes. Plus généralement les composés utilisés dans l'invention peuvent être associés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

Les doses d'emploi des composés utilisés dans l'invention peuvent varier dans de larges limites, notamment selon la nature des adventices à éliminer et le degré d'infestation habituel des cultures pour ces adventices.

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % environ (en poids) d'une ou plusieurs matières actives selon l'invention, de 1 % à 95 % environ de un ou plusieurs supports solides ou liquides et éventuellement de 0,1 à 20% environ de un ou plusieurs agents tensioactifs.

Selon ce qui a déjà été dit les composés utilisés dans l'invention sont généralement associés à des supports et éventuellement des agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau ; alcools, notamment le butanol ; esters, notamment l'acétate de méthyl-glycol ; cétones, notamment la cyclohexanone et l'isophorone ; fractions de pétrole ; hydrocarbures aromatiques, notamment les xylènes, ou paraffiniques ; hydrocarbures chlorés aliphatiques, notamment le trichloroéthane, ou aromatiques, notamment les chlorobenzènes ; des solvants hydrosolubles tels que le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la

N-méthyl-pyrrolidone ; gaz liquéfiés, etc..).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Pour leur application, les composés de formule (I) se trouvent donc généralement sous forme de compositions ; ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en composé de formule (I) pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en composé de formule (I) dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les granulés

autodispersibles et les pâtes.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent également le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,01 à 20 % de matière active. En plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir, quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents tensioactifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants, des adhésifs.

A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les végétaux.

A titre d'exemple, voici la composition de quelques concentrés émulsionnables :

- matière active	250 g
- alkylphénol polyéthoxylé	30 g
- alkylarylsulfonate de calcium	50 g
- coupe de distillation du pétrole, distillant entre 160 et 185°C	670 g

Autre formule :

- matière active	350 g
- huile de ricin polyéthoxylée	60 g
- alkylarylsulfonate de sodium	40 g
- cyclohexanone	150 g
- xylène	400 g

Autre formule :

- matière active	400 g
- alkyl phénol polyéthoxylé	100 g
- éther méthylique de l'éthylène glycol	250 g
- coupe pétrolière aromatique distillant entre 160-185°C	250 g

Autre formule :

	- matière active	400 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
	- phosphate d'alkylphénol polyéthoxylé	65 g
5	- alkyl benzène sulfonate de sodium	35 g
	- cyclohexanone	300 g
	- coupe pétrolière aromatique distillant entre 160-185°C	150 g

Autre formule :

10	- matière active	400 g/l
	- dodécylbenzène sulfonate alcalin	24 g/l
	- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules d'oxyde d'éthylène	16 g/l
	- cyclohexanone	200 g/l
15	- solvant aromatique	q.s.p. 1 litre.

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

	- matière active	250 g
	- huile végétale époxydée	25 g
20	- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et d'éther de polyglycol et d'alcools gras	100 g
	- diméthylformamide	50 g
	- xylène	575 g

Les suspensions concentrées, qui sont applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas (broyage fin) et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu soluble ou non soluble :

certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

	- matière active	500 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
5	- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
	- polycarboxylate de sodium	20 g
	- éthylène glycol	50 g
	- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
	- polysaccharide	1,5 g
10	- eau	316,5 g

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quant c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc..

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables :

	- matière active	50 %
	- lignosulfonate de calcium (déflocculant)	5 %
	- isopropylnaphtalène sulfonate (agent mouillant anionique)	1 %
25	- silice antimottante	5 %
	- kaolin (charge)	39 %

Un autre exemple de poudre mouillable à 80 % est donné ci-après :

30	- matière active	80 %
	- alkylnaphtalène sulfonate de sodium	2 %
	- lignosulfonate de sodium	2 %
	- silice antimottante	3 %
	- kaolin	13 %

Un autre exemple de poudre mouillable est donné ci-après :

	- matière active	50 %
	- alkylnaphtalène sulfonate de sodium	2 %
5	- méthyl cellulose de faible viscosité	2 %
	- terre de diatomées	46 %

Un autre exemple de poudre mouillable est donné ci-après :

	- matière active	90 %
10	- dioctylsulfosuccinate de sodium	0,2 %
	- silice synthétique	9,8 %

Une autre composition de poudre à pulvériser à 40 % utilise les constituants suivants :

	- matière active	400 g
15	- lignosulfonate de sodium	50 g
	- dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	10 g
	- silice	540 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 25 % utilise les constituants suivants :

20	- matière active	250 g
	- isooctylphénoxy-polyoxyéthylène-éthanol	25 g
	- mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	17 g
	- aluminosilicate de sodium	543 g
25	- kieselguhr	165 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 10 % utilise les constituants suivants :

	- matière active	100 g
	- mélange de sels de sodium de sulfates d'acides gras saturés	30 g
30	- produit de condensation d'acide naphtalène sulfonique et de formaldéhyde	50 g
	- kaolin	820 g

Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les substances

additionnelles ou on imprègne la matière active fondue sur la charge poreuse et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et cette suspension est utilisable très avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles de végétaux.

Les granulés "autodispersibles" (en langue anglaise "dry flowable" ; il s'agit plus exactement de granulés facilement dispersibles dans l'eau) ont une composition sensiblement voisine de celle des poudres mouillables. Ils peuvent être préparés par granulation de formulations décrites pour les poudres mouillables, soit par voie humide (mise en contact de la matière active finement divisée avec la charge inerte et avec un peu d'eau, par exemple 1 à 20%, ou de solution aqueuse de dispersant ou de liant, puis séchage et tamisage), soit par voie sèche (compactage puis broyage et tamisage).

A titre d'exemple, voici une formulation de granulé autodispersible :

- matière active	800 g
- alkylnaphtalène sulfonate de sodium	20 g
- méthylène bis naphtalène sulfonate de sodium	80 g
- kaolin	100 g

A la place des poudres mouillables, on peut réaliser des pâtes. Les conditions et modalités de réalisation et d'utilisation de ces pâtes sont semblables à celles des poudres mouillables ou poudres à pulvériser.

Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général des compositions utilisables dans la présente invention. Les émulsions peuvent être du type

eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

Toutes ces dispersions ou émulsions aqueuses ou bouillies sont applicables aux cultures à désherber par tout moyen convenable, principalement par pulvérisation, à des doses qui sont généralement de l'ordre de 100 à 1 200 litres de bouillie à l'hectare.

Les granulés destinés à être disposés sur le sol sont habituellement préparés de manière qu'ils aient des dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et ils peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. De préférence, les granulés contiennent 1 à 25 % de matière active et 0 à 10 % d'additifs comme des stabilisants, des agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

Selon un exemple de composition de granulé, on utilise les constituants suivants :

- matière active	50 g
- propylène glycol	25 g
- huile de lin bouillie	50 g
- argile (granulométrie : 0,3 à 0,8 mm)	910 g

Comme indiqué plus haut, l'invention concerne également un procédé de désherbage de cultures, notamment les céréales telles que le blé, ainsi que le soja, selon lequel on applique sur les plantes et/ou sur le sol de la zone à désherber une quantité efficace, et non phytotoxique vis-à-vis de la culture considérée, d'au moins un des composés selon l'invention. Ceux-ci sont utilisés pratiquement sous forme des compositions herbicides selon l'invention qui ont été décrites ci-avant. Généralement, des quantités de matière active allant de 0,01 à 5 kg/ha, de préférence de 0,1 à 2 kg/ha, donnent de bons résultats, étant entendu que le choix de la quantité de matière active à utiliser est fonction de l'intensité du problème à résoudre, des conditions climatiques et de la culture considérée. Le traitement peut être effectué soit en prélevée des cultures et adventices, ou en présemis des

cultures avec incorporation dans le sol (cette incorporation est donc une opération complémentaire du procédé de traitement de l'invention), soit en postlevée. D'autres modes de mise en oeuvre du procédé de traitement selon l'invention peuvent encore être utilisés : ainsi on peut appliquer la matière active sur le sol, avec ou sans incorporation, avant repiquage d'une culture.

Le procédé de traitement de l'invention s'applique aussi bien dans le cas de cultures annuelles que dans le cas de cultures pérennes ; dans ce dernier cas, on préfère appliquer les matières actives de l'invention de manière localisée, par exemple entre les rangs des dites cultures.

TABLEAU (I)

Composé n°	X	W	X ² R ³	R ²	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Caractéristiques Spectrales IR ou RMN
1	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	59	Huile	1869, 1583, 1530, 1323, 1130, 1080 (IR)
2	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CH ₂ CH = CH ₂	29	Huile	3,73 - 3,86 (RMN)
3	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	SO ₂ F	26	53	
4	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	SO ₂ OC ₂ H ₅	45	70	
5	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	H	95	46	
6	Cl	NO ₂	OCH ₃	H	63	107	

TABLEAU (I) - Suite

Composé n°	X	W	X ² R ³	R ²	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Caractéristiques Spectrales IR ou RMN
7	CF ₃	Cl	OCH ₃	H	51	Huile	1650, 1575, 1323, 1125, 1080 (IR)
8	CF ₃	NO ₂	OC ₂ H ₅	H	90	Huile	1650, 1582, 1530, 1322, 1128, 1080 (IR)
9	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	COCH ₃	74	117	
10	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	COC ₂ H ₅	93	53	
11	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CO(CH ₂) ₂ CH ₃	69	Huile	1702, 1674, 1586, 1532, 1325, 1129, 1081 (IR)
12	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	COCH(CH ₃) ₂	49	Huile	1,04 - 2,50 - 3,92 (RMN)
13	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	COCH Cl ₂	59	Huile	1715, 1696, 1640, 1585, 1530, 1322, 1128, 1080 (IR)
14	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	COCCl ₃	82	Huile	1718, 1640, 1585, 1530, 1322, 1128, 1080 (IR)

TABLEAU (I) - suite

Composé n°	X	W	X ² R ³	R ²	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Caractéristiques Spectrales IR ou RMN
16	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	COOC ₂ H ₅	64	Huile	1730, 1670, 1586, 1531, 1323, 1134, 1081 (IR)
17	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCHCOOCH}_3 \end{array}$ (R,S)	50	Huile	1755, 1730, 1670, 1584, 1530, 1322, 1128, 1079 (IR)
18	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ (R,S)	60	Huile	1735 large, 1668, 1581, 1529, 1320, 1128, 1078, (IR)
19	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	SO ₂ NH ₂	66	118	
20	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	SO ₂ NHCH ₃	41	109	
21	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONHC ₂ H ₅	59	126	
22	CF ₃	NO ₂	OC ₂ H ₅	CO NH CH ₃	58	82	
23	CF ₃	NO ₂	OC ₂ H ₅	CO NH C ₂ H ₅	82	90	
24	Cl	NO ₂	OCH ₃	CO NH CH ₃	64	136	
25	Cl	NO ₂	OCH ₃	CONHC ₂ H ₅	33	87	

TABLEAU (I) - suite

Composé n°	X	W	X ² R ³	R ²	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Caractéristiques Spectrales IR ou RMN
26	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONH ₂	45	120	
27	Cl	NO ₂	OCH ₃	CONH ₂	78	149	
28	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONHCH ₃	55	116	
29	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONH(CH ₂) ₂ CH ₃	30	Huile	0,75 - 3,90 - 1,32 - 3,04 (RMN)
30	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONHCH(CH ₃) ₂	30	95	
31	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONH 	34	135	
32	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONHCH ₂ CH = CH ₂	44	94	
33	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONHCH ₂ C ≡ CH	48	70	
34	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CONH(CH ₂) ₃ CH ₃	40	78	
35	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CON(CH ₃) ₂	31	120	
36	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CON 	63	Huile	1675, 1653, 1587, 1535, 1325, 1130, 1083 (IR)

TABLEAU (I) - suite

Composé n°	X	W	X ² R ³	R ²	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Caractéristiques Spectrales IR ou RMN
37	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CON $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$	28	Huile	3,13 - 3,63 - 3,97 (RMN)
38	CF ₃	NO ₂	OCH ₃	CON(C ₂ H ₅) ₂	26	Huile	1669, 1645, 1582, 1529, 1323, 1127, 1080 (IR)
41	CF ₃	NO ₂	SCH ₃	CONHCH ₃	81	96	
42	CF ₃	NO ₂	SCH ₃	CONHC ₂ H ₅	80	82	
43	CF ₃	NO ₂	SCH ₃	CONH ₂	39	143	
44	CF ₃	NO ₂	SCH ₃	CONH CH ₂ CH = CH ₂	47	Huile	1675, 1620, 1582, 1529, 1325, 1130, 1081 (IR)
45	CF ₃	NO ₂	SCH ₃	CON(CH ₃) ₂	31	Huile	1658, 1618, 1580, 1528, 1322, 1127, 1079 (IR)
46	CF ₃	NO ₂	SCH ₃	CON $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	37	Huile	1657, 1620, 1582, 1528, 1325, 1129, 1081 (IR)
47	CF ₃	NO ₂	SCH ₃	CON $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$	27	Huile	1672, 1620, 1580, 1530, 1322, 1125, 1079 (IR)

TABLEAU (II)

	Nom Français	Nom Américain	Nom Latin	Abréviation
Culture	Blé	Wheat		BLE
	Soja	Soybean		SOJ
	Panisse	Barnyardgrass	Echinochloa crus-Galli	ECH
		Velvet Leaf	Abutilon Theophrasti	ABU
Mauvaises Herbes		Cocklebur	Xanthium Pennsylvanicum	XAN
	Moutarde sauvage	Wild mustard	Sinapis arvensis	SIN
	Liseron pourpre	Morningglory (annual)	Ipomea purpurea	IPO
	Ray-grass	Rye-grass	Lolium multi florum	LOL

TABLEAU (III)

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVÉE								POST-LEVÉE							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ	ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ
1	2	90	98	100	0	100	-	0	0	100	98	100	100	100	-	20	0
		40	30	80	0	80	-	0	0	98	20	100	80	98	-	20	0
		0,125	0	0	0	0	-	0	0	30	0	50	80	80	-	0	0
2	2	100	95	100	30	100	-	20	-	100	100	100	100	100	-	30	0
		0,5	30	60	95	0	100	-	-	100	20	100	100	100	-	0	0
		0,125	0	0	0	0	-	0	-	30	20	80	80	80	-	0	0
3	2	90	20	100	0	100	-	0	0	100	30	100	100	100	-	0	20
		0,5	0	0	20	0	50	-	0	100	20	80	80	80	-	0	0
		0,125	0	0	20	0	-	0	0	50	0	40	80	60	-	0	0
4	2	80	0	100	0	100	-	0	0	40	0	100	100	100	-	0	0
		0,5	0	30	0	50	-	0	0	0	0	80	100	100	-	0	0
		0,125	0	0	0	30	-	0	0	0	0	30	80	80	-	0	0

TABLEAU (III) - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVEE								POST-LEVEE							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ	ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ
5	2	100	-	100	95	100	0	0	0	100	100	100	100	100	100	40	100
		98	-	100	80	100	0	0	0	100	80	98	80	100	100	20	80
		0	0	30	0	30	0	0	0	20	20	90	80	50	50	0	80
6	2	0	0	100	0	80	0	0	0	60	20	50	80	40	0	0	0
		0	0	60	0	20	0	0	0	30	0	30	50	20	0	0	0
		0	0	20	0	0	0	0	0	20	0	20	30	20	0	0	0
7	2	100	90	100	100	100	0	70	0	100	100	100	100	100	50	50	50
		40	20	60	30	30	0	0	0	100	80	100	100	95	0	0	30
		20	0	20	0	20	0	0	0	98	20	98	80	30	0	0	0
8	2	100	100	100	70	100	0	50	50	100	100	100	100	100	100	20	30
		98	80	100	0	80	0	0	0	100	80	100	100	80	100	0	0
		20	0	50	0	0	0	0	0	90	20	100	100	30	20	0	0

TABLEAU (III) - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVEE								POST-LEVEE							
		ECH	IOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ	ECH	IOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ
9	2 0,5 0,125	98	80	100	0	90	0	0	0	100	20	100	90	100	100	0	30
		30	0	80	0	80	0	0	0	70	0	90	100	80	0	0	0
		0	0	0	0	30	0	0	0	20	0	80	100	20	0	0	0
10	2 0,5 0,125	100	80	100	100	100	0	0	0	100	30	100	100	100	50	20	30
		20	0	30	20	80	0	0	0	80	0	90	100	95	0	0	0
		0	0	20	0	80	0	0	0	30	0	80	100	60	0	0	0
11	2 0,5 0,125	95	50	100	90	90	100	0	30	100	30	100	50	100	100	20	30
		50	30	95	0	80	50	0	0	60	20	100	50	100	0	0	20
		0	0	90	0	80	0	0	0	20	0	20	80	30	0	0	0
12	2 0,5 0,125	100	80	100	50	100	70	0	0	100	95	100	100	95	100	20	20
		30	20	100	0	90	0	0	0	90	20	90	50	90	50	0	0
		0	0	30	0	80	0	0	0	0	0	60	50	20	0	0	0

TABLEAU (III) - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVÉE								POST-LEVÉE							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ	ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ
13	2	100	100	100	100	100	50	20	0	100	30	100	100	100	30	0	0
		100	90	100	30	100	30	0	0	100	20	100	100	100	0	0	0
		0,125	30	0	0	0	0	0	0	50	0	95	30	30	0	0	0
14	2	100	90	100	30	100	0	20	0	100	30	100	100	100	100	30	0
		0,5	100	40	100	0	100	0	0	100	20	100	90	100	50	0	0
		0,125	30	0	80	0	0	0	0	80	0	90	50	90	30	0	0
16	2	100	40	100	50	20	0	0	0	100	80	90	100	100	-	20	30
		0,5	30	30	80	0	20	0	0	80	30	90	100	100	-	20	0
		0,125	0	0	0	0	0	0	0	20	0	80	90	70	-	0	0
17	2	100	70	100	100	100	80	0	80	98	30	100	100	100	100	0	50
		0,5	100	40	100	100	98	0	50	80	10	100	100	100	100	0	40
		0,125	60	10	100	100	0	0	0	50	0	95	100	98	100	0	0

TABLEAU (III). - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVÉE								POST-LEVÉE							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ	ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ
18	2	98	80	100	100	100	80	30	80	100	40	100	100	98	100	0	20
		80	40	100	60	100	0	0	0	98	10	100	100	100	80	0	0
		0,125	60	0	100	20	100	0	20	50	0	90	100	100	70	0	0
19	2	100	100	100	100	100	80	80	70	100	100	100	100	100	100	50	50
		0,5	90	98	100	100	50	50	30	100	90	80	100	100	80	0	30
		0,125	60	60	100	50	100	0	0	50	20	60	100	100	30	0	0
20	2	95	100	100	0	100	0	0	0	20	40	98	100	100	20	10	0
		0,5	30	60	100	0	95	0	0	0	0	80	90	90	0	0	0
		0,125	0	0	95	0	40	0	0	0	0	0	40	20	0	0	0
21	2	100	100	100	100	100	85	85	100	80	70	90	80	100	100	0	20
		0,5	100	100	90	100	60	60	100	60	40	80	80	100	80	0	20
		0,125	80	80	100	50	0	0	0	20	20	60	0	80	20	0	0

TABLEAU (III) - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVEE										POST-LEVEE							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ	ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ		
22	2	100	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100		50	100	
		100	100	100	30	100	30	100	0	100	100	100	100	100	100		20	100	
		0,5	100	100	0	95	0	20	0	90	95	100	100	98	50		20	70	
		0,125	98	100	100	0	0	0	0	90	95	100	100	98	50		20	70	
23	2	100	100	100	90	100	0	100	0	100	100	100	100	98	100		20	0	
		100	100	100	30	30	0	30	0	95	100	98	100	30	0		0	0	
		0,5	100	100	0	0	0	0	0	90	50	80	100	20	0		0	0	
		0,125	90	90	0	0	0	0	0	90	50	80	100	20	0		0	0	
24	2	100	100	100	50	100	0	80	30	98	98	100	80	30	0		0	30	
		100	100	100	50	100	0	30	30	60	20	50	80	30	0		0	0	
		0,5	100	100	0	100	0	0	0	20	0	30	100	20	0		0	0	
		0,125	95	90	100	0	0	0	0	20	0	30	100	20	0		0	0	
25	2	100	100	100	80	100	0	80	100	100	100	100	100	100	0		20	30	
		100	100	100	50	100	0	30	30	100	90	90	80	60	0		0	0	
		0,5	100	100	0	100	0	30	30	100	90	90	80	60	0		0	0	
		0,125	100	98	100	30	0	0	0	80	20	80	30	30	0		0	0	

TABLEAU (III) - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVEE								POST-LEVEE							
		ECH	IOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOU	ECH	IOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOU
26	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	100
		100	100	100	80	100	50	80	100	100	100	100	100	100	100	80	0
		0,125	100	100	100	0	100	0	50	0	90	70	100	100	100	20	0
		100	100	100	100	100	0	90	100	98	70	90	100	60	80	0	50
27	2	100	100	100	100	100	0	90	100	98	70	90	100	60	80	0	50
		0,5	90	98	100	0	100	0	30	50	30	30	90	100	30	0	30
		0,125	80	50	100	0	100	0	30	0	0	90	100	20	0	0	0
		100	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	90	50
28	2	100	100	100	100	100	0	98	100	100	100	100	100	100	100	80	30
		0,5	100	100	100	100	0	98	100	100	100	100	100	100	100	80	30
		0,125	100	100	100	80	100	90	70	80	90	100	100	50	50	20	0
		100	100	100	100	100	0	50	50	100	100	100	50	100	30	20	20
29	2	90	100	100	50	100	0	50	50	100	100	100	50	100	30	20	20
		0,5	80	90	100	20	100	0	20	30	95	95	100	50	30	10	20
		0,125	50	40	95	0	50	0	0	20	40	30	20	10	0	10	20
		100	100	100	100	100	0	98	100	100	100	100	100	100	100	80	30

TABLEAU (III) - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVEE								POST-LEVEE							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOU	ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOU
30	2	100	100	100	0	98	0	50	0	100	60	100	50	100	0	0	0
		80	80	100	0	50	0	30	0	80	20	30	50	95	0	0	0
		0,125	30	20	90	0	30	0	0	30	0	0	50	30	0	0	0
31	2	100	100	100	80	100	0	20	0	100	60	100	80	100	30	0	30
		0,5	100	98	100	0	98	0	0	40	20	100	80	98	0	0	0
		0,125	100	80	100	0	90	0	0	30	0	40	30	30	0	0	0
32	2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	30	30
		0,5	100	100	100	80	100	50	70	100	90	100	100	100	50	20	0
		0,125	100	100	100	0	50	0	20	80	30	100	100	90	50	20	0
33	2	100	100	100	90	100	50	50	30	100	100	100	100	100	100	20	0
		0,5	95	98	100	30	100	0	0	70	40	100	70	98	80	20	0
		0,125	50	30	100	0	90	0	0	30	20	100	50	98	0	0	0

TABLEAU (III) - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVEE								POST-LEVEE							
		ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ	ECH	LOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOJ
34	2	100	98	100	100	100	0	20	0	80	40	100	100	70	50	0	30
		90	80	90	0	98	0	0	0	30	30	70	80	30	0	0	0
		0,5															
		0,125	80	70	90	0	98	0	0	20	0	60	80	30	0	0	0
35	2	100	100	100	80	100	0	100	100	100	100	100	100	100	0		30
		0,5	100	100	100	80	100	0	80	50	100	100	80	98	0	20	0
		0,125	100	100	100	30	100	0	30	0	80	40	30	60	0	0	0
37	2	100	100	100	100	100	0	80	100	100	95	100	100	100	100	20	50
		0,5	100	100	100	50	100	0	30	0	100	80	100	100	100	0	0
		0,125	95	80	100	0	98	0	0	70	20	90	90	90	50	0	0
38	2	100	100	100	80	98	0	80	0	100	70	100	80	100	100	20	50
		0,5	100	80	100	0	50	0	0	40	20	90	30	50	50	0	0
		0,125	40	30	98	0	0	0	0	20	0	30	30	20	30	0	0

TABLEAU (III) - suite

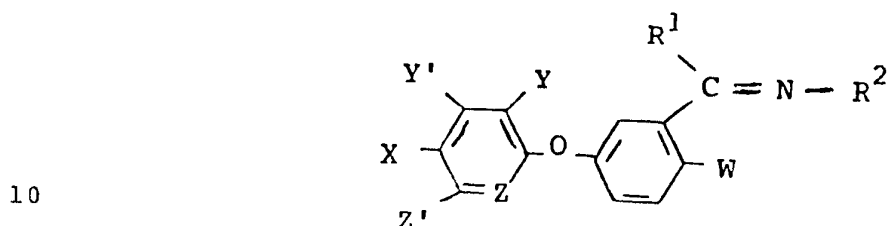
Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVÉE								POST-LEVÉE							
		ECH	IOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SQJ	ECH	IOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SQJ
41	2 0,5 0,125	100	100	100	100	100	100	50	0	100	90	100	100	100	80	0	0
		98	95	100	20	95	0	40	0	50	40	100	100	100	70	0	0
		50	30	100	0	95	0	0	0	20	20	80	100	80	0	0	0
		100	100	100	100	100	0	30	0	100	100	100	100	100	100	20	0
42	2 0,5 0,125	100	100	100	50	100	0	0	0	98	100	100	100	100	70	0	0
		90	95	100	0	95	0	0	0	95	80	100	100	95	50	0	0
		100	100	100	80	100	30	0	0	50	20	100	80	90	100	0	0
		95	60	100	0	100	0	0	0	20	0	95	100	40	50	0	0
43	2 0,5 0,125	100	100	100	80	100	30	0	0	0	0	20	50	20	0	0	0
		95	60	100	0	100	0	0	0	20	0	95	100	40	50	0	0
		60	20	80	0	98	0	0	0	0	0	20	50	20	0	0	0
		100	100	100	0	80	80	0	0	100	50	100	100	100	100	0	30
44	2 0,5 0,125	100	70	100	0	80	80	0	0	80	50	80	100	80	0	0	0
		70	0	100	0	30	80	0	0	50	80	100	100	80	0	0	0
		20	0	30	0	0	0	0	0	20	20	30	80	30	0	0	0
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

TABLEAU (III) - suite

Composés n°	Doses en kg/ha	PRE-LEVÉE								POST-LEVÉE							
		ECH	IOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOU	ECH	IOL	ABU	IPO	SIN	XAN	BLE	SOU
45	2	100	100	100	90	100	50	50	0	100	70	100	100	100	100	20	70
	0,5	100	80	100	20	70	0	0	0	80	20	100	80	90	0	0	0
	0,125	70	30	100	0	50	0	0	0	20	0	100	80	80	0	0	0
46	2	90	98	100	0	50	0	0	0	90	80	100	100	100	100	30	30
	0,5	50	0	80	0	30	0	0	0	80	30	100	100	98	100	20	0
	0,125	30	0	0	0	0	0	0	0	30	0	98	80	90	70	0	0
47	2	95	90	100	50	98	0	0	0	98	50	100	100	100	50	20	50
	0,5	95	20	98	0	50	0	0	0	50	20	100	80	90	0	0	0
	0,125	20	0	80	0	0	0	0	0	20	20	100	80	60	0	0	0
49	2	100	100	100	100	100	80	100	0	100	100	100	100	30	30	80	0
	0,5	100	100	100	0	100	0	90	0	100	100	80	0	30	0	30	0
	0,125	100	100	100	0	100	0	0	0	80	30	20	0	20	0	0	0

REVENDICATIONS

5 1) Produits caractérisés en ce qu'ils ont pour formule :



dans laquelle :

- Z représente l'atome d'azote ou un groupe $-\text{C}(\text{X}')=$,
 - W, Y, Y', X, Z', X' représentent l'atome d'hydrogène
 15 ou un atome d'halogène ou un groupe NO_2 ou CN ou un
 groupe polyhaloalkyle tel que CF_3 ou un groupe alkyle ou
 alkoxy,

- R^1 représente un atome d'halogène ou un groupe
 X^2R^3 ou NR^4R^5 ,

20

- R^2 représente l'atome d'hydrogène, ou un atome
 d'halogène, ou un groupe alkyle substitué, ou un groupe
 allyle ou propargyle, ou un groupe CN, ou un groupe
 NR^4R^5 , ou un groupe $\text{C}(\text{X}^2)\text{R}^7$, ou un groupe
 25 $\text{C}(\text{X}^2)\text{X}^3\text{R}^8$ ou $\text{C}(\text{X}^2)\text{NR}^4\text{R}^5$, ou un groupe SO_2F ou

SO_2OR^8 ou $\text{SO}_2\text{NR}^4\text{R}^5$, ou un groupe $\text{P}(\text{X}^2)\text{R}^9\text{R}^{10}$,

- R^3 représente un groupe alkyle, éventuellement
 substitué, ou un groupe allyle ou propargyle,

30

- R^4 représente l'atome d'hydrogène ou un groupe
 alkyle ou cycloalkyle ou phényle, ce groupe étant
 éventuellement substitué, ou un groupe allyle ou
 propargyle, ou un groupe alkylcarbonyle ou alkylsulfonyl,

- R^5 a l'une des significations données pour R^4 ou
 35 représente un cation ou un groupe OR^6 , R^6 étant l'atome
 d'hydrogène, ou un cation, ou un groupe alkyle éventuel-

lement substitué,

- X^2 et X^3 représentent l'atome d'oxygène ou de soufre,

- R^7 représente l'atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle ou cycloalkyle ou phényle, ce groupe étant éventuellement substitué, ou un groupe alcényle ou alcynyle,

- R^8 représente un cation ou a l'une des significations données pour R^7 ,

- R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle éventuellement substitué, ou un groupe hydroxyle ou OM, M représentant un cation, ou ont l'une des significations données pour R^1 , pourvu que

a) R^2 ne soit pas COOCH_3 lorsque R^1 est OCH_3 et que W est NO_2 , Y' et Z' sont H et que X est CF_3 , Y est Cl et Z est $-\text{CH}=$; et

b) pourvu que R^2 ne soit pas H quand X est NO_2 .

2) Produits selon la revendication 1, caractérisés en ce que

- W représente l'atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, notamment Cl, Br, F ou un groupe NO_2 ou CN ;

- Y représente l'atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, notamment Cl, Br, F ou un groupe NO_2 ou CN ou CF_3 ou CH_3 ;

- Y', Z', X' représentent l'atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, notamment Cl, Br, F ;

- X représente un atome d'halogène, notamment Cl, Br, F ou un groupe NO_2 ou CF_3 ou CH_3 ou C_2H_5 ;

- R^1 représente un atome d'halogène, de préférence le chlore, ou un groupe X^2R^3 ou NR^4R^5 ;

- R^2 représente :

. l'atome d'hydrogène, ou

. un atome d'halogène, notamment Cl, F, ou

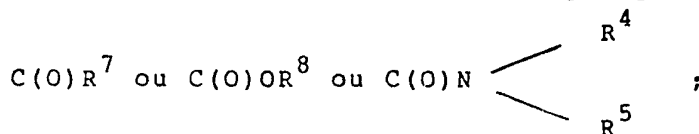
. un groupe alkyle substitué par :

+ un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou par

- + un ou plusieurs groupes alkoxye ou alkylthio ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, ou par
- 5 + un ou plusieurs groupes NO_2 ou CN, ou par
- + un groupe phényle, lui-même éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou
- + un groupe carboxyle ou l'un de ses dérivés de type sel, ester ou amide, notamment un
- 10 groupe COOR^8 , ou
- . un groupe allyle ou propargyle, ou
 - . un groupe CN, ou
 - . un groupe NR^4R^5 , ou
 - . un groupe $\text{C}(\text{X}^2)\text{R}^7$, ou
- 15 . un groupe $\text{C}(\text{X}^2)\text{X}^3\text{R}^8$, ou
- . un groupe $\text{C}(\text{X}^2)\text{NR}^4\text{R}^5$, ou
 - . un groupe SO_2F , ou
 - . un groupe SO_2OR^8 , ou
 - . un groupe $\text{SO}_2\text{NR}^4\text{R}^5$, ou
- 20 . un groupe $\text{P}(\text{X}^2)\text{R}^9\text{R}^{10}$;
- R^3 représente :
- . un groupe alkyle, éventuellement substitué par:
 - + un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou par
- 25 + un ou plusieurs groupes alkoxye ou alkylthio ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, ou par
- + un ou plusieurs groupes NO_2 ou CN, ou par
 - + un groupe phényle, lui-même éventuellement
- 30 substitué, notamment par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou par
- + un groupe carboxyle ou l'un de ses dérivés de type sel, ester ou amide, notamment un
- groupe COOR^8 , ou par
- 35 + un groupe alkylcarbonyle, notamment acétyle, ou

- . un groupe allyle ou propargyle
- R^4 représente :
 - . l'atome d'hydrogène, ou
 - . un groupe alkyle ou cycloalkyle éventuellement substitués par :
 - + un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou par
 - + un ou plusieurs groupes alkoxy ou alkylthio, ou
 - . un groupe phényle, lui-même éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou
 - . un groupe allyle ou propargyle, ou
 - . un groupe alkylcarbonyle ou alkylsulfonyl, notamment acétyle ou méthylsulfonyl ;
- R^5 a l'une des significations données pour R^4 , ou représente un cation de métal alcalin ou ammonium, ou un groupe OR^6 , R^6 étant :
 - + l'atome d'hydrogène, ou
 - + un cation de métal alcalin ou ammonium, ou
 - + un groupe alkyle, éventuellement substitué par un groupe carboxyle ou l'un de ses dérivés de type sel, ester, ou amide, notamment un groupe $COOR^8$;
- R^4 et R^5 peuvent éventuellement constituer ensemble un radical unique divalent alkylène,
- R^7 représente :
 - . l'atome d'hydrogène, ou
 - . un groupe alkyle ou cycloalkyle, éventuellement substitués par :
 - + un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou par
 - + un ou plusieurs groupes alkoxy ou alkylthio ayant le plus souvent de 1 à 4 atomes de carbone, ou par

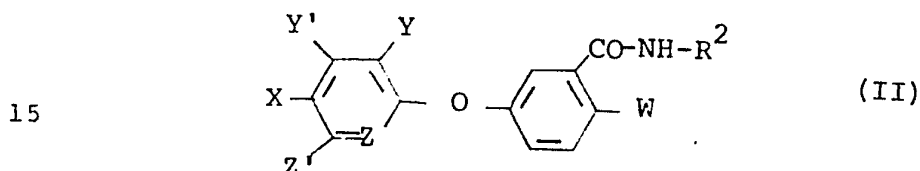
- + un groupe phényle, lui-même éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou par
- + un groupe carboxyle ou l'un de ses dérivés de type sel, ester ou amide, notamment un groupe COOR^8 , ou
- . un groupe phényle, lui-même éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou groupes nitro, ou radicaux alkyle ou
- . un groupe alcényle ou alcynyle, notamment un radical vinyle, éthyne, allyle, propargyle ;
- R^8 représente un cation métallique ou ammonium ou a l'une des significations données pour R^7 ;
- R^9 et R^{10} , identiques ou différents, ont l'une des significations données pour R^1 , ou représentent :
- . l'atome d'hydrogène, ou
- . un groupe alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment Cl, Br, F, ou
- . un groupe hydroxyle ou OM, M représentant un cation métallique ou ammonium.
- 3) Produits selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisés en ce que, dans la formule (I), Z est N ou $-\text{C}(\text{X}')=$, W est NO_2 ou Cl, Y est Cl, Y' et Z' sont H, X est Cl ou CF_3 , X' est Cl ou F ou de préférence H.
- 4) Produits selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que R^1 est un groupe alkoxyle, ou thioalkoxyle.
- 5) Produits selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que R^2 est l'atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle substitué, ou un groupe allyle, ou un groupe



que R^3 et R^8 sont un radical alkyle ; que R^4 , R^5 et R^6 sont l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ; que R^7 est un radical alkyle ou alcényle ; et que R^9 et R^{10} sont un groupe alkyle ou alkoxy.

5 6) Produits selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce qu'ils sont sous une forme tautomère ou une forme diastéréoisomère

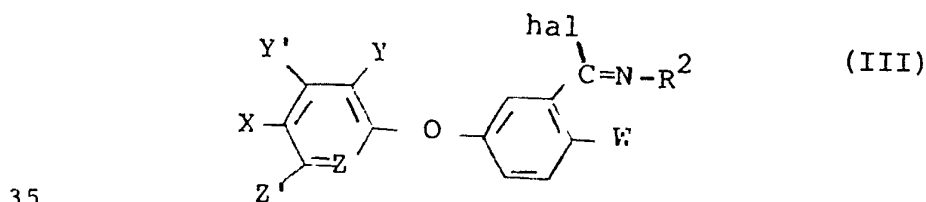
7) Procédé de préparation de produits selon l'une des revendications 1 à 6 dans la formule (I) desquels R^1 est
10 un atome d'halogène, caractérisé en ce que l'on fait réagir entre -30 et 150°C et en milieu solvant un agent d'halogénéation sur un composé de formule :



dans laquelle les divers substituants ont l'une des significations indiquées dans les revendications 1 à 6,
20 R^2 étant cependant autre qu'un atome d'hydrogène ou d'halogène.

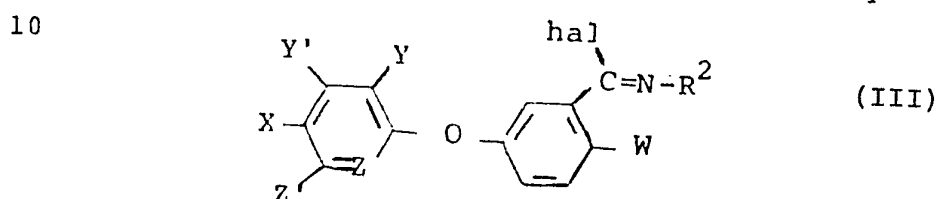
8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent d'halogénéation est choisi dans le groupe constitué par PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , SOCl_2 , COCl_2 , SO_2Cl_2 ,
25 $(\text{COCl})_2$.

9) Procédé de préparation de produits selon l'une des revendications 1 à 6 dans la formule (I) desquels R^1 a une autre signification que l'atome d'halogène, caractérisé en ce que l'on fait réagir entre 0 et 150°C et en milieu
30 solvant un halogénure d'imidoyle de formule :



dans laquelle les divers substituants ont la même signification que dans la formule (I) des revendications 1 à 6 et hal représente un atome d'halogène, de préférence le chlore, avec un composé de formule R^1H , R^1 ayant la même signification que dans la formule (I) sauf halogène.

10) Procédé de préparation de produits selon l'une des revendications 1 à 6 dans la formule (I) desquels R^1 est un groupe OR^3 ou SR^3 ou NR^4R^5 , caractérisé en ce que l'on fait réagir un halogénure d'imidoyle de formule :



15 dans laquelle les divers substituants ont la même signification que dans la formule (I) et hal est un atome d'halogène avec un composé de formule R^3OM^1 , ou R^3SM^1 ou $R^4R^5NM^1$, M^1 étant un atome d'hydrogène ou un atome de métal alcalin.

20 11) Procédé selon la revendication 10), caractérisé en ce que R^2 est OR^3 et que la réaction s'effectue entre 10 et $150^\circ C$ dans un composé de formule R^3OH comme solvant, M^1 étant un atome de sodium ou de potassium.

12) Compositions herbicides, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un produit selon l'une des revendications 1 à 6, cette matière active étant en association avec au moins un support inerte, usuel, acceptable en agriculture.

13) Compositions selon la revendication 12), caractérisées en ce qu'elles contiennent 0,5 à 95 % de matière active.

14) Compositions selon la revendication 13), caractérisées en ce qu'elles contiennent 1 à 95 % de support et 0,1 à 20 % d'agent tensioactif.

15) Procédé pour le désherbage sélectif des cultures, caractérisé en ce qu'on applique une dose efficace d'une matière active selon l'une des revendications 1 à 6.

16) Procédé selon la revendication 15), caractérisé en ce qu'on applique une composition selon l'une des revendications 12) à 14), la matière active étant appliquée à raison de 0,01 à 5 kg/ha, de préférence de 0,1 à 2 kg/ha.

- 5 17) Procédé selon l'une des revendications 14) à 16), caractérisé en ce que la culture est le soja ou une céréale notamment le maïs, le tournesol, le cotonnier ou le haricot.