



NO 905.091

CLASSIF. INTERNAT.: A01N - C07D

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

MIS EN LECTURE LE: 12 Janvier 1987

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention

Vu la Convention d' Union pour la Protection de la Propriété Industrielle

Vu le procès-verbal dressé le 11 Juillet 1986 A 14h 00

à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA
11-2 Fujimi 1-chome Chiyoda-ku, Tokyo(JAPON)

REPR. PAR Bureaux Vander Haeghen à 1060 Bruxelles
un brevet d'invention pour DERIVES DU PYRAZOLE ET LEUR EMPLOI COMME HERBICIDES.

qu'il(elle)(s) déclare(nt) avoir fait l'objet d'une
(des) demande(s) de brevet déposée(s)
en/au(x) JAPON le 06 Aout 1985, no JPA17179385

ARTICLE 2.- Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 12 Janvier 1987

PAR DELEGATION SPECIALE

Le Directeur

L. WUYTS

905091

NKK-89-7
B. 76 553 DS - 14281

Description jointe à une demande de

BREVET BELGE

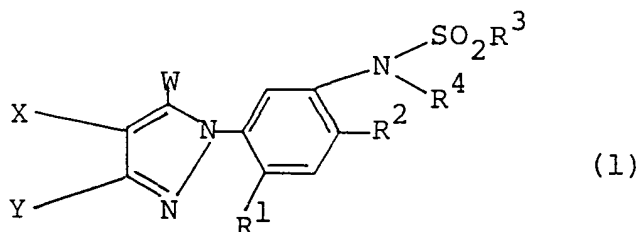
déposée par la société dite: NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

ayant pour objet: Dérivés du pyrazole et leur emploi comme
herbicides

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée au Japon le 6 août
1985 sous le n° 171793/85

La présente invention concerne des composés qui répondent à la formule de structure générale suivante :



10 dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou le radical méthyle, R^2 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle inférieur, R^3 représente un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des halogènes ou des radicaux

15 méthylsulfonyle, benzyle ou phényle, pouvant être substitués par des halogènes ou des radicaux nitro, R^4 représente un atome d'hydrogène; des radicaux alkyle inférieur qui peuvent être substitués par des radicaux carboxyle ou alcoxy inférieur carbonyle, alcényle inférieur, alcynyle inférieur, méthylsulfonyle ou benzyle,

20 pouvant être substitués par des halogènes,

X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_2 ,

Y représente un radical alkyle en C_1-C_2 ,

5 X peut représenter le radical $-(CH_2)_3-$ ou $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y,

W représente un atome d'halogène,

l'invention concerne également un procédé de production des composés en question, des compositions herbicides qui contiennent au moins un composé tel que décrit ci-dessus
10 et un procédé pour détruire ou tuer des mauvaises herbes, caractérisé en ce que l'on applique au moins un composé tel que défini ci-dessus aux herbes ou à l'endroit ou biotope où elles vivent.

On a découvert que certains composés appartenant aux
15 dérivés du pyrazole possédaient une activité herbicide (se référer aux composés décrits dans la demande de brevet japonais mise à la disposition du public N° 52-91861 (1977)).

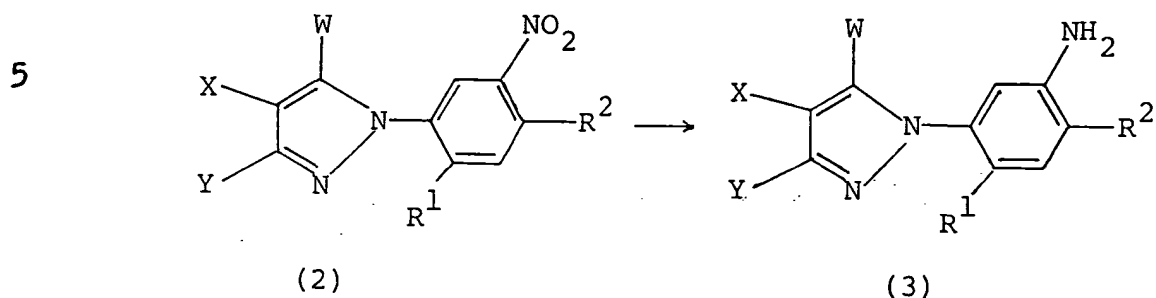
Ces dérivés connus du pyrazole n'ont cependant ja-
20 mais été efficaces en faibles doses sur les herbes nuisibles dans les champs de riz et les régions montagneuses des hautes terres et il était par conséquent souhaitable de pouvoir disposer de composés améliorés.

Le résultat des recherches et études effectuées par
25 la demanderesse concernant les divers dérivés du pyrazole, ont permis de découvrir que les composés représentés par la formule (1) susmentionnée exerçaient une activité herbicide extrêmement puissante et pouvaient également s'
utiliser comme herbicides pratiques en raison de leur fai-
30 ble phytotoxicité vis-à-vis des plantes de culture.

Les nouveaux dérivés du pyrazole représentés par la formule (1) suivant la présente invention peuvent être produits, par exemple, par la mise en oeuvre du procédé qui suit :

35 En réduisant un pyrazole N-substitué représenté par

la formule (2) :



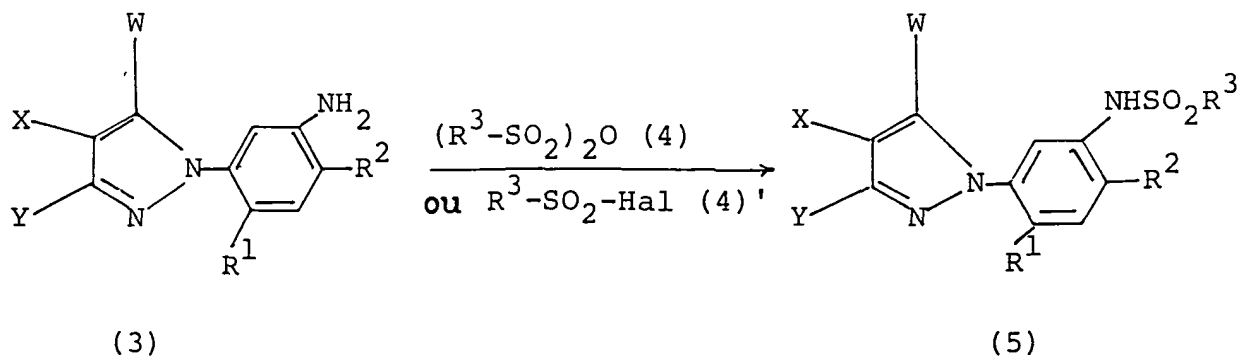
(dans laquelle R^1 , R^2 , W, X et Y ont respectivement les significations qui leur ont été attribuées au cours de la définition de la formule (1)), par exemple par le procédé usuel de réduction du groupe nitro en groupe amino du noyau aromatique à l'aide de sulfure de sodium, de poudre de fer, ou par réduction catalytique, on peut obtenir un composé de la formule (3) dans laquelle R^1 , R^2 , W, X et Y possèdent respectivement les significations qui leur ont été attribuées à propos de la définition de la formule (2)). Les composés susmentionnés représentés par la formule (3) peuvent être obtenus, par exemple, avec de la poudre de fer, en présence d'une quantité catalytique d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, en solution aqueuse alcoolique, de préférence à une température de 50 à 90°C, pendant une période qui varie de 1 à 3 heures.

15

20

25

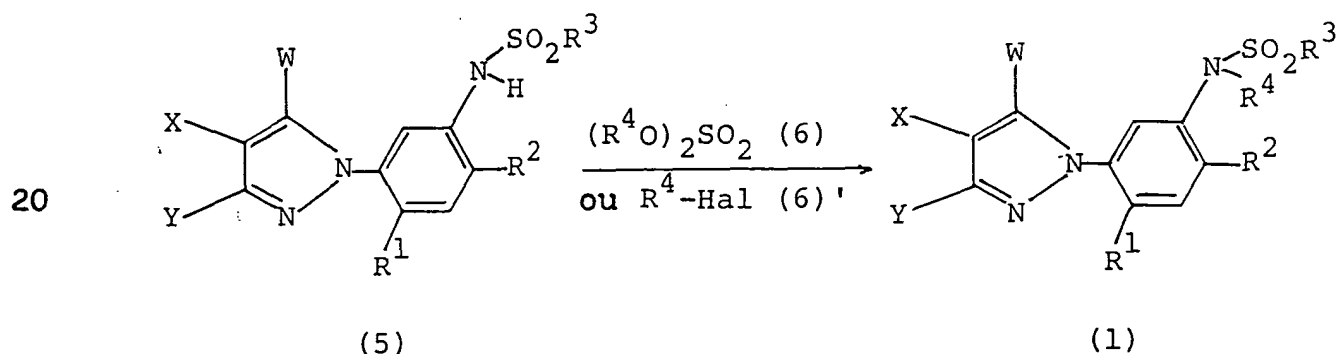
En faisant réagir un pyrazole N-substitué représenté par la formule (3) :



(dans laquelle R^1 , R^2 , W , X et Y possèdent les significations respectives qui leur ont été attribuées à propos de la définition de la formule (2)), avec un anhydride sulfonique ou un halogénure de sulfonyle, représentés
 5 respectivement par les formules (4) ou (4)' (dans lesquelles R^3 possède les significations qui lui ont été attribuées à propos de la définition de la formule (1) et Hal représente un atome d'halogène), de préférence à une température de 0 à 50°C, éventuellement dans un solvant inerte si cela se révèle nécessaire, en présence d'un catalyseur basique approprié, on peut obtenir un dérivé du pyrazole représenté par la formule (1).

En faisant réagir un pyrazole N-substitué représenté par la formule susmentionnée (5) :

15

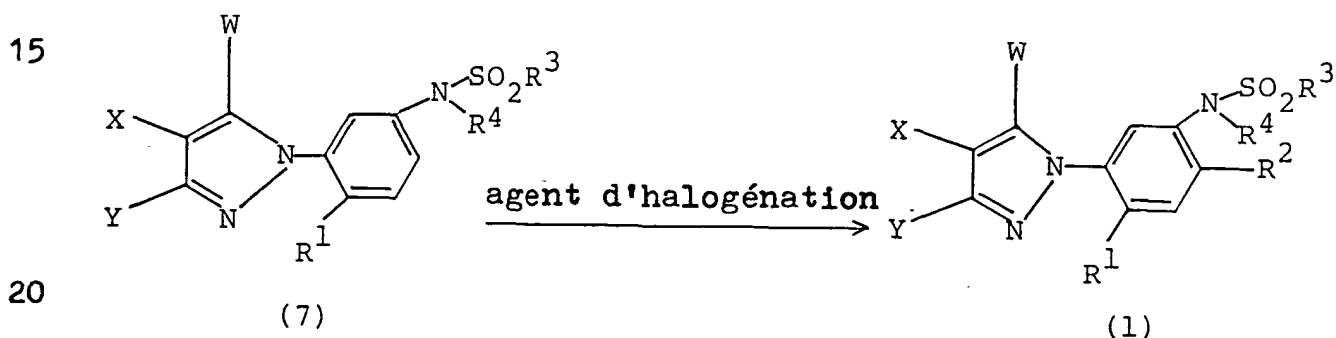


25

formules dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 , W , X et Y possèdent respectivement les significations qui leur ont été attribuées à propos de la définition de la formule (1)) avec un sulfate de dialkyle ou un halogénure d'alkyle représentés respectivement par des formules (6) ou (6)' (dans lesquelles R^4 représente un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des radicaux carboxyle ou carboxylate d'alkyle inférieur; alcényle inférieur; alcynyle inférieur; méthylsulfonyle ou benzyle pouvant être substitués
 30 par des halogènes et Hal représente un atome d'halogène),
 35

de préférence à une température de 20 à 100°C, si cela se révèle nécessaire, en présence d'un catalyseur basique approprié, éventuellement dans un solvant inerte, ou en alternative, sous catalyse par un sel d'ammonium quaternaire, de préférence à une température de 20 à 100°C, avec une base appropriée dans un solvant hydro-inactif, on obtient un dérivé du pyrazole représenté par la formule (1) dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , W, X et Y possèdent les significations respectives qui leur ont été attribuées plus haut.

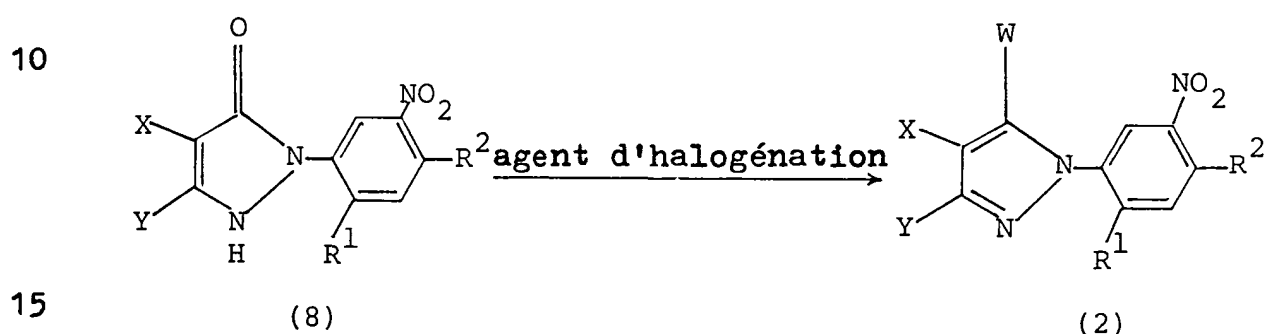
En faisant réagir un composé représenté par la formule (7) :



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , W, X et Y possèdent respectivement les significations qui leur ont été attribuées plus haut, sur un agent d'halogénéation, de préférence à une température de 0 à 80°C, pendant 1 à 5 heures avec addition facultative d'un solvant inerte, tel que le chloroforme, le chlorure de méthylène, l'acide acétique et le N,N-diméthylformamide, on peut obtenir un dérivé du pyrazole représenté par la formule (1) (dans laquelle R^1 , R^3 , R^4 , W, X et Y possèdent les significations respectives qui leur ont été attribuées plus haut et R^2 représente un atome d'halogène). A titre d'agent d'halogénéation, on peut utiliser un réactif ordinaire, de préférence le N-bromosuccinimide, le N-chlorosuccinimide et le

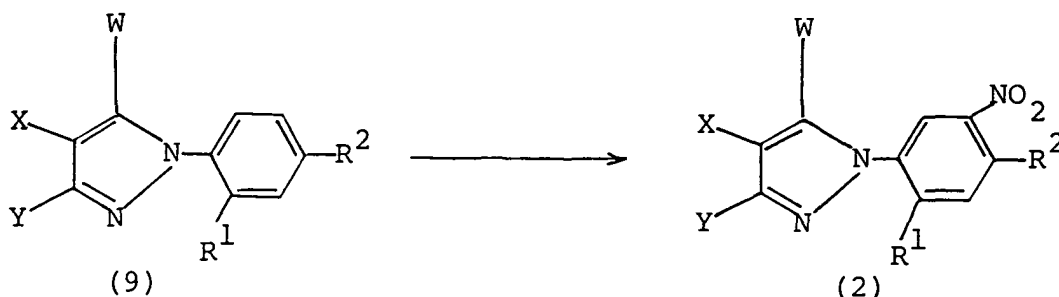
chlorure de sulfuryle.

On obtient un composé représenté par la formule (2) (dans laquelle R^1 , R^2 , W, X et Y possèdent les significations respectives qui leur ont été attribuées plus haut), utilisé à titre de matière de départ, en faisant réagir une pyrazolone N-substituée représentée par la formule (8) :



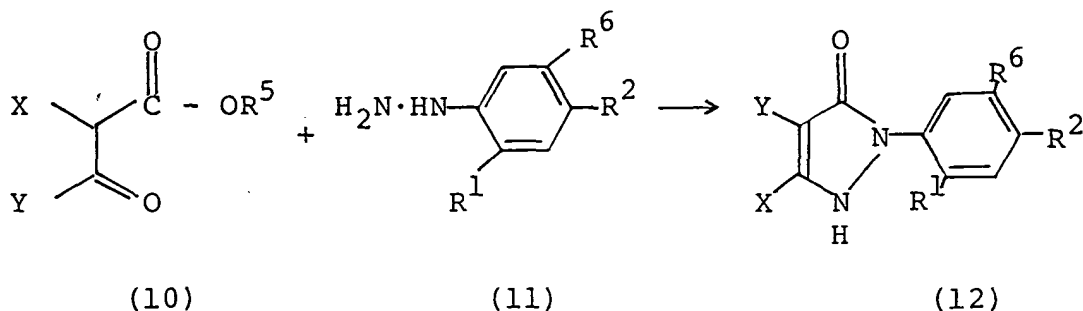
dans laquelle R^1 , R^2 , X et Y possèdent les significations respectives qui leur ont été attribuées plus haut, sur un agent d'halogénéation, éventuellement avec addition facultative d'un solvant inerte, tel que le chloroforme, le chlorure de méthylène ou le toluène, de préférence à une température de 60 à 180°C, pendant 1 à 15 heures, sous chauffage. On peut accélérer la réaction susmentionnée par l'addition d'une base, telle que le diméthylformamide, la pyridine ou une N,N-dialkylaniline. A titre d'agent d'halogénéation, on peut utiliser un halogénure ordinaire du phosphore, de préférence l'oxy-chlorure ou -bromure de phosphore.

En faisant réagir un pyrazole N-substitué représenté par la formule (9) :



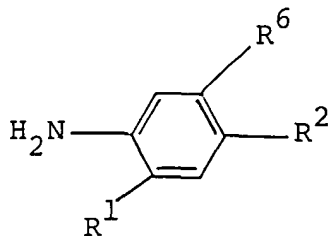
dans laquelle R^1 , R^2 , W, X et Y possèdent les significations respectives qui leur ont été attribuées à propos de la définition de la formule (1), sur un agent de nitration, tel que l'acide nitrique concentré et de l'acide nitrique fumant, de préférence à une température de -20 à -30°C dans de l'acide sulfurique, on obtient un composé représenté par la formule (2) (dans laquelle W, X, Y, R^1 et R^2 possèdent les significations respectives qui leur ont été attribuées plus haut.

On obtient un composé représenté par la formule (12) utilisé à titre de matière de départ dans la synthèse susmentionnée en déshydratant un composé représenté par la formule (10) (dans laquelle R^5 représente un radical alkyle inférieur) et une phénylhydrazine substituée représentée par la formule (11) (dans laquelle R^6 représente un atome d'hydrogène ou un radical nitro), dans un solvant inerte approprié, par exemple, un hydrocarbure aliphatique, tel que le chlorure de méthylène, ou un hydrocarbure aromatique, tel que le toluène, un alcool ou des éthers, de préférence à $60-150^\circ\text{C}$, pendant 30 minutes à 30 heures, au reflux.



Si cela se révèle nécessaire, la réaction susmen-
tionnée peut s'achever dans des conditions modérées, par
exemple, à une température qui varie de 5°C à la tempéra-
ture de reflux, par l'addition d'une base appropriée, par
5 exemple la triéthylamine, l'hydroxyde de sodium et des
alcooolates.

On peut obtenir une phénylhydrazine substituée re-
présentée par la formule (11) par la diazotation d'une ani-
line substituée représentée par la formule suivante (13)
10 (dans laquelle R¹ et R² possèdent les significations
respectives qui leur ont été attribuées plus haut) avec
du nitrite de sodium et la réduction du sel de diazonium
ainsi obtenu avec un agent réducteur comme le chlorure
stanneux ou le sulfite hydrogéné de sodium.



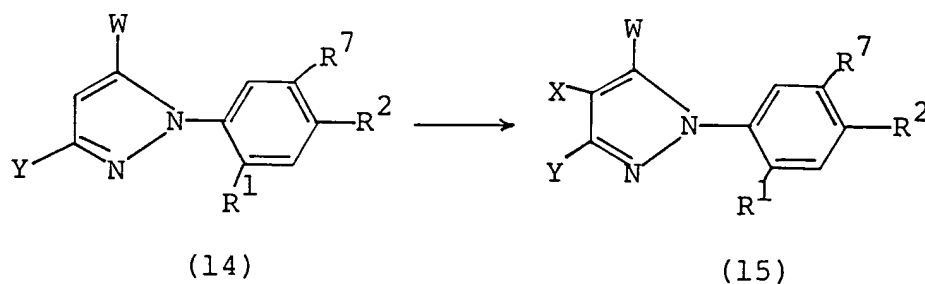
(13)

On peut obtenir un composé représenté par la formule
(15) (dans laquelle X représente un atome d'halogène et Y,
25 W, R¹, R² et R⁷ possèdent les significations respectives
qui leur ont été attribuées plus haut et R⁷ représente

un atome d'hydrogène, le radical nitro ou

$-N \begin{array}{l} \diagup SO_2R^8 \\ \diagdown R^9 \end{array}$, R^8 et R^9 représentent des radicaux alkyle

inférieurs) par l'halogénéation d'un composé représenté par la formule (14) (dans laquelle Y, W, R^1 , R^2 et R^7 possèdent les significations respectives qui leur ont été attribuées plus haut), dans de l'acide acétique ou un solvant inerte, comme le chloroforme, etc, de préférence à une température qui varie de 0 à 30°C, en utilisant un agent d'halogénéation, tel que le chlore ou le brome.



A titre de catalyseur basique suivant la présente invention, on peut mentionner la triéthylamine, la tributylamine, la pyridine, la N-méthylmorpholine, la N,N-diéthylaniline, la N,N-diméthylaniline, les carbonates de potassium et de sodium.

Conformément à la présente invention, on peut citer, à titre de solvant inerte, des hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène et le xylène et leurs dérivés halogénés, tels que le chlorobenzène, des hydrocarbures aliphatiques, tels que le n-hexane, le n-heptane et l'éther de pétrole, des hydrocarbures cyclo-aliphatiques, tels que le cyclohexane, des hydrocarbures aliphatiques halogénés, tels que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le tétrachloréthylène, un éther, tel que l'éther éthylique, le tétrahydrofuranne et le dioxanne, un

ester, tel que l'acétate d'éthyle, un amide, tel que le diméthylformamide et l'eau.

Suivant la présente invention, on peut mentionner, à titre d'atome d'halogène, les atomes de chlore, de brome ou de fluor et, à titre de radicaux alkyle inférieur, les groupes méthyle, éthyle, n- et iso-propyle. De même, à titre de radical phényle halogéno- ou nitro-substitué, on peut citer les radicaux p-nitrophényle, m-nitrophényle, p-chlorophényle, m-chlorophényle et 2-chloro-4-nitrophényle et, à titre de radicaux alkyle inférieur substitués par des radicaux carboxyle ou carboxylate d'alkyle inférieur, on peut citer les groupes $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, etc.

A titre de radical alcényle inférieur, on peut citer les radicaux $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ et

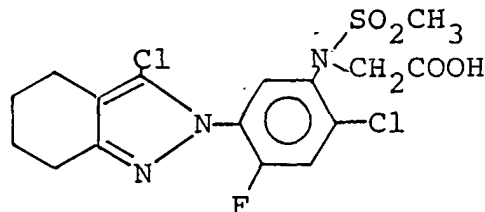
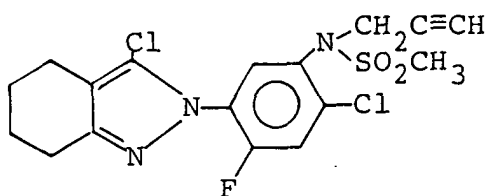
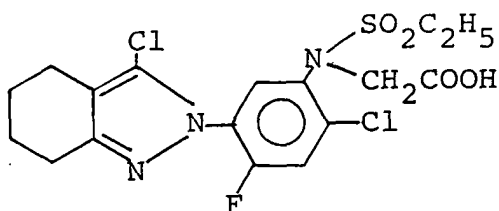
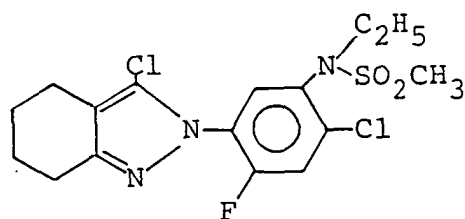
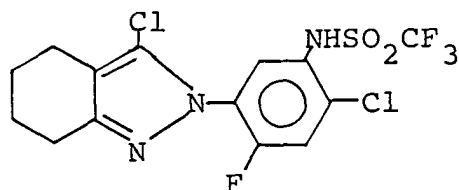
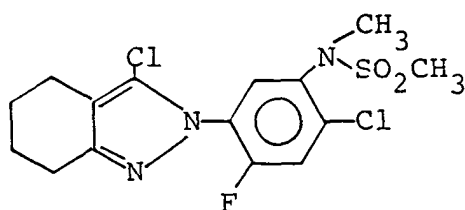
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ et à titre de radical alcynyle inférieur, on peut citer le groupe $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_3$.

Parmi les composés conformes à la présente invention, ceux que l'on préfère sont représentés par les groupes suivants (A) et (B) :

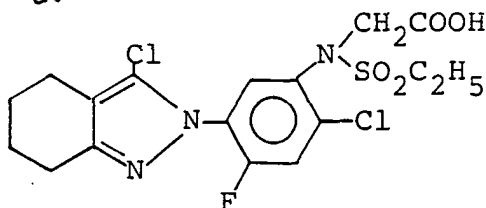
(A) : Les composés de la formule (1) dans laquelle R^1 représente un atome de fluor ou de chlore, R^2 représente un atome de chlore ou le radical méthyle, R^3 représente un radical alkyle inférieur, R^4 représente le radical méthyle, éthyle, carboxyméthyle ou méthoxycarbonylméthyle, X représente un atome de chlore, Y représente un radical méthyle ou X forme un radical $-(\text{CH}_2)_4-$ ensemble avec Y et W représente un atome de chlore.

(B) Les composés suivant la revendication 1 dans lesquels R^1 représente un atome de fluor, de chlore ou le radical méthyle, R^2 représente un atome de chlore, de brome ou le radical méthyle, R^3 représente le radical $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, R^4 représente un atome d'hydrogène, X représente le radical méthyle, ou bien X forme le radical $-(\text{CH}_2)_4-$ ensemble avec Y et les composés préférés sont ceux représentés par les

- 5 substances dans lesquelles R^1 représente un atome de fluor, R^2 représente un atome de chlore, R^3 représente le radical méthyle ou éthyle, R^4 représente le radical méthyle, carboxyméthyle ou méthoxycarbonylméthyle, X représente un atome de chlore, Y représente le radical méthyle, ou bien X forme le radical $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y, W représente un atome de chlore et, en outre, les composés les plus avantageux répondent aux formules qui suivent.



et .



Lorsque l'on utilise le composé suivant la présente invention pour la confection d'une composition herbicide, aux fins de promouvoir ou de stabiliser son effet, on peut l'utiliser sous la forme d'une composition telle qu'

5 une poussière, des granules, des microgranules, un concentré émulsionnable, une poudre mouillable, un concentré de suspension susceptible de s'écouler, par mélange à des adjuvants suivant un procédé classique bien connu des spécialistes de la fabrication de produits agrochimiques.

10 On peut utiliser les diverses compositions par application directe, ou après les avoir diluées jusqu'à la concentration souhaitable avec de l'eau.

A titre d'adjuvants, on peut citer des véhicules (diluants) et d'autres additifs, par exemple des exten-

15 deurs, des émulsifs, des agents mouillants, des agents dispersants, des agents fixants et des agents de désintégration.

On peut notamment mentionner, à titre de véhicule liquide, des hydrocarbures aromatiques, tels que le toluène, le xylène et le méthylnaphtalène, des hydrocarbures

20 aliphatiques, tels que le cyclohexane, la ligroïne et le kérosène, des alcools, tels que le méthanol, le butanol et le glycol, des cétones, comme l'acétone, des amides tels que le diméthylformamide, des sulfoxydes, tels que

25 le sulfoxyde de diméthyle, des huiles animales et végétales, des acides gras et leurs esters. A titre de véhicules solides, on peut citer l'argile, le kaolin, le talc, la terre à diatomées, la silice, le carbonate de calcium, la montmorillonite, la bentonite, le feldspath, le quartz,

30 l'alumine et la sciure de bois.

A titre d'émulsifs ou d'agents dispersants, on utilise habituellement un agent tensio-actif ou surfactif, par exemple un agent surfactif anionique, tel qu'un alkyl-

35 supérieur sulfate de sodium, le chlorure de stéaryl-triméthylammonium, un éther polyoxyéthylène alkylphénylique

et la laurylbétaïne, un surfactif cationique, un surfac-
tif non ionique et un surfactif amphotère ou amphionique.
A titre d'extendeur on peut utiliser, par exemple, l'
éther polyoxyéthylène nonylphénylique et l'éther polyoxy-
éthylène laurylique et, à titre d'agent mouillant, on
peut mentionner, par exemple un dialkylsulfosuccinate et
l'éther polyoxyéthylène nonylphénylique. A titre d'agent
fixant, on peut citer la carboxyméthylcellulose et l'al-
cool polyvinylique et, à titre d'agent de désintégration,
on peut mentionner le ligroïne-sulfonate de sodium et le
sel de calcium de la carboxyméthylcellulose.

On peut utiliser n'importe laquelle des compositions
herbicides susmentionnées, non seulement seule, mais aus-
si en combinaison à des fongicides, des insecticides, des
acaricides, des nématocides, des régulateurs de la crois-
sance des plantes ou des agents améliorant ou amendant la
terre ou le sol. En outre, on peut utiliser les composi-
tions herbicides conformes à la présente invention après
leur mélange à de quelconques engrais et autres herbici-
des.

La teneur en composé actif de la composition herbi-
cide suivant la présente invention dépend du type et de la
forme de la composition, du procédé d'application et d'
autres conditions et la teneur du composé suivant l'in-
vention fluctue de 0,1 à 95 % en poids, de préférence de
0,5 à 50 % en poids.

Lorsque l'on procède à la destruction des mauvaises
herbes, la proportion d'application de la composition her-
bicide dépend du composé mis en oeuvre dans cette composi-
tion herbicide et des champs auxquels on doit appliquer
la composition herbicide, étant cependant entendu qu'en
général, on applique 20 g d'un composé suivant la présente
invention par are (1 are = 100 m²) du champ en question.

Les composés suivant la présente invention font preu-
ve d'une excellente activité herbicide en faible concen-

tration vis-à-vis des sagittaires, des scirpes et des mizugayatsuri dans les champs de riz avec une faible phytotoxicité vis-à-vis du riz et ils font également preuve d'une excellente activité en faible concentration vis-à-vis du digitaria, du vulpin, de l'amarante sauvage et du chénopode, alliée à une faible toxicité vis-à-vis des plantes de culture, comme le maïs, le soja et le coton dans les terres montagneuses ou les hautes terres.

La présente invention sera à présent davantage illustrée à l'aide des exemples qui suivent.

Exemple de synthèse 1

1-(3-Trifluorométhylsulfonylamino-4-chlorophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (composé N° 3)

Dans 20 ml de chlorure de méthylène, on a dissous 1,5 g (0,0053 mole) de 1-(3-amino-4-chlorophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (référence N° 6) et on a ajouté 1,7 g (0,0060 mole) d'anhydride trifluorométhanesulfonique à la solution à une température de -5°C à 0°C et on a ensuite ajouté 0,6 g (0,0059 mole) de triéthylamine. Après avoir agité la solution pendant 2 heures à la même température, on a versé la solution complète dans de l'eau et on a extrait la couche au dichlorométhane avec une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium. On a acidifié les extraits avec de l'acide chlorhydrique et on les a extraits à l'acétate d'éthyle. En lavant la couche à l'acétate d'éthyle avec de l'eau, en la séchant et en la concentrant, on a obtenu 1,1 g de cristaux jaunes (rendement 50 %), point de fusion : 180 à 184°C.

Analyse élémentaire $C_{14}H_{12}Cl_2F_3N_3O_2S$ (414,25)

Calculé	C : 40,59	H : 2,93	N : 10,15
Trouvé	C : 40,15	H : 2,90	N : 10,18.

Exemple de synthèse 2

1-(2-Fluoro-4-chloro-5-trifluorométhanesulfonylamino-phényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (composé N° 7)

- 5 On a dissous du 3,5 g (0,012 mole) de 1-(2-fluoro-4-chloro-5-aminophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole dans 20 ml de chlorure de méthylène et après avoir refroidi la solution à la glace, on a ajouté 1,7 ml (0,12 mole) de triéthylamine à la solution et on y a ensuite
- 10 ajouté 2,1 ml (0,12 mole) d'anhydride trifluorométhane sulfonique, l'addition se faisant goutte à goutte. Après agitation pendant une heure, on a versé le mélange réactionnel dans de l'eau et on l'a extrait par de l'acétate d'éthyle. Après lavage avec de l'eau et concentration,
- 15 on a séparé l'extrait et on l'a purifié dans une colonne de gel de silice et on a obtenu 3,9 g du produit souhaité sous la forme d'un cristal jaune (rendement 75 %), possédant un point de fusion de 199 à 202°C.

Analyse élémentaire $C_{14}H_{11}Cl_2F_2N_3O_2S_1$

20	Calculé	C : 38,90	H 2,57	N : 9,72
	Trouvé	C : 38,95	H 2,65	N : 9,76.

Exemple de synthèse 3

1-(4-Chloro-2-fluoro-5-méthanesulfonylamino-phényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (composé N° 16)

- 25 On a mélangé 2 g de 1-(5-amino-4-chloro-2-fluorophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole à 5 ml de pyridine et, après refroidissement jusqu'à 0°C, on y a ajouté, goutte à goutte, 0,86 g de chlorure de méthane sulfonyle, sous agitation.

- 30 Après une agitation de 2 heures, on a versé le mélange réactionnel dans de l'eau, on l'a extrait à l'acétate d'éthyle et on l'a lavé à l'aide d'acide chlorhydrique dilué. Après un autre lavage avec une solution aqueuse di-

luée de bicarbonate de sodium et de l'eau glacée, on a séché l'extrait sur du sulfate de sodium anhydre et on l'a recristallisé de manière à obtenir 2,0 g de cristaux blancs possédant un point de fusion de 175 à 176°C (rendement 80 %).

Analyse élémentaire : $C_{14}H_{14}Cl_2F_1N_3O_2S_1$

Calculé : C : 44,46 H : 3,73 N : 11,11

Trouvé : C : 44,51 H : 3,69 N : 11,30.

Exemple de synthèse 4

10 1-[4-Chloro-2-fluoro-5-(N-méthyl-N-méthanesulfonyl)-aminophényl]-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (composé N° 14)

On a dissous 1,6 g de 1-(4-chloro-2-fluoro-5-méthanesulfonylaminophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (composé N° 16) dans 40 ml d'acétonitrile, on a ajouté 0,6 g de sulfate de triméthyle et 0,64 g de carbonate de potassium et on a agité le tout pendant 3 heures au reflux. Après refroidissement, on a versé le mélange réactionnel dans de l'eau, on l'a extrait par de l'acétate d'éthyle et on l'a lavé avec de l'eau jusqu'à neutralité. On a ensuite procédé à une concentration, à un isolement et à une purification par chromatographie sur une colonne de gel de silice pour obtenir 1,3 g de cristaux blancs possédant un point de fusion de 78 à 80°C (rendement de 85,5 %).

25 Analyse élémentaire : $C_{15}H_{16}Cl_2F_1N_3O_2S_1$

Calculé : C 45,93 H : 4,11 N : 10,71

Trouvé : C 46,04 H : 4,06 N : 10,82.

Exemple de synthèse 5

30 1-[4-Chloro-2-fluoro-5(N-éthylsulfonyl-N-méthoxycarbonylméthyl)aminophényl]-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (composé N° 35)

On a dissous 3,8 g de 1-(4-chloro-2-fluoro-5-éthanésulfonylaminophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (composé N° 19) dans 50 ml d'acétonitrile et on y a ajouté 1,8 g d' α -bromoacétate de méthyle et 1,7 g de carbonate de potassium. Après agitation au reflux pendant 3 heures, refroidissement et introduction dans de l'eau, on a soumis le mélange réactionnel à une extraction par de l'acétate d'éthyle, puis on l'a lavé à l'eau jusqu'à neutralité et, après concentration, on l'a isolé et purifié par chromatographie sur une colonne de gel de silice de manière à obtenir 3,2 g de cristaux blancs possédant un point de fusion de 134,5 à 135,5°C (rendement de 71 %).

Analyse élémentaire : $C_{18}H_{20}Cl_2F_1N_3O_4S_1$

Calculé : C : 46,56 H : 4,34 N : 9,05
 Trouvé : C 46,72 H : 4,45 N : 9,10.

Exemple de synthèse 6

1-[4-Chloro-2-fluoro-5-(N-propargyl-N-méthanesulfonyl)-aminophényl]-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (composé N° 29)

On a dissous 1,9 g de 1-(4-chloro-2-fluoro-5-méthanésulfonylaminophényl)-3,4-tétraméthylène dans 50 ml d'acétonitrile. On y ajouté 1,3 g de bromure de propargyle et 1,5 g de carbonate de potassium et, après une agitation de 4 heures au reflux, on a refroidi le mélange réactionnel, on l'a versé dans de l'eau et on l'a extrait par de l'acétate d'éthyle. On a lavé l'extrait à l'eau jusqu'à neutralité, on l'a concentré et la séparation et la purification ultérieure par chromatographie sur une colonne de gel de silice ont permis d'obtenir 1,7 g de cristaux blancs fondant à 136-137°C (rendement 81 %).

Analyse élémentaire $C_{17}H_{16}Cl_2F_1N_3O_2S_1$

Calculé : C : 49,05 H : 3,87 N : 10,09

Trouvé : C 48,96 H 3,74 N : 10,18.

Exemple de synthèse 7

1-[4-Chloro-2-fluoro-5-(N,N-diméthanesulfonyl)amino-
phényl]-3-méthyl-4,5-dichloropyrazole (composé N° 24)

- 5 On a dissous 2,0 g de 1-(5-amino-4-chloro-2-fluoro-
phényl)-3-méthyl-4,5-dichloropyrazole dans 30 ml de chlo-
rure de méthylène et on y ajouté goutte à goutte 1,7 g
de chlorure de méthane sulfonyle. Après une addition sup-
plémentaire de 2 ml de triéthylamine, on a agité le mé-
10 lange réactionnel pendant 3 heures à la température am-
biente, on l'a versé dans de l'eau, on l'a extrait par de
l'acétate d'éthyle et on l'a lavé à l'eau. On a isolé le
produit concentré et on l'a purifié par chromatographie
sur une colonne de gel de silice de façon à obtenir 1,7 g
15 de cristaux brun pâle possédant un point de fusion de
190 à 192°C (rendement : 65,4 %).

Analyse élémentaire : $C_{12}H_{11}Cl_2F_1N_3O_4S_2$

Calculé : C 31,98 H : 2,46 N : 9,32

Trouvé : C 31,90 H : 2,53 N : 9,44.

20 Exemple de synthèse 8

1-[4-Chloro-2-fluoro-5-(N-méthyl-N-méthanésulfonyl)-
-aminophényl]-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (Compo-
sé N° 14)

- 25 On a mélangé 3 g de 1-[2-fluoro-5-(N-méthyl-N-métha-
nesulfonylamino)phényl]-3,4-tétraméthylène-5-chloropyra-
zole, 1,3 g de chlorure de sulfonyle et 30 ml de tétra-
chlorure de carbone et on a agité le tout à 70°C pendant
6 heures. On a versé le mélange dans de l'eau et on l'a
lavé avec une solution aqueuse diluée dans du carbonate
30 de sodium et ensuite avec de l'eau. On a séché le produit,
on l'a concentré et recristallisé dans le mélange de sol-
vants constitué de n-hexane et d'acétate d'éthyle, de ma-

nière à obtenir 2,8 g de cristaux blancs possédant un point de fusion de 78 à 81°C (rendement : 85 %).

Analyse élémentaire : $C_{15}H_{16}Cl_2F_1N_3O_2S_1$

Calculé : C : 45,92 H : 4,12 N 10,71

5 Trouvé : C : 45,99 H : 4,11 N 10,69.

Exemple de référence 1

Synthèse du 1-(4-chloro-2-fluorophényl)-3-méthyl-5-chloropyrazole

On a dissous 21,8 g (0,136 mole) de 4-chloro-2-fluorophényl hydrazine et 18,5 g (0,142 mole) de 3-oxobutanoate d'éthyle dans du toluène et on a chauffé la solution au reflux, puis on l'a concentrée. On a ajouté une faible quantité d'éther à la solution et on a séparé les cristaux précipités par filtration de façon à obtenir 26,1 g de 1-(4-chloro-2-fluorophényl)-2H-3-méthyl-5-pyrazolone avec un rendement de 85%. Aux cristaux rouges obtenus, on a ajouté 15,3 g (0,126 mole) de N,N-diméthylaniline et 19,4 g (0,126 mole) d'oxychlorure de phosphore et, après chauffage jusqu'à 130°C, on a agité le tout pendant 5 heures. On a versé le mélange réactionnel dans de l'eau glacée et on l'a extrait par du chloroforme. On a lavé la couche chloroformique avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau. On a purifié la matière solide obtenue par concentration de l'extrait par chromatographie sur colonne de façon à recueillir 15,0 g de 1-(4-chloro-2-fluorophényl)-3-méthyl-5-chloropyrazole sous la forme de cristaux jaune pâle possédant un point de fusion de 95-97°C, avec un rendement de 53 %.

Exemple de référence 2

30 Synthèse du 1-(4-chloro-2-fluoro-5-nitrophényl)-3-méthyl-4-bromo-5-chloropyrazole

A une solution de 12,5 g (0,043 mole) de 1-(4-chloro-

-2-fluoro-5-nitrophényl)-3-méthyl-5-chloropyrazole dans le solvant mixte constitué de 100 ml de chloroforme et de 100 ml d'acide acétique, on a ajouté 3,9 g (0,047 mole) d'acétate de sodium, cette addition étant suivie de
5 celle de 7,2 g (0,045 mole) de brome à 10°C. Après une agitation à la même température pendant 2 heures, on a versé le mélange réactionnel dans de l'eau glacée et on a séparé la couche chloroformique. On a lavé la couche
10 chloroformique avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium et de l'eau et on l'a concentrée de façon à obtenir 13,0 g de 1-(4-chloro-2-fluoro-5-nitrophényl)-3-méthyl-4-bromo-5-chloropyrazole sous la forme de cristaux jaune pâle possédant un point de fusion de 135 à 137°C, avec un rendement de 82 %.

15 Exemple de référence 3

Synthèse du 1-(4-chloro-2-fluoro-5-nitrophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole

On a ajouté 8,7 g (0,0305 mole) de 1-(4-chloro-2-fluorophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole à 20
20 ml d'acide sulfurique concentré et, sous refroidissement, on a ajouté, goutte à goutte, 1,64 ml (0,335 mole) d'acide nitrique fumant (d = 1,5, p. 86%). Après une agitation d'un certain temps, on a versé le mélange réactionnel dans une importante quantité d'eau et après extrac-
25 tion à l'acétate d'éthyle, on a séparé l'extract et on l'a purifié par chromatographie sur une colonne de gel de silice de façon à obtenir 8,2 g du produit recherché sous la forme de cristaux bruns possédant un point de fusion de 108 à 111°C, avec un rendement de 82 %.

30 Exemple de référence 4

Synthèse du 1-(4-chloro-3-nitrophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole

On a dissous 9,5 g (0,056 mole) de 2-oxocyclohexanoate d'éthyle et 7,9 g (0,055 mole) de 4-chlorophénylhydrazine dans 50 ml de xylène et après avoir chauffé la solution au reflux pendant 3 heures, on a filtré les
5 cristaux formés par la concentration du mélange de façon à obtenir 12,8 g de 1-(4-chlorophényl)-2H-3,4-tétraméthylène-5-pyrazolone.

A la quantité totale des cristaux obtenus, on a ajouté 8,7 g d'oxychlorure de phosphore et 6,9 g de N,N-diméthylaniline et, après une agitation de 5 heures à 130°C, on a versé le mélange réactionnel dans de l'eau glacée, puis on a procédé à une extraction avec du chloroforme. On a lavé la couche chloroformique avec de l'acide chlorhydrique dilué et de l'eau et on a ensuite purifié la
15 substance solide obtenue par concentration par chromatographie sur colonne, de façon à recueillir 10 g de 1-(4-chlorophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole sous la forme de cristaux teinte jaune pâle, avec un rendement de 73 %.

On a dissous 6,0 g (0,022 mole) du 1-(4-chlorophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole ainsi obtenu dans 20 ml d'acide sulfurique concentré et on y a ajouté 2,3 g d'acide nitrique concentré (94 %) à une température de -5 à 0°C. Après une agitation de 2 heures à la même
25 température, on a versé le mélange réactionnel dans de l'eau glacée, on l'a neutralisé avec du NaHCO₃ et on l'a extrait par de l'acétate d'éthyle. On a purifié le concentré par chromatographie sur colonne de façon à recueillir 5,3 g du produit recherché sous la forme de cristaux jaunes possédant un point de fusion de 94 à 97°C, le rendement
30 étant de 76 %.

Exemple de référence 5

Synthèse du 1-(5-amino-4-chloro-2-fluorophényl)-3-méthyl-4-bromo-5-chloropyrazole

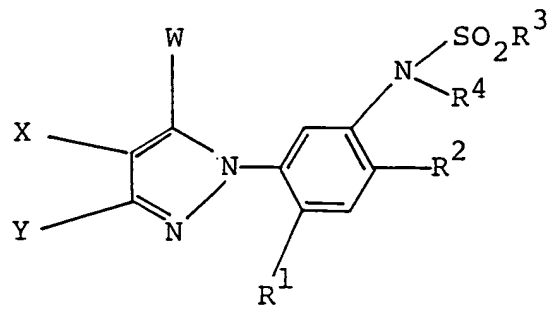
On a ajouté 12,5 g (0,034 mole) de 1-(4-chloro-2-fluoro-5-nitrophényl)-3-méthyl-4-bromo-5-chloropyrazole (exemple de référence 2) dans la solution de 13,6 g de poudre de fer, de 44 ml d'éthanol, de 20 ml d'eau et de 0,2 ml d'acide chlorhydrique à 70-75°C, sous agitation. Après avoir poursuivi l'agitation à 75°C pendant 2 heures, on a filtré le mélange et on a extrait le filtrat à l'acétate d'éthyle après l'avoir additionné d'eau froide. On a lavé la couche à l'ester avec de l'eau, on l'a concentrée et on l'a purifiée par chromatographie sur colonne de façon à obtenir 11,0 g de cristaux bruns possédant un point de fusion de 113 à 116°C, le rendement étant de 96 %.

Exemple de référence 6

15 Synthèse du 1-(3-amino-4-chlorophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole

On a ajouté 4,5 g (0,014 mole) de 1-(4-chloro-3-nitrophényl)-3,4-tétraméthylène-5-chloropyrazole (exemple de référence 5) à une solution de 5,8 g de poudre de fer, de 20 ml d'éthanol, de 9 ml d'eau et de 0,1 ml d'acide chlorhydrique à une température de 70 à 75°C, sous agitation. Après une agitation de 2 heures à 75°C, on a filtré le mélange réactionnel et on a extrait le filtrat additionné d'eau froide avec de l'acétate d'éthyle. On a lavé la couche à l'ester avec de l'eau, on l'a concentrée et purifiée par chromatographie sur colonne de façon à obtenir 3,2 g de cristaux bruns possédant un point de fusion de 87 à 89°C, le rendement obtenu étant de 79 %.

30 Les composés conformes à l'invention représentés par la formule (1) sont rassemblés dans le tableau 1 qui suit.



(1)

Tableau 1

Com- posé n°	X	Y	W	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F. ; n _D ²⁵	Aspect
1	-(CH ₂) ₄ -		Cl	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	195 - 7°C	cristaux blancs
2	CH ₃	CH ₃	"	F	Cl	"	"	190 - 2°C	cristaux bruns
3	-(CH ₂) ₄ -		"	H	Cl	"	"	180 - 4°C	cristaux jaunes
4	"		"	CH ₃	CH ₃	"	"	138 - 41°C	cristaux jaune pâle
5	"		"	H	CH ₃	"	"	161 - 3°C	"
6	"		"	H	C ₂ H ₅	"	"	193 - 6°C	"
7	"		"	F	Cl	"	"	199 - 202°C	"
8	"		"	H	H	"	"	199 - 200°C	"
9	H	CH ₃	"	F	Cl	"	"	183 - 6°C	cristaux bruns
10	Br	CH ₃	"	"	"	"	"	175 - 7°C	"



Tableau 1 (suite)

Com- posé n°	X	Y	W	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F. n _D ²⁵	Aspect
11	-(CH ₂) ₄ -		Cl	F	Br	CF ₃	H	200-1,5°C	cristaux brun pâle
12	Cl	CH ₃	"	"	Cl	C ₂ H ₅	H	130 - 2°C	cristaux jaune pâle
13	"	"	"	"	"	"	CH ₃	141 - 2°C	"
14	-(CH ₂) ₄ -		"	"	"	CH ₃	"	78 - 81°C	cristaux blancs
15	"		"	"	"	"	C ₂ H ₅	109 - 111°C	"
16	"		"	"	"	"	H	175 - 6°C	"
17	"		"	"	"	C ₂ H ₅	"	139 - 40°C	cristaux brun pâle
18	"		"	H	"	CH ₃	"	144 - 5°C	cristaux blancs
19	"		"	H	"	C ₂ H ₅	"	124 - 6°C	cristaux brun pâle
20	Cl	CH ₃	"	F	"	CH ₃	CH ₃	40 - 3°C	cristaux jaune pâle



Tableau 1 (suite)

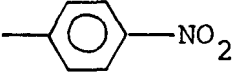
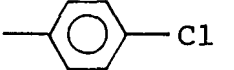
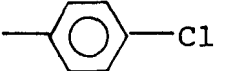
Com- posé n°	X	Y	W	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	F.P.; n _D ²⁵	Aspect
21	$-(CH_2)_4-$		Cl	F	Cl	CH ₂ Cl	H	182 - 3°C	cristaux brun pâle
22	"		"	"	"	C ₃ H ₇ (n)	"	vitreux	verre jaune pâle
23	Cl	CH ₃	"	"	"	CH ₃	"	43 - 5°C	"
24	"	"	"	"	"	"	SO ₂ CH ₃	190 - 2°C	cristaux brun pâle
25	Br	"	"	"	"		H	230 - 3°C	cristaux jaune pâle
26	$-(CH_2)_4-$		"	H	CH ₃		"	153 - 4°C	cristaux blancs
27	"		"	F	Cl		"	190 - 2°C	"
28	"		"	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	194 - 6°C	cristaux jaune pâle
29	"		"	F	Cl	"	-CH ₂ C≡CH	136 - 7°C	cristaux blancs
30	"		"	"	"	"	-CH ₂ -CH=CH ₂	103 - 5°C	"



Tableau 1 (suite)

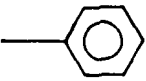
Com- posé η°	X	Y	W	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F.; n_D^{25}	Aspect
31	$-(CH_2)_4-$		Cl	F	Cl	CH ₃	$-C_3H_7(i)$	86 - 8°C	cristaux blancs
32	"		"	"	"	"	$-CH_2-$  -Cl	58 - 62°C	"
33	"		"	"	"		H	174 - 5°C	cristaux brun pâle
34	"		"	"	"	$-CH_2-$ 	"	172 - 3°C	cristaux blancs
35	"		"	"	"	$-C_2H_5$	$-CH_2COOCH_3$	134,5-5,5°C	"
36	"		"	"	"	"	$-CH_2COOH$	238 - 9°C	"
37	"		"	"	F	$-CH_3$	H	212 - 4°C	"
38	"		"	H	Cl	"	CH ₃	99 - 101°C	"
39	"		"	F	"	$-CH_2Cl$	"	1,5755	huile jaune pâle
40	"		"	H	CH ₃	CH ₃	H	128 - 30°C	cristaux blancs

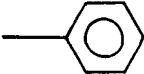


Tableau 1 (suite)

Com- posé n°	X	Y	W	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F. ; n_D^{25}	Aspect
41	$-(CH_2)_4-$		Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	105 - 7°C	cristaux blancs
42	"		"	F	Br	"	H	175,5-7°C	cristaux jaune pâle
43	"		"	"	"	"	CH ₃		verre jaune pâle
44	"		"	Cl	Cl	"	H	200 - 2°C	cristaux jaune pâle
45	"		"	"	"	"	CH ₃	64 - 6°C	"
46	"		"	F	Br	"	SO ₂ CH ₃	198 - 9°C	cristaux blancs
47	"		"	"	CH ₃	"	H		
48	"		"	"	"	"	CH ₃		
49	Cl	CH ₃	"	"	Cl	CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃	123 - 5°C	cristaux blancs
50	$-(CH_2)_4-$		"	H	H	CH ₃	H	176 - 8°C	cristaux jaune pâle



Tableau 1 (suite)

Com- posé η°	X	Y	W	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F.; n_D^{25}	Aspect
51	$-(CH_2)_4-$		Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	132 - 3°C	cristaux blancs
52	"		"	"	C ₂ H ₅	"	H	146 - 7°C	cristaux brun pâle
53	"		"	"	"	"	CH ₃	148 - 9°C	"
54	"		"	F	Cl	C ₂ H ₅	"	45 - 49°C	"
55	"		"	"	"	C ₃ H ₇ (n)	"	vitreux	brun vi- treux
56	"		"	"	"	Bu (n)	H	102 - 4°C	cristaux bruns
57	"		"	"	"	Bu (n)	CH ₃	38 - 42°C	cristaux brun pâle
58	"		"	"	"		"	131 - 2°C	cristaux blancs
59	"		"	"	"	$-CH_2-$ 	"	143 - 4°C	cristaux brun pâle
60	"		"	"	F	CH ₃	"		

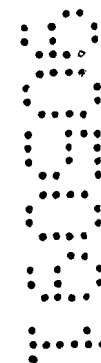


Tableau 1 (suite)

Com- posé η°	X	Y	W	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.F.; n_D^{25}	Aspect
61	$-(CH_2)_4-$		Cl	F	H	CH ₃	H	147,5 - 9°C	cristaux brun pâle
62	"		"	"	"	"	CH ₃	144,5 - 5,5°C	"
63	Cl	CH ₃	"	"	Cl	"	H	130 - 2°C	"
64	"	"	"	"	"	"	CH ₃	141 - 3°C	"



On illustrera à présent les compositions herbicides suivant la présente invention avec de plus amples détails, la nature et la composition des ingrédients étant bien plus larges que les descriptions présentées dans les exemples qui suivent ne le laissent entendre. Dans ces exemples, les parties sont indiquées en parties pondérales.

Exemple de composition 1 : Concentré émulsionnable

On dissout 50 parties du composé N° 3 suivant l'invention dans 35 parties de xylène et on mélange la solution ainsi formée à 15 parties d'un mélange (8 : 2) d'éther polyoxyéthylène alkylphénylique et d'un alkylbenzène sulfonate de calcium, de façon à obtenir un concentré émulsionnable. En vue de son application, on dilue la composition ainsi constituée avec de l'eau, de façon à obtenir une émulsion aqueuse contenant 0,01 à 1 % du composé suivant l'invention N°. 3.

Exemple de composition 2 : Poussière

On a ajouté 5 parties du composé suivant l'invention N° 9 à 95 parties d'argile et on a obtenu une poussière en malaxant et pulvérisant le mélange. Ce produit est directement applicable au sol où les mauvaises herbes croissent ou sont supposées croître.

Exemple de composition 3 : Poudre mouillable

On a malaxé un mélange de 50 parties du composé N° 18 suivant l'invention, de 10 parties de terre à diatomées et de 32 parties de kaolin, avec 8 parties d'un mélange (1 : 1) de laurylsulfate de sodium et de 2,2'-dinaphtylméthane sulfonate de sodium et on a obtenu une poudre mouillable par pulvérisation du mélange.

En vue de l'application de la composition ainsi obtenue, on la dilue à l'eau de façon à la transformer en

une suspension aqueuse contenant 0,06 à 1 % du composé suivant l'invention N°. 18.

Exemple de composition 4 : Granules

5 On étend 5 parties d'une fine poussière du composé
N° 6 pour enrobage sur 94,5 parties de grains (16 à 32
mesh) de silice de façon à obtenir un granulé, en utilisant une solution méthanolique de 0,5 partie de polyacétate de vinyle à titre d'agent liant dans un malaxeur approprié. On disperse directement les granules dans des
10 champs de riz.

Exemple d'essai N°. 1 : Traitement en pré-émergence à l'état inondé

15 On a introduit une quantité fixée de terre pour champ de riz dans chaque pot Wagner de calibre 1/5000, de façon à obtenir des conditions semblables à celles qui règnent dans un champ de riz et on a ensuite semé une quantité fixée de graines ou semences de pied-de-coq, de Monochoria, de Rotala ramosior ou d'Ammania coccinea, de centennille, d'élatine et de scirpe.

20 En outre, on a enfoui des tubercules de sagittaire à 1 cm en-dessous de la surface de la terre à raison de 3 tubercules par pot et on a inondé le pot d'eau jusqu'à une profondeur de 3 cm. Ensuite, on a appliqué au pot une solution diluée du composé suivant la présente invention,
30 à raison de 0,8 à 50 g du composé actif selon la présente invention par are.

Après 3 jours, on a transplanté 3 pièces de plantules de riz (variété : Nihonbare) au stade de la 25 feuille d'une pépinière dans chaque pot. 30 jours après le traitement, on
35 a observé l'activité herbicide et la phytotoxicité vis-à-vis du riz. Les résultats d'essais obtenus sont rassemblés sur la base suivante comme le montre le tableau 2.

Indice d'activité herbicide :

- 5 : destruction complète des mauvaises herbes
4 : jusqu'à 80 % de destruction des mauvaises herbes
3 : jusqu'à 60 % de destruction des mauvaises herbes
5 2 : jusqu'à 40 % de destruction des mauvaises herbes
1 : jusqu'à 20 % de destruction des mauvaises herbes
0 : aucun effet

Indice de phytotoxicité :

- 10 - : pas d'endommagement
+ : léger endommagement
++ : certain endommagement
+++ : endommagement modéré
++++ : important endommagement
X : mort totale

Tableau 2 : Traitement en pré-émergence à l'état inondé

Composé n°	Dose g/a	Activité herbicide				Phytotoxi- cité vis- à-vis du riz
		pied-de- coq	large feuilles (1)	sagit- taire	scirpe	
1	0,8	5	5	2	1	-
	3,1	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	-
2	3,1	2	5	4	4	-
	12,5	4	5	5	5	+
	50	5	5	5	5	++
3	0,8	5	5	4,5	5	-
	3,1	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	-
5	0,8	5	5	3	3	-
	3,1	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	-
6	0,8	5	5	3	3	-
	3,1	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	-
7	0,8	5	5	5	5	-
	3,1	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	-
standard CNP	3,1	0	5	0	0	-
	12,5	4	5	0	0	-
non traité	-	0	0	0	0	-

larges feuilles (1) : Monochoria, Rotala ramosior ou Ammannia coccinea, centenille, élatine
CP standard CNP

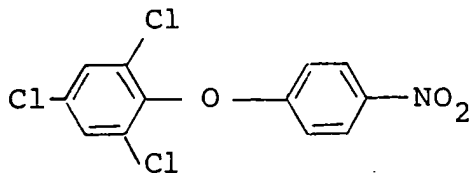


Tableau 2 : Traitement en pré-émergence à l'état inondé

Composé n°	Dose g/a	Activité herbicide				Phytotoxi- cité vis- à-vis du riz
		pied-de- coq	large feuilles (1)	sagit- taire	scirpe	
13	0,8	5	5	5	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
14	0,8	5	5	5	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
15	0,8	5	5	5	4	-
	3,2	5	5	5	5	+
16	0,8	5	5	3	5	-
	3,2	5	5	5	5	+
17	0,8	5	5	2	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
19	0,8	5	5	1	3	-
	3,2	5	5	2	5	-
21	0,8	5	5	3	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
22	0,8	5	5	3	4	-
	3,2	5	5	5	5	-
23	3,2	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	-
27	3,2	3	5	2	2	-
	12,5	4	5	3	3	-
29	0,8	5	5	4,5	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
30	0,8	5	5	5	5	-
	3,2	5	5	5	5	-

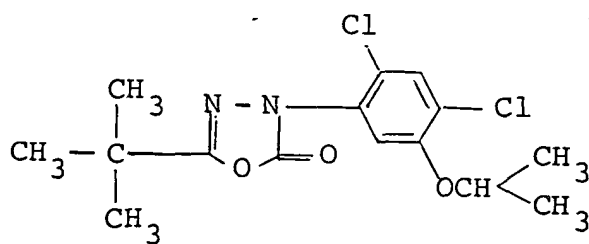
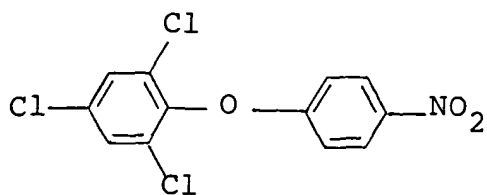
Tableau 2 : Traitement en pré-émergence à l'état inondé

Composé n°	Dose g/a	Activité herbicide				Phytotoxi- cité vis- à-vis du riz
		pied-de- coq	large feuilles (1)	sagit- taire	scirpe	
34	0,8	5	5	4,5	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
35	0,8	5	5	5	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
37	0,8	5	5	4	5	-
	3,2	5	5	4,5	5	-
39	0,8	5	5	5	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
41	0,8	5	5	5	5	-
	3,2	5	5	5	5	-
46	0,8	5	5	3	5	-
	3,2	5	5	5	5	+
standard	12,5	5	5	0	0	-
A	25,0	5	5	3	0	+
standard	3,2	5	5	3	0	+
B	6,4	5	5	4,5	0	++

Standard A

(CNP)

Standard B (oxadizon)



Ainsi que cela ressort des résultats de l'exemple d'essai 1 présentés dans le tableau 2, chacun des composés conformes à la présente invention testés a fait preuve d'une excellente activité herbicide vis-à-vis de mauvaises herbes annuelles et vivaces et, au surplus, chacun des composés testés se révéla être sûr vis-à-vis des plantules de riz.

Exemple d'essai 2 : Traitement en post-émergence à l'état inondé

On a introduit une quantité fixée de terre pour champ de riz dans chaque pot Wagner de calibre 1/5000 de façon à obtenir des conditions similaires à celles qui règnent dans un champ de riz et on y a ensuite semé une quantité fixée de semences ou graines de pied-de-coq, de Monochoria, de Rotala ramosior ou d'Ammania coccinea, de centenille, d'élatine et de scirpe.

En outre, on a enfoui des tubercules de sagittaire à 1 cm sous la surface de la terre à raison de 3 pièces par pot, on a transplanté 3 plantules de riz au stade de la 2,5 feuille (variété Nihonbare) provenant d'une pépinière, on a inondé le pot d'eau jusqu'à une profondeur de 3 cm et on l'a ensuite placé dans une serre. Lorsque les mauvaises herbes eurent poussé jusqu'à atteindre de la première à seconde feuille, on a appliqué une solution diluée de la poudre mouillable du composé suivant la présente invention à la terre inondée, à raison de 3,2 à 12,5 g de composé actif suivant la présente invention par are.

30 jours après le traitement par la solution diluée, on a observé l'activité herbicide et on a obtenu les résultats présentés dans le tableau 3. La base de classification des résultats est la même que celle indiquée à propos de l'exemple d'essai 1.

Tableau 3 : Traitement en post-émergence à l'état inondé

Composé n°	Dose g/a	Activité herbicide				Phytotoxi- cité vis- à-vis du riz
		pied-de- coq	large feuilles (1)	sagit- taire	scirpe	
14	3,2	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	+
15	3,2	5	5	4	3	-
	12,5	5	5	4,5	4,5	-
17	3,2	5	5	4,5	5	-
	12,5	5	5	5	5	+
18	3,2	4	5	1	5	-
	12,5	5	5	4	5	++
19	3,2	4	5	2	3	-
	12,5	5	5	4	5	+
20	3,2	5	5	3	3	-
	12,5	5	5	4	5	-
21	3,2	5	5	4	5	-
	12,5	5	5	4	5	+
29	3,2	5	5	3	3	-
	12,5	5	5	4	4	+
30	3,2	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	+
31	3,2	5	5	5	5	-
	12,5	5	5	5	5	+
39	3,2	5	5	4	5	-
	12,5	5	5	5	5	-
41	3,2	5	5	4,5	5	-
	12,5	5	5	5	5	-
46	3,2	5	5	3	4	-
	12,5	5	5	5	5	-
Standard A	12,5	3	5	0	0	-
	25,0	5	5	0	0	+

Standard A : Le même que celui de l'exemple d'essai 1.

Comme les résultats des exemples d'essai 1 et 2 présentés dans les tableaux 2 et 3 le montrent, chacun des composés conformes à la présente invention testé a fait preuve d'une excellente activité herbicide vis-à-vis de mauvaises herbes annuelles et vivaces dans des champs de riz tant au cours de traitement en pré-émergence qu'au cours de traitement en post-émergence et en outre, chacun des composés conformes à la présente invention testé se révéla sûr vis-à-vis des plantules de riz lorsqu'on l'a appliqué à la terre avant ou après la transplantation ou repiquage.

Les exemples d'essai en champ fermier furent réalisés comme suit.

Exemple d'essai 3

On a introduit une quantité fixe de terre de champ dans une boîte en matière plastique ronde d'un diamètre de 8 cm et d'une profondeur de 8 cm et on a semé une quantité fixée de graines ou semences de Digitaria, de vulpin, d'ansérine et de chénopode en les recouvrant d'une épaisseur de 0,5 à 1 cm de terre. On a ensuite immédiatement appliqué une solution diluée du composé suivant la présente invention de manière à traiter la surface totale de la terre présente dans le boîtier, à raison de 3,2 à 50 g de composé actif suivant la présente invention par are.

Après le traitement, on a procédé à la culture en serre et on a observé l'activité herbicide le 20ème jour. On a réalisé l'essai avec un système à deux répliques et on a recherché la valeur moyenne pour l'ensemble des 2 répliques. Le standard de jugement des résultats est le même que celui utilisé pour l'exemple d'essai 1. Les résultats obtenus au cours de cet essai sont présentés dans les tableaux 4 et 4'.

Tableau 4 : Traitement surfacique de la terre en pré-émer-
gence

Composé n°	Dose g/a	Activité herbicide			
		vulpin	Digitaria	ansérine	chénopode
1	12,5	2	2	4	4,5
	50	3	3	5	5
2	12,5	5	5	5	5
	50	5	5	5	5
3	12,5	5	5	5	5
	50	5	5	5	5
5	12,5	5	5	5	5
	50	5	5	5	5
6	12,5	5	5	5	5
	50	5	5	5	5
7	12,5	5	5	5	5
	50	5	5	5	5
standard Nitrofen	12,5	2	3	5	5
	50	5	5	5	5
non traité	-	0	0	0	0

Nitrofen standard

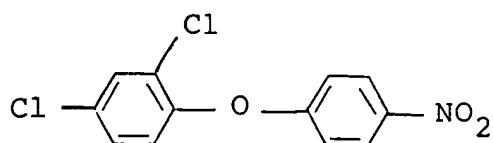
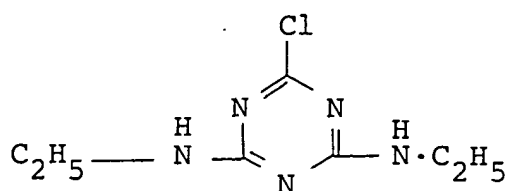


Tableau 4' : Traitement surfacique de la terre en pré-
émergence

Composé No.	Dose g/a	Activité herbicide			
		vulpin	Digitaria	ansérine	chénopode
14	3,2 12,5	3 5	4 5	5 5	5 5
15	3,2 12,5	2 4	3 5	5 5	5 5
17	3,2 12,5	3,5 5	3 5	5 5	5 5
19	3,2 12,5	1 2	1 3	5 5	5 5
21	3,2 12,5	2 4	1 3,5	5 5	5 5
22	3,2 12,5	2 4,5	3 4	5 5	5 5
29	3,2 12,5	4 4,5	4 5	5 5	5 5
32	3,2 12,5	3 4	3 4	5 5	5 5
35	3,2 12,5	4 4,5	4 5	5 5	5 5
39	3,2 12,5	4 5	4 5	5 5	5 5
46	3,2 12,5	2 3	2 3	5 5	5 5
standard C	3,2 12,5	1 4	2 5	3 5	2 5

Standard C (Simazine)



Exemple d'essai 4

On a introduit une quantité fixée de terre de champ dans un récipient en matière plastique d'un calibre de 23 cm x 45 cm x 12,5 cm et on a semé une quantité fixée de semences de graines de soja, de coton, de maïs, de blé, de tournesol et de riz et on a recouvert les graines d'environ 3 cm de terre.

Ensuite, on a immédiatement pulvérisé une solution diluée du composé conforme à la présente invention sur la surface de la terre avec un petit pulvérisateur, à la dose de 12,5 à 50 g de composé actif suivant la présente invention par are.

Après le traitement, on a laissé croître les plantes cultivées en serre et 20 jours plus tard, on a observé le degré de phytotoxicité vis-à-vis de chacune des plantes en question. On a procédé à l'essai avec un système à 2 répliques et on a établi la valeur moyenne pour ces 2 répliques.

Le standard de jugement des résultats testés est le même que celui de l'exemple d'essai 1 et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Exemple d'essai 4

Composé n°	Dose g/a	Phytotoxicité vis-à-vis des plantes cultivées					
		soja	coton	maïs	blé	riz	tournesol
1	12,5	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	+	+	-	-
2	12,5	-	-	-	-	-	-
	50	+	+	++	++	++	-
3	12,5	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	-	-	-	-
5	12,5	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	-	-	-	-
6	12,5	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	-	-	-	-
7	12,5	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	-	-	-	-

Tableau 5 : Exemple d'essai 5

Composé n°	Dose g/a	Phytotoxicité vis-à-vis des plantes cultivées		
		soja	coton	maïs
14	12,5	-	-	-
	50	-	++	-
15	12.5	-	-	-
	50	-	++	-
17	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
19	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
21	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
22	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
29	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
32	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
35	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
39	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
46	12.5	-	-	-
	50	-	-	-
standard C	12.5	++	++	-
	50	++	++	++

Standard C : le même qu'à l'exemple d'essai 3

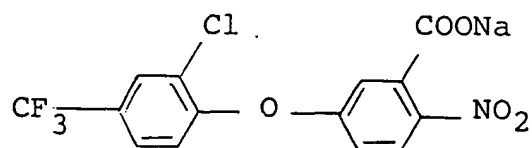
Exemple d'essai 5 : Traitement en post-émergence

Dans la terre de champ ferme contenue dans un pot en matière plastique d'un diamètre de 8 cm et d'une profondeur de 8 cm, on a soumis une quantité prédéterminée de semences ou graines des espèces de mauvaises herbes suivantes présentées dans le tableau 6 et on a laissé les mauvaises herbes croître dans les pots en question. Lorsque les mauvaises herbes furent atteintes, le stade de la troisième à quatrième feuille, on a pulvérisé sur les mauvaises herbes présentes dans les pots un liquide que l'on avait préparé en diluant une poudre mouillable obtenue en utilisant les composés présentés dans le tableau 6, de manière à appliquer de 3,2 à 50 g du composé suivant l'invention par 100 m² de surface de la terre présente dans les pots. On a procédé à l'essai avec un système à 2 répliques. Après une durée de 20 jours, on a examiné l'effet herbicide sur les mauvaises herbes, l'ampleur de l'effet herbicide étant indexé suivant les mêmes critères que ceux indiqués à l'exemple d'essai 1 et cette ampleur de l'effet herbicide est présentée dans le tableau 6.

Tableau 6 : Traitement en post-émergence

Composé	Dose g/a	Activité herbicide		Composé	Dose g/a	Activité herbicide	
		vulpin	ansérine			vulpin	ansérine
1	12,5 50	2 3	5 5	24	3,2 12,5	2 3	4 4,5
2	12,5 50	2 3	5 5	29	3,2 12,5	4 5	5 5
3	12,5 50	3 4	5 5	30	3,2 12,5	4 5	5 5
5	12,5 50	4 5	5 5	34	3,2 12,5	4 5	5 5
10	12,5 50	5 5	5 5	36	3,2 12,5	4 5	5 5
11	12,5 50	2 3	5 5	37	3,2 12,5	5 5	5 5
non traité	-	0	0	40	3,2 12,5	4 5	5 5
13	3,2 12,5	4 4,5	5 5	42	3,2 12,5	4 5	5 5
14	3,2 12,5	4 4,5	5 5	46	3,2 12,5	3 4	5 5
15	3,2 12,5	1 4	5 5	48	3,2 12,5	5 5	5 5
16	3,2 12,5	4 5	5 5	standard D	3,2 12,5	3 5	5 5
17	3,2 12,5	5 5	5 5				
19	3,2 12,5	4 4,5	5 5				
21	3,2 12,5	4 5	5 5				

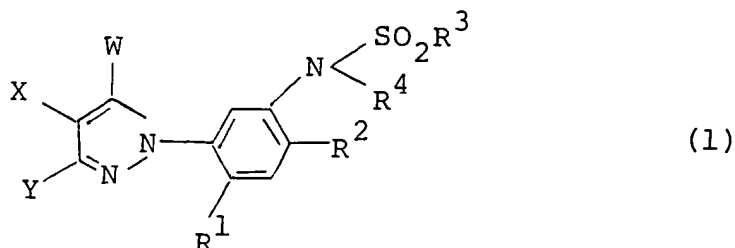
Standard D:



Ainsi que les résultats des exemples d'essai 3 à 5 le montrent, les composés suivant la présente invention font preuve d'une excellente activité herbicide sur les principales mauvaises herbes présentes dans les champs de récoltes tant au cours du traitement en pré-émergence qu'au cours du traitement en post-émergence et, ainsi que les résultats de l'exemple d'essai 4 le montrent, les composés suivant la présente invention n'ont aucun effet nuisible sur les plantes cultivées dans le champ fermier et, par conséquent, on peut utiliser les composés suivant l'invention de manière appropriée à titre d'herbicide dans les champs agricoles ou fermiers ordinaires.

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

1. Composé répondant à la formule de structure générale suivante :



15 dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou le radical méthyle, R^2 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle inférieur, R^3 représente un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des atomes d'halogènes ou des radicaux méthylsulfonyl, benzyle, phényle, ou pouvant être

20 substitués par des halogènes ou des radicaux nitro, R^4 représente un atome d'hydrogène; un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des radicaux carboxyle ou alcoxy inférieur carbonyle; alcényle inférieur; alcynyle inférieur; méthylsulfonyl ou benzyle pouvant être substitués

25 par des atomes d'halogènes, X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1 ou C_2 , Y représente un radical alkyle en C_1 ou C_2 , X peut représenter le radical $-(CH_2)_3-$ ou $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y, W représente un atome d'halogène.

30 2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 représente un atome de fluor ou de chlore, R^2 représente un atome de chlore ou le radical méthyle, R^3 représente un radical alkyle inférieur, R^4 représente le radical méthyle, éthyle, carboxyméthyle ou méthoxycarbonylméthyle, X représente un atome de chlore, Y représente le

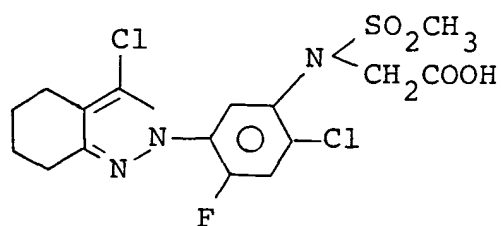
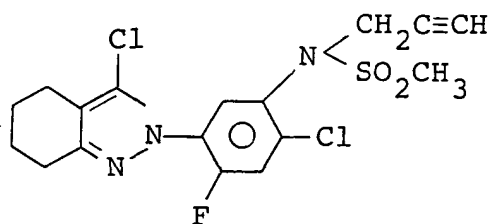
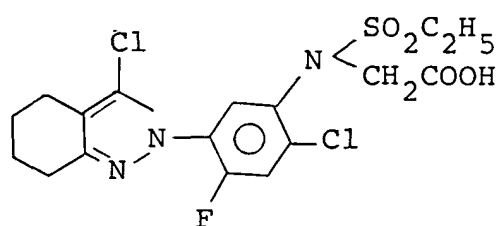
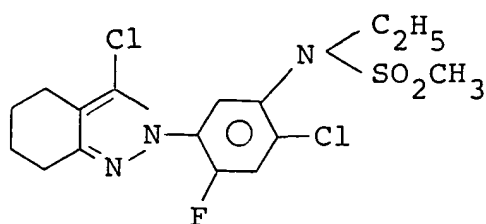
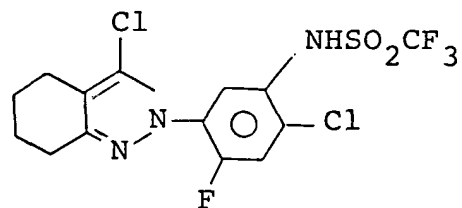
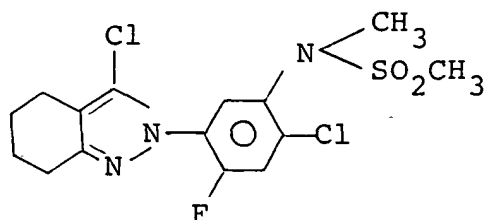
35

radical méthyle ou X représente le radical $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y et W représente un atome de chlore.

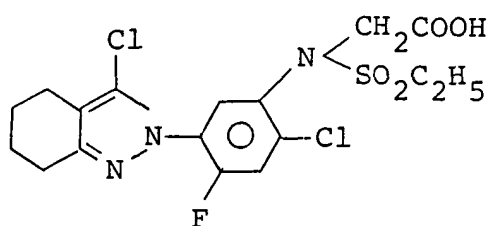
3. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 représente un atome de fluor, de chlore ou le radical méthyle, R^2 représente un atome de chlore, de brome ou le radical méthyle, R^3 représente le radical $-SO_2CF_3$, R^4 représente un atome d'hydrogène, X représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou le radical méthyle, Y représente le radical méthyle, ou X représente le radical $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y.

4. Composé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que R^1 représente un atome de fluor, R^2 représente un atome de chlore, R^3 représente le radical méthyle ou éthyle, R^4 représente le radical méthyle, carboxyméthyle ou méthoxycarbonylméthyle, X représente un atome de chlore, Y représente le radical méthyle, ou bien X représente le radical $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y et W représente un atome de chlore.

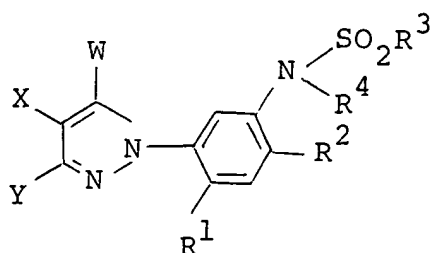
5. Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi le groupe de substances répondant aux formules qui suivent :



et

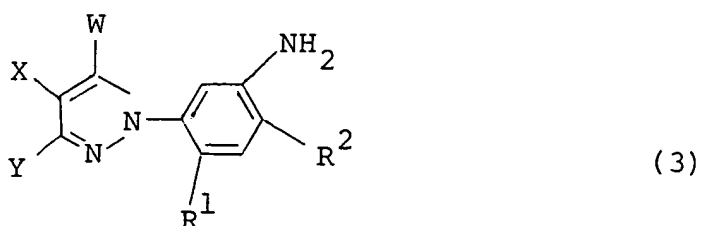


6. Procédé de production d'un composé répondant à la formule de structure générale suivante :



(1)

dans laquelle R^1 , R^2 , R^4 , W, X et Y possèdent les significations qui leur ont été attribuées dans la revendication 1 et R^4 représente un atome d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé répondant à la formule suivante :



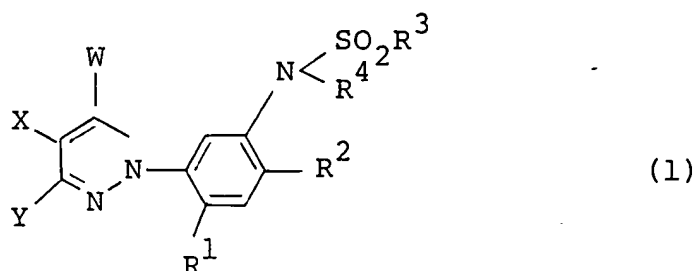
dans laquelle R^1 , R^2 , W, X et Y possèdent les significations qui leur ont été attribuées dans la revendication 1, sur un composé de la formule :



ou

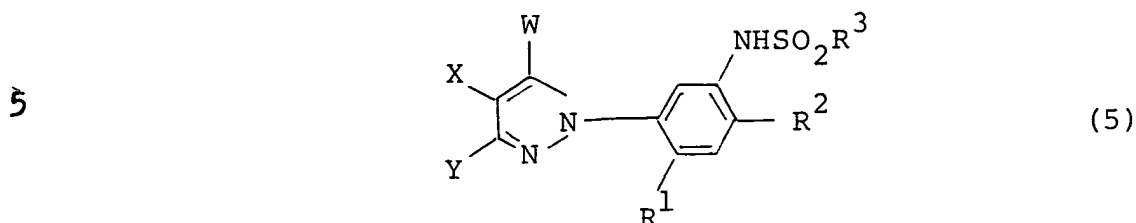


7. Procédé de production d'un composé répondant à la formule suivante :



dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , W, X et Y possèdent les significations qui leur ont été attribuées dans la revendication 1, R^4 représente un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des radicaux carboxyle ou alcoxy inférieur carbonyle; alcényle inférieur; alcynyle inférieur; méthylsulfonyle ou benzyle pouvant être substitués par des ato-

mes d'halogènes, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé répondant à la formule suivante :



10 dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , X, Y et W possèdent les significations qui leur ont été attribuées plus haut, sur un composé répondant à la formule suivante :

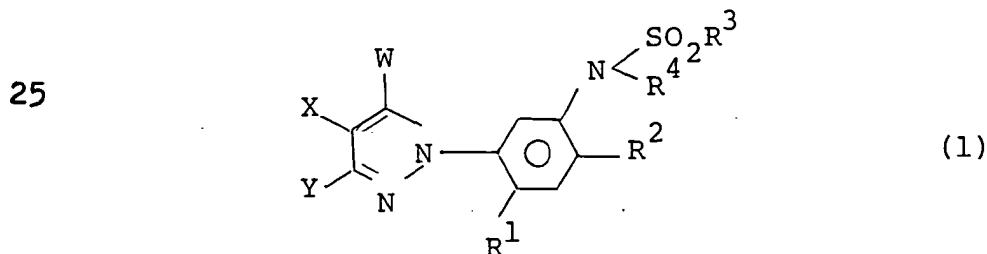


ou

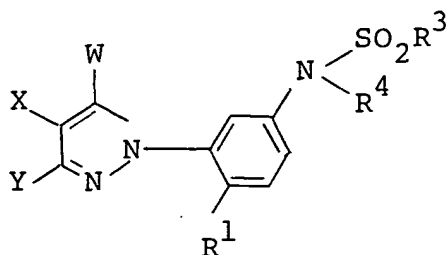


15 dans lesquelles R^4 représente un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des radicaux carboxyle ou alcoxy inférieur carbonyle; alcényle inférieur; alcynyle inférieur; méthylsulfonyle ou benzyle pouvant être substitué
20 par des atomes d'halogènes et Hal représente un atome d'halogène.

8. Procédé de production d'un composé répondant à la formule suivante :

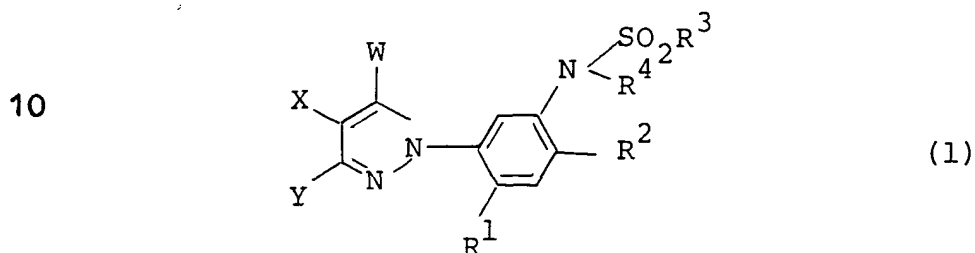


30 dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X, Y et W possèdent les significations qui leur ont été précédemment attribuées, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé répondant à la formule suivante :



dans laquelle R^1 , R^3 , R^4 , X, Y et W possèdent les significations qui leur ont été attribuées plus haut, sur un agent d'halogénéation.

- 5 9. Composition herbicide contenant une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé répondant à la formule de structure générale suivante :



- 15 dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou le radical méthyle, R^2 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle inférieur, R^3 représente un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des atomes d'halogènes ou des radicaux méthylsulfonyle, benzyle, phényle, ou pouvant être substitués par des halogènes ou des radicaux nitro, R^4 représente un atome d'hydrogène; un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des radicaux carboxyle ou alcoxy inférieur carbonyle; alcényle inférieur; alcynyle inférieur; méthylsulfonyle ou benzyle pouvant être substitués par des atomes d'halogènes, X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1 ou C_2 , Y représente un radical alkyle en C_1 ou C_2 , X peut re-
- 20
- 25

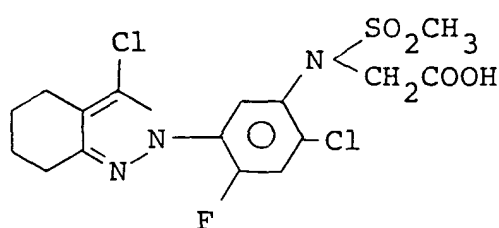
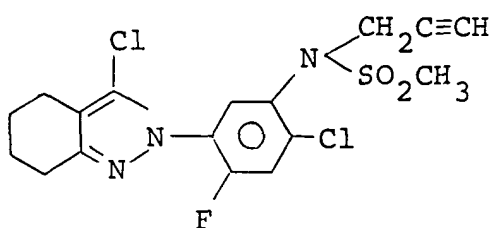
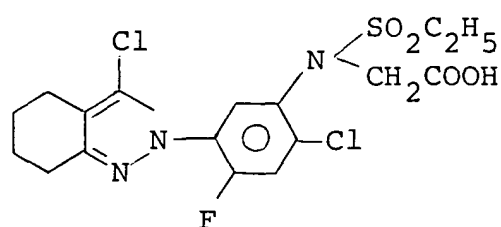
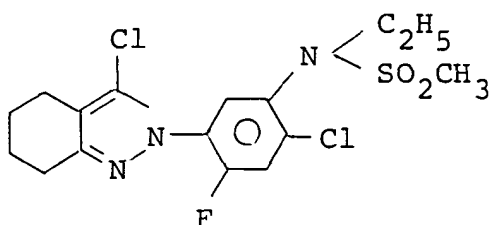
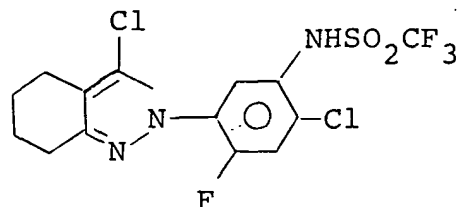
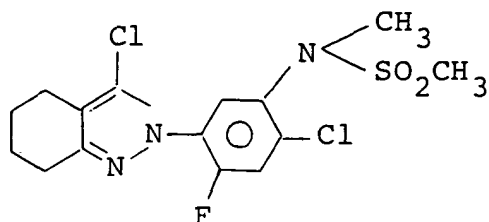
présenter le radical $-(CH_2)_3-$ ou $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y, W représente un atome d'halogène, ainsi que un ou plusieurs adjuvants.

5 10. Composition suivant la revendication 9, caracté-
risée en ce que R^1 représente un atome de fluor ou de
chlore, R^2 représente un atome de chlore ou le radical
méthyle, R^3 représente un radical alkyle inférieur, R^4
représente le radical méthyle, éthyle, carboxyméthyle ou
méthoxycarbonyl, X représente un atome de chlore, Y re-
10 présente le radical méthyle ou X représente le radical
 $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y et W représente un atome de chlo-
re.

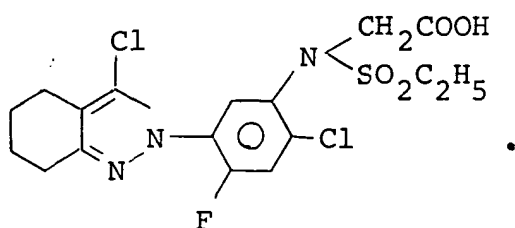
15 11. Composition suivant la revendication 9, caracté-
risée en ce que R^1 représente un atome de fluor, de chlore
ou le radical méthyle, R^2 représente un atome de chlore, de
brome ou le radical méthyle, R^3 représente le radical
 $-SO_2CF_3$, R^4 représente un atome d'hydrogène, X représente
un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou le radical
méthyle, Y représente le radical méthyle, ou X représente
20^A le radical $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y.

25 12. Composition suivant la revendication 10, caracté-
risée en ce que R^1 représente un atome de fluor, R^2 repré-
sente un atome de chlore, R^3 représente le radical méthyle
ou éthyle, R^4 représente le radical méthyl, carboxyméthyl-
le ou méthoxycarbonylméthyle, X représente un atome de
chlore, Y représente le radical méthyle, ou bien X repré-
sente le radical $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y et W représente
un atome de chlore.

30 13. Composition suivant la revendication 9, caracté-
risée en ce que le composant efficace est choisis dans le
groupe constitué par les substances répondant aux formules
suivantes :

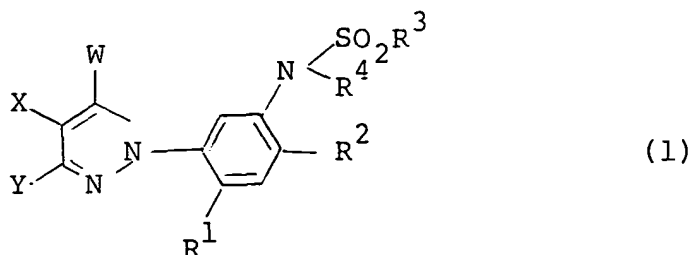


et



5

14. Procédé pour tuer ou détruire des mauvaises herbes, caractérisé en ce que l'on applique à ces mauvaises herbes ou à l'endroit où elles croissent ou à leur biotope une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé répondant à la formule de structure générale suivante :



dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou le radical méthyle, R^2 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle inférieur, R^3 représente un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des atomes d'halogènes ou des radicaux méthylsulfonyl, benzyle, phényle, ou pouvant être substitués par des halogènes ou des radicaux nitro, R^4 représente un atome d'hydrogène; un radical alkyle inférieur qui peut être substitué par des radicaux carboxyle ou alcoxy inférieur carbonyl, alcényle inférieur; alcynyle inférieur; méthylsulfonyl ou benzyle pouvant être substitués par des atomes d'halogènes, X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle en C_1 ou C_2 , Y représente un radical alkyle en C_1 ou C_2 , X peut représenter le radical $-(CH_2)_3-$ ou $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y, W représente un atome d'halogène.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que R^1 représente un atome de fluor ou de chlore, R^2 représente un atome de chlore ou le radical méthyle, R^3 représente un radical alkyle inférieur, R^4 représente le radical méthyle, éthyle, carboxyméthyle ou méthoxycarbonylméthyle, X représente un atome de chlore, Y représente le radical méthyle ou X représente le radical $-(CH_2)_4-$ ensemble avec Y et W représente un atome de chlore.

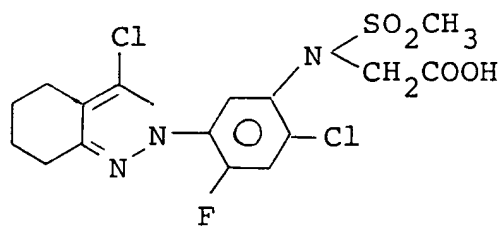
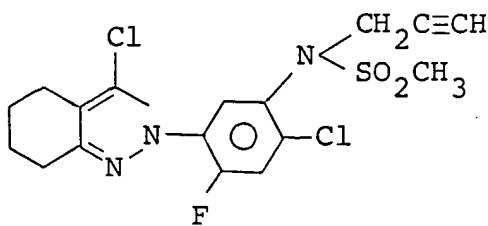
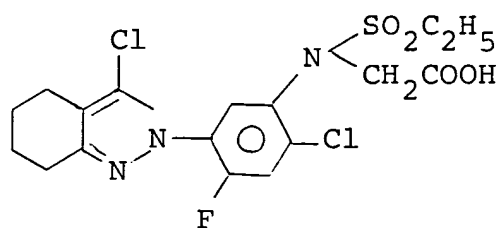
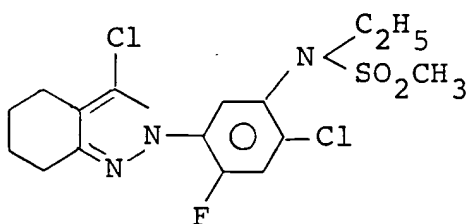
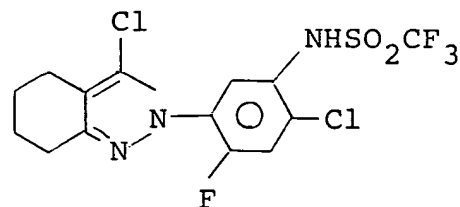
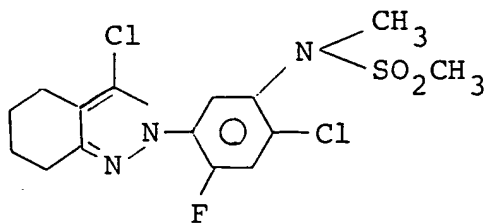
16. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que R^1 représente un atome de fluor, de chlore ou de brome ou le radical méthyle, R^2 représente un atome de chlore, de brome ou le radical méthyle, R^3 représente le

$-\text{SO}_2\text{CF}_3$, R^4 représente un atome d'hydrogène, X représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou le radical méthyle, Y représente le radical méthyle, ou X représente le radical $-(\text{CH}_2)_4-$ ensemble avec Y.

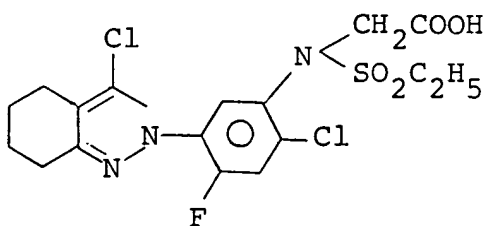
5 17. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que R^1 représente un atome de fluor, R^2 représente un atome de chlore, R^3 représente le radical méthyle ou éthyle, R^4 représente le radical méthyle, carboxyméthyle ou méthoxycarbonylméthyle, X représente un atome de chlo-
10 re, Y représente le radical méthyle, ou bien X représente le radical $-(\text{CH}_2)_4-$ ensemble avec Y et W représente un atome de chlore.

15 18. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que le composant efficace est choisi dans le groupe constitué par les substances répondant aux formules suivantes :

905091



ou



BRUXELLES, le 11 JUL. 1986

P. Pen

Hirshon Rayaku

Kishiki

Kaisha

P. Pen BUREAU VANDER HAEGHEN

Jepsey