

Brevet N°

84914

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du

14 juillet 1983

Titre délivré :

17 AVR. 1985



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: MAY & BAKER LIMITED, Dagenham, Essex RM10 (1)
7XS, Grande-Bretagne, représentée par Maître Alain RUKAVINA,
avocat à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, agissant en (2)
qualité de mandataire
dépose(nt) ce quatorze juillet 1980 quatre-vingt-trois, (3)
à 15.00 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 :

"Alcoylamino N-phényl pyrazole et N-phényl pyrazole lactames
herbicides". (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Dagenham le 21 juin 1980.
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 14 juillet 1983

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Monsieur Leslie Roy MATTON, 558, Galleywood Road, Chelmsford, (5)
Essex; Monsieur Edgar William PARWELL, 10, Brookside, Emerson
Park, Hornchurch, Essex; Monsieur David Alan ROBERTS, 78, Brick-
hill Drive, Bedford, Bedfordshire; tous les trois en Grande-Bretagn
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) brevets d'invention déposée(s) en (7) Grande-Bretagne
le 15 juillet 1982 sous le no 32.206611 et 15 juillet 1982 (8)
sous le no 32.206612

au nom de la déposante (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

11a, boulevard Joseph II (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit (11)
mois.

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 :

14 juillet 1983



Pr. le Ministre

de l'Économie et des Classes Moyennes,

p. d.

Office Charles Munchen

Office de brevets d'invention
et de marques de fabrique
fondé en 1860
par Fr.-Charles Munchen

Successeur en 1970
de l'Office de brevets
d'invention et de marques
de fabrique Félix Arend

Siège: Luxembourg
11A, boulevard Joseph II
Adresse télégraphique:
Interpaten, Luxembourg
Téléphone: 472940

Adresse postale: B.P. 456
L-2014 Luxembourg

Charles Munchen
Conseil en brevets

Alain Rukavina
Avocat

Ministère de l'Economie Nationale
et de l'Energie
Service de la Propriété Industrielle
B.P. 97
2010 Luxembourg

Luxembourg, le 29 août 1983. od

Votre référence:

notre référence: 2.4729

Concerne: Demande de brevet au Luxembourg (no 84.914) du 14 juillet 1983
au nom de MAY AND BAKER LIMITED.

Messieurs,

Ma mandante, déposante de la demande ci-dessus, me signale des erreurs dans le texte déposé à l'appui de cette demande.

Ci-joint vous trouverez la liste des corrections à apporter au texte.

Je vous prie de bien vouloir faire les corrections nécessaires dans les pièces en votre possession et de me donner confirmation une fois que cela aura été fait.

Avec mes remerciements anticipés, je vous présente, Messieurs,
l'assurance de ma considération la plus parfaite.



La présente notice rectificative, n'engageant
pas la responsabilité du Service de la
propriété industrielle,
fut remise le 29 AOUT 1983

- Page 3, ligne 27 : après "atome", ajouter "d'hydrogène" ;
ligne 29 : après "représentent", ajouter "un atome de
chlore et R^g , R^k et R^j représentent" ;
- Page 7, ligne 11 : après "trifluoro" ajouter "méthylphényl" ;
- Page 8, ligne 10 : à supprimer ;
ligne 19 : supprimer "n-" ;
- Page 12, ligne 27 : remplacer "trichloro" par "trifluoro" ;
- Page 22, ligne 20 : supprimer "de 15% à 87" ;
- Page 42, ligne 22 : ajouter au début le signe $\gg$;
ligne 23 : ajouter au début le signe $>$;
ligne 24 : ajouter au début le signe $<$;
- Page 51, ligne 27 : lire "alcanesulfonamido" ;
- Page 54, ligne 2 : supprimer "par" ;
ligne 28 : remplacer "alcoyle" par "alcoylène" ;
- Page 55, lignes 4 et 5 : remplacer " T^1 " par " T^1 " ;
- Page 56, ligne 10 : lire "alkylthio" ;
- Page 58, ligne 27 : lire "cyanocarboro" ;
- Page 65, ligne 15 : remplacer " R^6R^7CO " par " R^5R^6CO " ;
- Page 67, ligne 6 : remplacer " R^8 " par " R^7 " ;
- Page 69, ligne 31 : lire " Nm^{-2} " ;
- Page 75, lignes 21 et 24 : après "fluoro" ajouter "-4 trifluorométhyle"
- Page 103, ligne 25 : après "phényl" ajouter "méthyllamino-5" ;
- Page 106, ligne 9 : lire "éthyl" au lieu de "méthyl" ;
- Page 122, dernière formule : lire "IIC" au lieu de "XIIC" ;
- Page 124, formule XVI : lire R^8-H
- Page 133, revendication 2, ligne 21 : après "hydorgène" ajouter
"sauf R^1 " ;
ligne 34 : après "laquelle" insérer "le groupe alcoyle
de la définition de" ;
ligne 35 : supprimer "représentent un groupe" ;

- Page 134, ligne 1 : remplacer "alcoyle contenant" par contient
- Page 134, revendication 2, ligne 2 : avant groupe insérer " un atome de fluor, chlore ou brome, un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone un groupe trifluorométhyle ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 4 atomes de cuivre," ;
- Page 134, (revendication 3), ligne 6 : corriger les R en R^1 et R^2 ;
- Page 134, ligne 7 : ajouter après "hydrogène" "(sauf R_1)" ;
- ligne 8 : après "alcoyle" ajouter "tel que défini mais" ;
- ligne 9 : après "alcoxy-carbonyle" ajouter "tel que défini mais" ;
- ligne 11 : après "aminocarbonyle" ajouter "tel que défini mais" ;
- ligne 15 : après "alcoxyaminocarbonyle" ajouter "tel que défini mais" ;
- ligne 17 : après "alcanesulfonamidocarbonyle" ajouter "tel que défini mais" ;
- ligne 19 : après "alcynyle" ajouter "tel que défini mais" ;
- ligne 34 : après "carbone" ajouter "ou diéthylamine" ;
- Page 138, ligne 23 : après " R^7 " insérer "représente un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 7 atomes de carbone, substitué ou non par un groupe cyano, hydroxy, ou bien un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 7 atomes de carbone, ou au moins un atome d'halogène" ;
- ligne 23 : lire "et B est comme défini ci-dessus" ;
- Page 139, ligne 2 : corriger les "R" en " R^1 " et " R^2 " ;
- Page 141, ligne 8 : lire "alcoylène"
- ligne 30 : lire "alcanesulfonamido" ;
- Page 142, ligne 8 : supprimer le second "par" ;
- ligne 11 : lire " R^2 " ;
- Page 143, ligne 1 : modifier "8" en "4" ; et remplacer " T^1 " en " T^1 " ;
- ligne 3 : remplacer " T^1 " par " T^1 " ;

- Page 144, ligne 25 : remplacer "1" par "2" ;
- Page 146, ligne 29 : après "slovant" ajouter "inerte" ;
ligne 32 : remplacer "éventuellement" par "nécessairement"
ligne 34 : remplacer "nécessairement" par "éventuellement"
- Page 147, ligne 21 : remplacer "hydrure" par "hydrolyse" ;
- Page 148, ligne 6 : supprimer "trans" ;
- Page 194, ligne 6 : après "effectuée" ajouter "éventuellement" ;
ligne 14 : après "revendication" ajouter 10 ;
ligne 21 : supprimer "A" ;
- Page 151, dernière ligne : lire " R^e , R^f , B et R^g " ;
- Page 152, ligne 13 : "remplacer " 5^9 " par " R^9 " ;
- Page 153, ligne 20 : lire " $R^1 R^2$ N..." (sans virgule après R^1) ;
ligne 22 : lire " C_{2-9} " ;
ligne 23 : lire "par" ;
ligne 25 : lire " $-(C=O)Het$ " ;
ligne 26 : remplacer "hydrogène" par "halogène" .

Brevet N°

84914

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 14 juillet 1983

Titre délivré :



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: MAY & BAKER LIMITED, Dagenham, Essex RM10 (1)
7XS, Grande-Bretagne, représentée par Maître Alain RUKAVINA,
avocat à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, agissant en (2)
qualité de mandataire
dépose(nt) ce
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg: (3)
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: (4)

"Alcoylamino N-phényl pyrazole et N-phényl pyrazole lactames
herbicides".

2. la délégation de pouvoir, datée de Dagenham le 21 juin 1983.
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 14 juillet 1983

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

Monsieur Leslie Roy HATTON, 558, Galleywood Road, Chelmsford, (5)
Essex; Monsieur Edgar William PARNELL, 10, Brookside, Emerson
Park, Hornchurch, Essex; Monsieur David Alan ROBERTS, 78, Brick-
hill Drive, Bedford, Bedfordshire; tous les trois en Grande-Bretagn
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) brevets d'invention déposée(s) en (7) Grande-Bretagne
le 15 juillet 1982 sous le no 82.206611 et 15 juillet 1982 (8)
sous le no 82.206612

au nom de la déposante (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

11a, boulevard Joseph II (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 dix-huit 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:

14 juillet 1983

à 15.00 heures



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

2.4729.

Revendication de la priorité
de(s) la demande(s) correspondante(s)
déposée(s) en Grande-Bretagne
le 15 juillet 1982
sous les nos 82 206611 et 82.206612.



M E M O I R E D E S C R I P T I F
déposé à l'appui d'une demande de
B R E V E T D ' I N V E N T I O N
au Grand-Duché de LUXEMBOURG
au nom de MAY & BAKER LIMITED
pour: "Alcoylamino N-phényl pyrazole
et N-phényl pyrazole lactames herbicides".



La présente invention concerne des dérivés du N-phénylpyrazole, des compositions les contenant et leur utilisation comme herbicides.

Dans J. Org. Chem. Vol. 23, 191-200 (1958), C.C. Cheng et R.K. Robins ont décrit des expériences pour la
5 préparation des 6-alcoyl-4-hydroxypyrazole[3,4-d]-pyrimidines comme analogues de produits de dégradation de la pseudovitamine B₁₂. Selon les auteurs, ces dérivés de pyrazole [3,4-d]-pyrimidine n'ont révélé aucune activité
10 antitumeur significative mais ont affecté la croissance de bactéries. Comme produits de départ ils ont utilisé des 1-phényl-5-acétylamino-4-cyanopyrazoles de formule générale I ci-dessous, dans laquelle R représente les radicaux phényle, 2-chlorophényle, 4-chlorophényle, 4-bromophényle,
15 4-nitrophényle ou 4-méthylphényle. Le composé de formule générale I dans laquelle R représente un groupe phényle a également été décrit par T. Higashino, Y. Iwai et E. Hayashi, cf. Chem. Pharm. Bull., 24 (12), 3120-3134 (1976) comme intermédiaire dans la préparation du
20 1-phényl-1H-pyrazole[3,4-d]-pyrimidine-5-oxyde. Aucune de ces publications ne suggère que des composés de formule générale I ou d'autres composés décrits possède ou pourrait posséder une activité herbicide.

Comme résultat de la recherche et de l'expérimentation, il a été découvert, de manière surprenante, que
25 certains dérivés du N-phénylpyrazole possèdent des propriétés herbicides intéressantes.

La présente invention propose donc, comme herbicides, de nouveaux dérivés du N-phénylpyrazole de
30 formule générale II ci-dessous, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III ci-dessous, dans laquelle, R¹ représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8, et de préférence de 1 à 4, atomes de carbone, ou un groupe alcényle ou alcynyle
35 linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8, et de préférence de



2 à 4, atomes de carbone, les groupes alcoyles, alcényle et alcynyle de la définition de R^1 étant non substitués ou substitués par un groupe cyano, hydroxy, alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe
5 carboxy, un groupe alkoxy-carbonyle contenant de 2 à 9, et de préférence de 2 à 7, atomes de carbone, un groupe aminocarbonyle substitué ou non par un ou deux groupes alcoyle, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 8, et de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et qui, lorsque le groupe aminocarbonyle est substitué par deux groupes alcoyle, peuvent
10 être identiques ou différents, ou substitué par un ou deux groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 8, et de préférence de 2 à 4, atomes de carbone et qui, lorsque le groupe aminocarbonyle est substitué par deux groupes alcényle ou alcynyle, peuvent être identiques ou différents, un groupe alcoxyaminocarbonyle dont la
15 partie alcoxy contient de 1 à 8, et de préférence de 1 à 4, atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée, un groupe alcanesulfonamidocarbonyle, dans lequel la partie alcane contient de 1 à 8, et de préférence de 1 à 4, atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée, un groupe
20 $-C(=O)Het$ dans lequel Het représente un groupe hétérocyclique azoté, saturé ayant de 3 à 7 atomes dans le cycle, y compris jusqu'à deux hétéroatomes supplémentaires choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre, et relié au groupe
25 $-C(=O)Odu$ groupe $-C(=O)Het$ par l'atome d'azote, comme par exemple le groupe morpholino, ou un ou plus atomes d'halogène, chlore, ou R^1 représente un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone non
30 substitués ou substitués par un ou plusieurs groupes alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle ou éthyle, R^2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe dans lequel la définition de R^1 est comme déjà définie, ou bien R^1 représente un groupe
35 alcoylthio dans lequel la partie alcoyle contient de 1 à 4



atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée et R^2 représente un atome d'hydrogène, ou bien A représente un groupe de formule générale III A ci-dessous, dans laquelle R^p représente un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe amino substitué par un ou deux groupes alcoyle, linéaires ou ramifiés, contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, et qui, quand le groupe amino est substitué par deux groupes alcoyles, peuvent être identiques ou différents, et R^q représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien A représente un groupe de formule générale IV ci-dessous, dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e et R^f , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone et m représente 0, 1 ou 2 et B représente un groupe de formule générale V ci-dessous, dans laquelle R^g représente un atome de fluor, chlore ou brome, un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone substitué ou non par au moins un atome d'halogène, par exemple de fluor, comme le groupe trifluorométhyle, ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 4 atomes de carbone, R^h représente un atome de fluor, chlore ou brome, ou un groupe nitro, méthyle ou éthyle et R^j , R^k et R^n , identiques ou différents, représentent chacun un atome de fluor, chlore ou brome ou un groupe nitro, méthyle ou éthyle, ou bien R^h et R^j représentent chacun un atome d'hydrogène et quand R^l et/ou R^2 représente un groupe alcoyle, alcényle ou alcynyle substitué par un groupe carboxy, les sels avec des bases acceptables en agriculture.

Il faut comprendre que, lorsque R^2 est autre que l'atome d'hydrogène, les groupes représentés par les symboles R^1 et R^2 dans la formule générale III peuvent

être identiques ou différents. De même quand m représente 1 ou 2, R^a et R^b des parties du groupe de la formule générale IV ci-dessous dans les formules générales VI et VII peuvent être identiques ou différents.

5 Lorsque A représente un groupe de formule générale III, R^1 représente de préférence un groupe alcoyle contenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, substitué ou non comme indiqué précédemment.

10 Lorsque A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle substitué comme indiqué précédemment, R^1 représente de préférence un groupe éthyle 1-méthyléthyle ou propyle, substitué comme indiqué précédemment ou, de préférence, un groupe méthyle substitué comme indiqué précédemment.

15 De préférence, lorsque A représente un groupe de formule générale III, R^1 représente un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, sec-butyle, iso-butyle, prop-2-ényle, prop-2-ynyle, méthoxycarbonylméthyle, éthoxycarbonylméthyle, n-propoxycarbonylméthyle, 20 iso-propoxycarbonylméthyle, n-butoxycarbonylméthyle, n-pentyloxycarbonylméthyle, n-hétyloxycarbonylméthyle, carboxyméthyle, carbamylméthyle, méthylaminocarbonylméthyle, éthylaminocarbonylméthyle, n-propylaminocarbonylméthyle, diéthylaminocarbonylméthyle, méthoxyméthyl, 25 2-méthoxycarbonyléthyle, 2-éthoxycarbonyl-1-méthyléthyl, 2-méthoxycarbonyléthyl, 3-méthoxycarbonylpropyl, 2-éthoxycarbonyléthyl, 2-di-(n-butyl)aminocarbonyl-1-méthyléthyl, 2-di-(n-propyl)aminocarbonyl-1-méthyléthyl, 2-éthoxycarbonylpropyl, 2-carboxypropyl, 2-carboxy-1-méthyléthyl, 30 2-carboxyéthyl, méthoxyaminocarbonylméthyl, morpholino-4-ylcarbonylméthyle, 2-chloroéthyle, ou 2-hydroxyéthyle et R^2 représente un groupe méthyle ou n-propyle ou, plus spécialement, un atome d'hydrogène, ou bien R^1 représente un groupe éthylthio, n-propylthio, iso-propylthio ou 35 n-butylthio et R^2 représente un atome d'hydrogène.



Lorsque A représente un groupe de formule générale III A, R^P représente de préférence un groupe méthoxy, éthoxy, n-propoxy ou diéthylamino et R^Q représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle par exemple A

5 représente méthoxyméthylèneamino, éthoxyméthylèneamino, n-propoxyméthylèneamino, éthoxyéthylidèneamino ou diéthylaminométhylèneamino.

Lorsque A représente un groupe de formule générale IV, A représente de préférence un groupe 2-oxo-azetidin-1-yle, 3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yle, 4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yle, 4-éthyl-2-oxo-azetidin-1-yle, 2-oxo-4-n-propyl-azetidin-1-yle, 3,3-diméthyl-2-oxo-azetidin-1-yle, 3,4-diméthyl-2-oxo-azetidin-1-yle, 4,4-diméthyl-2-oxo-azetidin-1-yle, 4-n-hexyl-2-oxo-azetidin-1-yle, 2-oxo-pyrrolidin-1-yle, 3-méthyl-2-oxo-pyrrolidin-1-yle ou 5-méthyl-2-oxo-pyrrolidin-1-yle.

10
15

De préférence, R^G représente un atome de fluor ou de chlore ou un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, isopropyle ou trifluorométhyle, R^H représente un atome de fluor ou de chlore, R^J représente un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, R^K représente un atome d'hydrogène ou de fluor et R^N représente un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore.

20

Plus spécialement, B représente un groupe 2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényle, 2,4,6-trichlorophényle, 2-chloro-4-méthylphényle, 2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényle, 2,4-dichlorophényle, 2-chloro-4-iso-propylphényle, 4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényle, 2,3,4,6-tétrachlorophényle, 4-chloro-2,3,5,6-tétrafluorophényle 2-nitro-4-trifluorométhylphényle, 4-bromo-2,3,5,6-tétrafluorophényle, 2,6-dibromo-4-trifluorométhylphényle pentafluorophényle, 2-chloro-4-éthylphényle, 2,3,4,6-tétrafluorophényle ou, de préférence, 2,3,4-trichlorophényle ou

25
30
35

2-chloro-4-trifluorométhylphényl.



Par le terme "sels avec des bases acceptables au point de vue agricole" on entend les sels dont les cations sont connus et acceptés dans la manière de composer des sels des acides ayant une activité pesticide pour les utilisations dans l'agriculture ou l'horticulture. De préférence, les sels sont diluables dans l'eau. Des sels appropriés avec des bases comprennent ceux de métal alcalin (par exemple sodium et potassium), de métal alcalino-terreux (par exemple calcium et magnésium), des sels d'ammonium ou d'amine (par exemple diéthanolamine, triéthanolamine, octylamine, morpholine et diéthylméthylamine).

Il faut comprendre que chaque fois qu'une référence est faite, dans la présente description, aux composés de la formule générale II, il est entendu qu'une telle référence comprend aussi les sels avec des bases acceptables au point de vue agricole des composés de la formule générale II.

Dans la suite de la description, les composés sont désignés selon la nomenclature chimique anglaise IUPAC.

Les composés suivants de formule générale II sont d'un intérêt particulier comme herbicides.

Composé N°.

- | | |
|---|--|
| 1 | 4-Cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole |
| 2 | 4-Cyano-5-n-propylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole |
| 3 | 4-Cyano-5-méthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole |
| 4 | 4-Cyano-5-(prop-2-ényl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole |
| 5 | 4-Cyano-5-(prop-2-ynyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole |
| 6 | 4-Cyano-5-isopropylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole |
| 7 | 5-n-Butylamino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole |

	8	4-Cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	9	4-Cyano-5-(4-éthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
5	10	4-Cyano-5-(3,3-diméthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	11	4-Cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
10	12	4-Cyano-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	13	4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluoro-pyrazole
	14	4-Cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,4,6-trichlorophényl)pyrazole
15	15	4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluoro-méthylphényl)-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
	16	1-(2-Chloro-4-méthylphényl)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
20	17	4-Cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
	18	4-Cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
25	19	1-(2-Chloro-4-isopropylphényl)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
	20	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
30	21	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)pyrazole
	22	4-Cyano-5-(3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
35	23	5-iso-Butylamino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole

	24	5-sec-Butylamino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	25	5-sec-Butylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole
5	26	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-iso-propylaminopyrazole
	27	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-méthylaminopyrazole
10	28	5-n-Butylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole
	29	5-iso-Butylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole
15	30	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-propylaminopyrazole
	31	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthylaminopyrazole
	32	4-Cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-n-méthylaminopyrazole
20	33	4-Cyano-5-éthylamino-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)pyrazole
	34	4-Cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-n-propylaminopyrazole
25	35	4-Cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-n-propylaminopyrazole
	36	4-Cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-méthylaminopyrazole
	37	4-Cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-iso-propylaminopyrazole
30	38	4-Cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-éthylaminopyrazole
	39	4-Cyano-5-di(n-propyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
35	40	4-Cyano-5-diméthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole

- 41 4-Cyano-5-éthoxycarbonylméthyl-
amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-
pyrazole
- 5 42 4-Cyano-5-n-propylamino-1-(2,3,5,6-
tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)-
pyrazole
- 43 5-Carboxyméthylamino-4-cyano-1-(2,3,4-
trichlorophényl)pyrazole
- 10 44 5-Carboxyméthylamino-1-(2-chloro-4-
trifluorométhylphényl)-4-cyano pyrazole
- 45 5-Carboxyméthylamino-4-cyano-1-(4-
éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-
pyrazole
- 15 46 5-Carboxyméthylamino-4-cyano-1-
(2,4,6-trichlorophényl)pyrazole
- 47 4-Cyano-5-(2-hydroxyéthyl)amino-1-
(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
- 48 5-(2-Chloroéthyl)amino-4-cyano-1-
2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
- 20 49. 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-
4-cyano-5-éthoxycarbonylméthylamino-
pyrazole
- 25 50 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-
4-cyano-5-méthoxycarbonylméthylamino-
pyrazole
- 30 51 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-
4-cyano-5-n-propoxycarbonylméthyl-
aminopyrazole
- 52 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-
4-cyano-5-iso-propoxycarbonylméthyl-
aminopyrazole
- 53 5-n-Butoxycarbonylméthylamino-1-(2-
chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-
cyanopyrazole
- 35 54 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-

		4-cyano-5-n-pentyloxycarbonylméthyl-aminopyrazole
	55	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-hexyloxycarbonylméthyl-aminopyrazole
5		
	56	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthylaminocarbonylméthyl-aminopyrazole
	57	5-Carbamylméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-pyrazole
10		
	58	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-méthylaminocarbonylméthyl-aminopyrazole
	59	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-propylaminocarbonylméthyl-aminopyrazole
15		
	60	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-diéthylaminocarbonylméthyl-aminopyrazole
20		
	61	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-pentylaminocarbonylméthyl-aminopyrazole
	62	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-hexylaminocarbonylméthyl-aminopyrazole
25		
	63	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-octylaminocarbonylméthyl-aminopyrazole
	64	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(morpholin-4-yl)carbonylméthyl-aminopyrazole
30		
	65	4-Cyano-5-éthylamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
35		
	66	4-Cyano-5-(4,4-diméthyl-2-oxo-azetidin-

			1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	67		4-Cyano-5-(3,4-diméthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	68		4-Cyano-5-(5-méthyl-2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
5	69		4-Cyano-5-(3-méthyl-2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	70		4-Cyano-5-(2-oxo-4-n-propylazetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
10	71		4-Cyano-5-(4-n-hexyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	72		1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
15	73		4-Cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4,6-tétrachlorophényl)-pyrazole
	74		1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(4-éthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
20	75		1-(2-Chloro-4-méthylphényl)-4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)pyrazole
	76		4-Cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4,6-tétrafluorophényl)-pyrazole
25	77		1-(4-Chloro-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
	78		4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)-pyrazole
30	79		1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
	80		4-Cyano-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
35			

	81	4-Cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
	82	4-Cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-(3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)pyrazole
5	83	4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-éthylthioaminopyrazole
	84	4-Cyano-5-iso-propylthioamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
10	85	1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-iso-propylthioaminopyrazole
	86	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-propylthioaminopyrazole
	87	5-n-Butylthioamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole
15	88	4-Cyano-5-éthylthioamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	89	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthylthioaminopyrazole
20	90	4-Cyano-5-éthoxyméthylèneamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	91	1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthoxyméthylèneaminopyrazole
	92	4-Cyano-5-éthoxyméthylèneamino-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-pyrazole
25		
	93	4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trichlorométhylphényl)-5-éthoxyméthylèneamino-pyrazole
30	94	4-Cyano-5-éthoxyméthylèneamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)-pyrazole
	95	4-Cyano-5-méthoxyméthylèneamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
35	96	4-Cyano-5-(1-éthoxyéthylidèneamino)-

		1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	97	4-Cyano-5-n-propoxyméthylèneamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole.
5	98	4-Cyano-5-(méthoxyméthyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
	99	4-Cyano-5-(éthoxyméthylène)amino-1-(2-nitro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
	100	1-(4-bromo-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-4-cyano-5-(éthoxyméthylène)amino-pyrazole
10	101	4-Cyano-1-(2,6-dibromo-4-trifluorométhylphényl)-5-(éthoxyméthylène)-aminopyrazole
	102	4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-méthylaminopyrazole
	103	4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(diéthylaminométhylène)aminopyrazole
15	104	4-Cyano-5-(éthoxyméthylène)amino-1-pentafluorophénylpyrazole
	105	1-(2-Chloro-4-éthylphényl)-4-cyano-5-(éthoxyméthylène)aminopyrazole
20	106	1-(2-Chloro-4-éthylphényl)-4-cyano-5-méthylaminopyrazole
	107	4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-n-propylaminopyrazole
	108	4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-di(n-propyl)aminopyrazole
25	109	4-Cyano-5-méthoxyméthylamino-1-(pentafluorophényl)pyrazole
	110	4-Cyano-1-(2,6-dibromo-4-trifluorométhylphényl)-5-méthylaminopyrazole
30	111	4-Cyano-5-méthylamino-1-(pentafluorophényl)-pyrazole
	112	4-Cyano-5-méthylamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
	113	4-Cyano-5-méthoxycarbonylméthylamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
35		tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole

- 114 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-hydroxyéthyl)aminopyrazole
- 115 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-octyloxy-carbonylméthylaminopyrazole
- 5 116 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-iso-propylaminocarbonylméthyl-aminopyrazole
- 117 5-n-Butylaminocarbonylméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole
- 118 4-Cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-méthoxycarbonyléthyl)-aminopyrazole
- 10 119 4-Cyano-5-(2-éthoxycarbonyl-1-méthyléthyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
- 120 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-méthoxycarbonyléthyl)aminopyrazole
- 15 121 4-Cyano-5-(3-méthoxycarbonylpropyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
- 122 4-Cyano-5-(2-éthoxycarbonyléthyl)amino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
- 20 123 4-Cyano-5-[2-di-(n-butyl)aminocarbonyl-1-méthyl-éthyl]amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole
- 124 4-Cyano-5-[2-di-(n-butyl)aminocarbonyléthyl]amino-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
- 25 125 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-[2-di-(n-butyl)aminocarbonyléthyl]amino-pyrazole
- 126 4-Cyano-5-[2-di-(n-propyl)aminocarbonyl-1-méthyléthyl]amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole
- 30 127 4-Cyano-5-(2-éthoxycarbonylpropyl)amino-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)pyrazole
- 128 5-(2-Carboxypropyl)amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)pyrazole
- 35 129 5-(2-Carboxy-1-méthyléthyl)amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole

- 130 5-(2-Carboxyéthyl)amino-4-cyano-1-(4-éthyl-
2,3,5,6-tétrafluorophényl)pyrazole
- 131 5-(2-Carboxyéthyl)amino-4-cyano-1-(2,6-
dichloro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole
- 5 132 5-(2-Carboxyéthyl)amino-1-(2-chloro-4-trifluoro-
méthylphényl)-4-cyanopyrazole
- 133 1-(2-Chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-
5-(méthoxyaminocarbonylméthylamino)pyrazole.

Une caractéristique de la présente invention, est
10 de fournir un procédé pour combattre la croissance des
mauvaises herbes (c'est à dire la végétation non souhaitée)
à un endroit donné qui comprend l'application d'une
certaine quantité efficace comme herbicide, d'au moins un
dérivé de N.phénylpyrazole de formule générale II. Dans ce
15 but, les dérivés du N.phénylpyrazole sont utilisés normale-
ment sous forme de compositions herbicides (c'est à dire en
association avec des diluants ou supports compatibles,
propres à entrer dans des compositions herbicides), comme
par exemple celles qui sont décrites plus loin. Les compo-
20 sés de formule générale II font preuve d'une activité
herbicides contre les adventices dicotylédones et monocoty-
lédones (par exemple des graminées) en application de pré
et/ou de post levée.

Le terme "application de pré-levée" signifie appli-
25 cation au sol, dans lequel les graines ou les plantules
d'adventices sont présentes, avant la levée des adventices
au dessus de la surface du sol. Le terme "application de
post-levée" signifie application aux parties aériennes ou
exposées des adventices qui ont poussé au dessus de la
30 surface du sol. Par exemple, les composés de formule
générale II, peuvent être utilisés pour combattre la
croissance d'adventices dicotylédones, telles que :
Aethusa cynapium, Abutilon theophrasti, Amaranthus
retroflexus, Amsinckia intermedia, Anagallis arvensis,
35 Anthemis arvensis, Atriplex patula, Bidens pilosa, Brassica



nigra, Capsella bursa-pastoris, Chenopodium album,
Chrysanthemum segetum, Cirsium arvense, Datura stramonium,
Desmodium tortuosum, Emex australis, Euphorbia helioscopia,
Fumaria officinalis, Galeopsis tetrahit, Galium aparine,
5 Geranium dissectum, Ipomea purpurea, Lamium purpureum,
Lapsana communis, Matricaria inodora, Monochoria vaginalis,
Papaver rhoeas, Physalis longifolia, Plantago lanceolata,
Polygonum spp., (par exemple Polygonum lapathifolium,
Polygonum aviculare, Polygonum convolvulus and Polygonum
10 persicaria), Portulaca oleracea, Raphanus raphanistrum,
Rotala indica, Rumex obtusifolius, Saponaria vaccaria,
Scandix pecten-veneris, Senecio vulgaris, Sesbania florida,
Sida spinosa, Silene alba, Sinapis arvensis, Solanum
nigrum, Sonchus arvensis, Spergula arvensis, Stellaria
15 media, Thlaspi arvense, Tribulus terrestris, Urtica urens,
Veronica hederifolia, Veronica persica, Viola arvensis et
Xanthium strumarium, et des graminées, par exemple,
Alopecurus myosuroides, Apera spica-venti, Agrostis
stolonifera, Avena fatua, Avena ludoviciana, Brachiaria
20 spp., Bromus sterilis, Bromus tectorum, Cenchrus spp.,
Cynodon dactylon, Digitaria sanguinalis, Echinochloa
crus-galli, Eleusine indica, Setaria viridis et Sorghum
halepense et laiches, par exemple Cyperus esculentus,
Cyperus iria et Cyperus rotundus, et Eleocharis acicularis.
25

Les quantités de composés de formule générale II
 qu'on applique varient selon la nature des adventices, les
 compositions utilisées, le moment du traitement, les condi-
 tions climatiques et édaphiques et (quand on les utilise
 pour combattre la croissance des adventices dans des zones
 30 de culture) la nature des cultures. Pour les traitements
 des zones de culture, la dose d'application doit être
 suffisante pour combattre la croissance des adventices sans
 nuire à la culture de manière sensible et permanente. En
 général, en tenant compte de ces facteurs, des doses
 35 d'application comprises entre 0,01 kg et 10 kg de matière



active par hectare donnent des résultats satisfaisants. Cependant, il est entendu que les doses d'application utilisées seront plus ou moins fortes selon le problème de désherbage particulier qu'il faut résoudre.

5 Les composés de formule générale II peuvent servir à combattre sélectivement la croissance des adventices, par exemple à combattre la croissance des espèces mentionnées plus haut, en traitement de pré ou de post-levée par application dirigée ou non, c'est à dire pulvérisation
10 dirigée ou non, d'un terrain envahi par les adventices, qui est employé, ou destiné à être employé, à la culture, par exemple des céréales, c'est à dire blé, orge, avoine, maïs et riz, soja, haricots nains, fèverolles, petits pois, luzerne, coton, arachide, lin, oignons, carottes, choux,
15 colza, tournesol, betterave sucrière et prairie permanente ou cultivée, avant ou après le semis ou avant ou après la levée de la culture. Pour combattre de manière sélective les mauvaises herbes dans un champ envahi par les adventices, qui est employé ou destiné à être employé pour la
20 culture, par exemple les cultures mentionnées ci-dessus, il convient particulièrement d'appliquer des doses comprises entre 0,01 kg et 4,0 kg et de préférence entre 0,01 kg et 2,0 kg de matière active par hectare. Plus précisément, les composés de formule générale II, peuvent servir à combattre
25 de manière sélective la croissance des dicotylédones par exemple les espèces de dicotylédones mentionnées plus haut, en traitement de pré-levée ou mieux de post-levée, appliqué de manière non directionnelle, d'un terrain employé pour la culture des céréales, avant ou après la levée des cultures et des adventices.
30

Pour ce faire, c'est à dire combattre de façon sélective les adventices dicotylédones par traitement de pré ou de post-levée d'un terrain employé pour la culture des céréales, il convient d'utiliser des doses d'application
35 comprises entre 0,01 kg et 4,0 kg, et de préférence



entre 0,01 kg et 0,2 kg de matière active par hectare.

Les composés de formule II peuvent également servir à combattre la croissance des adventices, spécialement celles mentionnées plus haut, en application de pré ou des post-levée dans des vergers établis et d'autres zones arboricoles, par exemple des forêts, bois, parcs, et des plantations, comme la canne à sucre, le palmier à huile et les plantations de caoutchouc. pour ce faire, il faut appliquer de manière dirigée ou non (par exemple par pulvérisation) aux adventices ou au sol qui les renferme vraisemblablement, avant ou après la plantation des arbres ou plantations, à des doses comprises entre 0,25 kg et 10,0 kg et de préférence entre 1,0 kg et 4,0 kg de matière active par hectare.

Les composés de formule générale II peuvent également servir à combattre la croissance d'adventices, plus spécialement celles mentionnées plus haut, dans des endroits qui ne sont pas des zones de culture mais où on désire néanmoins se débarrasser des mauvaises herbes. Comme exemple de ces zones non cultivées, on peut citer les terrains d'aviation, les sites industriels, les voies ferrées, les bas côtés des routes, les berges des fleuves, les canaux d'irrigation ou autres, les broussailles et les terrains non cultivés ou en jachère, en particulier le endroits où l'on souhaite contrôler la croissance des mauvaises herbes pour réduire les risques d'incendie. Utilisés dans ce but, pour lequel on recherche le plus souvent un effet herbicide total, les composés actifs sont généralement employés à des taux d'application plus élevés que ceux qui ont été mentionnés plus haut pour les zones de culture. Le dosage précis dépendra de la nature de la végétation et de l'effet recherché. Il sera recommandé de procéder à ces applications de pré ou de post-levée, de manière dirigée ou non (par pulvérisation) à des doses d'application comprises entre 2,0 kg et 10,0 kg est de

préférence entre 4,0 kg et 10,0 kg de matière active par hectare.

Si on les utilise pour combattre la croissance des adventices, en application de pré-levée, les composés de formule générale II sont incorporés au sol qui renferme les adventices.

Quand on utilise les composés de formule générale II pour combattre la croissance des adventices en application de post-émergence, c'est à dire application aux parties aériennes ou exposées des adventices levées, on appréciera que les composés de formule générale II viennent aussi en contact avec le sol et puissent alors exercer un contrôle de pré-levée sur les adventices présentes dans le sol qui lèveront par la suite. Si l'on désire un contrôle particulièrement prolongé, on pourra renouveler si nécessaire l'application des composés de formule générale II.

Selon une autre caractéristique, la présente invention concerne des compositions à usage herbicide comprenant un ou plusieurs dérivés de N-phénylpyrazole, de formule générale II, en association avec, et de préférence dispersés de manière homogène dans un ou plusieurs diluants ou supports compatibles, acceptables pour des herbicides, c'est à dire des diluants ou des supports de type généralement reconnu par l'homme de l'art comme pouvant entrer dans la composition d'herbicides, et qui sont compatibles avec les composés de formule générale II. L'expression "dispersés de manière homogène" permet d'inclure les compositions pour lesquelles les composés de formule générale II sont dissous dans les autres composants. L'expression "compositions herbicides" est utilisée dans le sens large, etc. non seulement les compositions herbicides prêtes à l'emploi, mais aussi les concentrés qui doivent être dilués avant l'emploi.

Les compositions contiennent de préférence entre 0,05 et 90 % en poids d'un ou plusieurs composés de formule

générale II.

Les compositions herbicides peuvent contenir à la fois un diluant ou un support et un agent tensio-actif (par exemple un agent mouillant, dispersant, ou émulsifiant).

5 Les agents tensio-actifs, qui peuvent entrer dans les compositions herbicides de la présente invention, peuvent être de type ionique ou non ionique, par exemple des sulforicinoléates, des dérivés d'ammonium quaternaire, des produits à base de condensats d'oxyde d'éthylène avec des
10 alcoyl ou polyaryl phénols, par exemple les nonylou octyl-phénols, des esters d'acide carboxylique et d'anhydrosorbitols rendus solubles par l'éthérification des groupes hydroxy libres par condensation avec l'oxyde d'éthylène, les sels de métal alcalins ou alcalino-terreux
15 d'esters d'acide sulfurique et sulfoniques, comme le dinonyl- et le dioctyl-sulfonosuccinates de sodium, les sels de métal alcalins ou alcalino-terreux de dérivés d'acide sulfonique de haut poids moléculaire, comme les lignosulfates de sodium et de calcium.

20 Les compositions selon l'invention peuvent comprendre jusqu'à 10 % par exemple de 0,05 % à 10 % d'agent tensio-actif, mais des proportions supérieures peuvent être utilisées notamment dans les suspensions concentrées liquides émulsifiables (la proportion peut alors aller
25 jusqu'à 15 %) ou dans des concentrés liquides solubles dans l'eau (la proportion peut alors aller jusqu'à 25 %)

On peut citer comme exemples de diluants ou supports solides convenables le silicate d'aluminium, le talc, la magnésie calcinée, le kieselguhr, le phosphonate
30 tricalcique, la poudre de liège, le noir de carbone absorbant, et les argiles comme le kaolin ou la bentonite. Les compositions solides (qui peuvent être des poudres pour poudrage, des granulés, ou des poudres mouillables) se préparent de préférence par broyage des composés de formule
35 générale II dissous dans des solvants volatils, puis évapo-



ration des solvants et, si nécessaire, broyage des produits de manière à obtenir des poudres. Les formulations en granulés se préparent en faisant absorber les composés de formule générale II (dissous dans des solvants volatils) par les diluants ou supports solides sous forme de granulés, puis en faisant évaporer les solvants, ou en mettant sous forme de granulés les compositions en poudres obtenues comme décrit plus haut. Les compositions herbicides solides, en particulier les poudres mouillables, peuvent contenir des agents mouillants ou dispersants (comme par exemple ceux ces types mentionnés plus haut), qui peuvent également, sous forme solide, servir de diluants ou de supports.

Les compositions liquides selon l'invention peuvent se présenter sous la forme de solutions aqueuses, organiques ou hydro-organiques, de suspensions ou d'émulsions qui peuvent contenir un agent tensio-actif.

Les diluants liquides qui conviennent dans les compositions liquides comprennent l'eau, l'acétophénone, la cyclohexanone, l'isophorone, le toluène, le xylène et les huiles minérales, animales ou végétales (ainsi que des mélanges de ces diluants). Les agents tensio-actifs qui peuvent se trouver dans les compositions liquides, sont ioniques ou non ioniques (par exemple des types mentionnés plus haut) est peuvent, sous forme liquide, servir également de diluants ou de supports.

Les poudres mouillables et les compositions liquides sous forme de concentrés, peuvent se diluer dans l'eau ou d'autres diluants appropriés, par exemple des huiles végétales ou minérales, particulièrement dans le cas de concentrés liquides, dont le diluant ou le support est une huile, pour donner des compositions prêtes à l'emploi. Si on le désire, les compositions liquides de composé de formule générale II, peuvent s'utiliser sous forme de concentrés auto-émulsionnables, dans lesquels les matières

actives sont dissoutes dans des agents émulsifiants ou dans des solvants contenant des agents émulsifiants compatibles avec les matières actives : la simple addition d'eau à ces concentrés les rend prêts à l'emploi.

5 Les concentrés liquides, pour lesquels le diluant, ou le support est une huile, s'utilisent sans dilution supplémentaire avec la technique de la pulvérisation électrostatique.

10 Les compositions herbicides selon la présente invention peuvent également contenir, si on le désire, des adjuvants usuels comme des adhésifs, des colorants, des colloïdes protecteurs, épaississants, agents de pénétration, stabilisants, agents séquestrants, agents anti-agglomérants, inhibiteurs de corrosion et des conservateurs. Ces
15 adjuvants peuvent aussi servir de supports ou de diluants.

Les compositions herbicides préférées selon l'invention sont les concentrés aqueux en suspension comprenant en poids/volume de 10 à 70 % d'au moins un composé de formule générale II, de 2 à 10 % d'un agent
20 tensio-actif, de 0,1 à 5 % d'un épaississant, de 15 % à 87, et le complément à 100 % en volume d'eau ; les poudres mouillables comprenant en poids, de 10 à 90 % d'au moins un composé de formule générale II, de 2 à 10 % d'un agent tensio-actif et de 8 à 88 % d'un diluant ou support solide;
25 les concentrés liquides solubles dans l'eau comprenant en poids/volume, de 5 à 50 % par exemple de 10 à 30 % d'au moins un composé de formule générale II, de 5 à 25 % d'un agent tensio-actif et un solvant miscible à l'eau comme par exemple le diméthylformamide ou un mélange eau-solvant
30 miscible et le complément à 100 % en volume d'eau ; les concentrés liquides en suspension émulsionnables, comprenant en poids/volume, de 10 à 70 % d'au moins un composé de formule générale II, de 5 à 15 % d'un agent tensio-actif, de 0,1 à 5 % d'un agent épaississant et le complément à 100
35 % en volume de solvant organique ; les granulés comprenant



en poids de 1 à 90 % par exemple 2 à 10% d'au moins un composé de formule générale II, de 0,5 à 7 % par exemple de 0,5 à 2 % d'un agent tensio-actif, de 3 à 98,5 % par exemple de 88 à 97,5 % d'un support granulé, des concentrés émulsionnables comprenant de 0,05 % à 90 % en poids/volume (de préférence de 1 à 60 % de composés de formule générale II), de 0,01 à 10 % en poids/volume, de préférence de 1 à 10 % d'agent tensio-actif et le complément à 100 % en volume de solvant organique.

Les compositions herbicides selon la présente invention peuvent aussi comprendre les composés de formule générale II en association avec, et de préférence répartis de manière homogène dans, un ou plusieurs autres composés actifs comme pesticide, et si on le désire, un ou plusieurs diluants ou supports compatibles acceptables pour les pesticides, des agents tensio-actifs, et des adjuvants usuels comme mentionnés plus haut. On peut citer comme exemple d'autres composés actifs comme pesticides, qui peuvent entrer dans ou être utilisés en association avec, les compositions herbicides de la présente invention, des herbicides, par exemple capables de combattre un plus grand nombre d'espèces d'adventices comme par exemple

Alachlor [2-chloro-2',6'-diéthyl-N-(méthoxyméthyl)-acétanilide], asulam [méthyl(4-aminobenzènesulphonyl)-carbamate], alloxym Na [sel de sodium de 2-(1-allyloxy-aminobutylidene)-5,5-diméthyl-4-méthoxycarbonylcyclohexane-1,3-dione], atrazine [2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine], barban [4-chlorobut-2-ynyl N-(3-chlorophenyl)carbamate], benzoilprop-éthyl [éthyl N-benzoil-N-(3,4-dichlorophényl-2-aminopropionate], bromoxynil [3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile], butachlor [N-(butoxyméthyl)-2-chloro-2',6'-diéthylacétanilide], butylate [S-éthyl N,N-diisobutyl(thiocarbamate)], carbétamide [D-N-éthyl-2-(phénylcarbamoxyloxy)propionamide], chlorfenprop-méthyl [méthyl 2-chloro-3-(4-chloro-

phényl)propionate], chlorpropham [isopropyl N-(3-chloro-phényl)carbamate], chlortoluron [N'-(3-chloro-4-méthylphényl)-N,N-diméthylurea], cyanazine [2-chloro-4-(1-cyano-1-méthyléthylamino)-6-éthylamino-1,3,5-triazine],
 5 cycloate [N'-cyclohexyl-N-éthyl-S-éthyl(thiocarbamate)], 2,4-D [2,4-dichlorophénoxyacétique acid], dalapon [2,2-dichloropropionic acid], 2,4-DB [4-(2,4-dichlorophénoxy)butyric acid], desmédipham [3-(éthoxycarbonylamino)phenyl N-phenyl-carbamate], diallate [S-2,3-dichloro-
 10 allyl-N,N-di-isopropyl(thiocarbamate)], dicamba [3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid], dichlorprop [(+)-2-(2,4-dichlorophénoxy)propionic acid], difenzoquat [sels de 1,2-diméthyl-3,5-diphényl-pyrazolium], diméfuron 4-[2-chloro-4-(3,3-diméthyluréido)phenyl]-2-t-butyl-
 15 1,3,4-oxadiazolin-5-one, dinitramine [N¹,N¹-diéthyl-2,6-dinitro-4-trifluorométhyl-m-phénylenediamine], diuron [N'-(3,4-dichlorophényl)-N,N-diméthylurea], EPTC [S-éthyl N,N-dipropyl(thiocarbamate)], éthofumesate [2-éthoxy-2,3-dihydro-3,3-diméthylbenzofuran-5-yl
 20 méthylsulphonate], flampropisopropyl [isopropyl (+)-2-(N-benzoyl-3-chloro-4-fluoroanilino)propionate], flamprop-méthyl [méthyl (+)-2-(N-benzoyl-3-chloro-4-fluoroanilino)-propionate], fluométuron [N'-(3-trifluorométhylphényl)-N,N-diméthylurea], ioxynil [4-hydroxy-3,5-di-iodobenzo-
 25 nitrile], isoproturon [N'-(4-isopropylphényl)-N,N-diméthylurea], linuron [N-(3,4-dichlorophényl-N-méthoxy-N-méthylurée], MCPA [4-chloro-2-méthylphénoxyacetic acid, MCPB [4-(4-chloro-2-méthylphénoxy)butyric acid],
 mécoprop [(+)-2-(4-chloro-2-méthylphénoxy)propionic acid],
 30 métamitron [4-amino-3-méthyl-6-phényl-1,2,4-triazin-5(4H)-one], méthabenzthiazuron [N-(benzothiazol-2-yl)-N,N'-diméthylurea], métribuzin [4-amino-6-t-butyl-3-(méthylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one], molinate [S-éthyl N,N-hexaméthylène(thiocarbamate)], oxadiazon [3-(2,4-dichloro-5-
 35 isopropoxyphényl)-5-t-butyl-1,3,4-oxadiazolin-2-one],

paraquat [sels de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridylium],
 pébulate [S-propyl N-butyl-N-éthyl(thiocarbanate)],
 phenmedipham [3-(méthoxycarbonylamino)phényl N-(3-méthyl-
 phényl)carbamate], prométryne [4,6-bisisopropylamino-2-
 5 méthylthio-1,3,5-triazine], propachlor [2-chloro-N-
 isopropylacétanilide], propanil [N-(3,4-dichlorophényl)-
 propionamide], propham [isopropyl N-phénylcarbamate],
 pyrazole [5-amino-4-chloro-2-phénylpyridazin-3(2H)-one],
 simazine [2-chloro-4,6-biséthylamino-1,3,5-triazine],
 10 TCA (trichloroacétique acid), thiobencarb [S-(4-chloro-
 benzyl)-N,N-diéthylthiolcarbamate], tri-allate
 [S-2,3,3-trichloroallyl N,N-di-isopropyl(thiocarbamate)]
 ind-trifluralin [2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluoro-
 méthylaniline]; insecticides, par exemple carbaryl
 15 [naphth-1-yl-N-méthylcarbamate]; des pyréthroides
 synthétiques, par exemple perméthrine et cyperméthrine; et
 fongicides, par exemple 2,6-diméthyl-4-tridécy-morpholine,
 méthyl N-(1-butyl-carbamoyl-benzimidazol-2-yl)carbamate,
 1,2-bis-(3-méthoxycarbonyl-2-thioureido)benzène, isopropyl
 20 1-carbamoyl-3-(3,5-dichlorophényl)hydantoin et
 1-(4-chloro-phénoxy)-3,3-diméthyl-1-(1,2,4-triazol-
 1-yl)-butan-2-one.

On peut inclure dans, ou utiliser en association
 avec, les compositions herbicides de la présente invention,
 25 d'autres matières actives sur le plan biologique telles que
 les régulateurs de croissance, comme l'acide succinamique,
 le chlorure de (2-chloroéthyl) triméthylammonium et l'acide
 2-chloroéthane-phosphonique; des fertilisants comme ceux
 contenant de l'azote, du potassium et du phosphore et des
 30 oligo-éléments, bien connus pour le rôle primordial qu'ils
 jouent dans la santé des plantes, comme le fer, le
 magnésium, le manganèse, le cobalt, le cuivre.

Des composés à action pesticide ou d'autres
 matières actives sur le plan biologique qui peuvent entrer
 35 dans ou être utilisés en association avec les compositions



herbicides de la présente invention, par exemple ceux qui sont mentionnés plus haut, et qui sont des acides, peuvent être utilisés, si on le désire, sous forme de dérivés usuels, comme par exemple les sels de métal alcalins, les sels d'amine, et les esters.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, est proposé un produit manufacturé qui comprend au moins un des dérivés de N-phénylpyrazole de formule générale II ou, comme il est préférable, une composition herbicide comme décrite plus haut, qui soit de préférence un concentré herbicide à diluer avant l'emploi, comprenant au moins un des dérivés de N-phénylpyrazole de formule générale II, contenue dans un récipient conçu pour le ou les dérivés de formule générale II sus-mentionnés, ou une composition herbicide donnée, ainsi que des instructions physiquement associées au récipient mentionné ci-dessus, et décrivant le mode d'emploi du ou des dérivés de formule générale II ou de la composition herbicide qui y sont contenus pour lutter contre la croissance des adventices.

Les récipients seront normalement du type de ceux qu'on utilise couramment pour le conditionnement des produits chimiques solides se conservant à température ambiante, et des compositions herbicides plus particulièrement formulées en concentrées : il pourra s'agir de boîtes ou de fûts métalliques, qui pourront être laqués sur leur face interne, et de matières plastiques, de flacons de verre ou de matière plastique, et au cas où le contenu du récipient est un solide, par exemple les compositions herbicides sous forme de granulés, de boîtes qui pourront être en carton, en matière plastique ou en métal, ou bien de sacs. Les récipients auront normalement une capacité suffisante pour contenir des quantités de dérivés de N-phénylpyrazole ou de compositions herbicides suffisantes pour traiter au moins un acre de terrain contre la croissance des adventices, mais n'excéderont pas les tailles

convenant aux méthodes de manutention. Les modes d'emploi
devront être imprimés directement dessus, ou sur une
étiquette ou un papillon fixés au récipient. Les instruc-
tions devront indiquer que le contenu du récipient doit
5 être appliqué, après dilution si nécessaire, pour combattre
les mauvaises herbes, à des doses comprises entre 0,01 kg
et 20 kg de matière active par hectare, de manière et dans
le but décrits plus haut.

Les exemples suivants illustrent les compositions
herbicides selon la présente invention.

Exemple 1

On a formulé le 4-cyano-5-éthylamino (2,3,4-
trichlorophényl) pyrazole en concentré soluble dans l'eau
contenant :

- 15 - 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-
trichloro-phényl)-pyrazole 10 % poids/volume
- Ethylan KEO (produit de condensation
d'oxyde d'éthylène (9-10 moles par mole
de phényl) et de nonyphénol 10 % poids/volume
- 20 - Diméthylformamide à 100 % en volume
en faisant dissoudre l'Ethylan KEO dans une partie de la
diméthylformamide et en ajoutant par la suite la matière
active en chauffant et agitant jusqu'à dissolution complè-
te. La solution ainsi obtenue a ensuite été complétée
25 jusqu'à 100 % en volume avec le reste de la diméthylfor-
mamide.

5 litres de la formulation ci-dessus dissous dans
200 litres d'eau et appliqués en traitement de post-levée
sur un hectare de blé de printemps contrôlent Amaranthus
30 retroflexus, Setaria viridis, Polygonum lapathifolium,
Abutilan theophrasti et Solanum nigrum.

Si on le désire, on peut remplacer, dans la
préparation de concentré soluble dans l'eau ci-dessus, le
4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole par
35 n'importe quel composé de formule générale II.



Exemple 2

On a préparé une poudre mouillable avec :

- 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole 50 % poids/poids
- 5 - Ethylan BCP (produit de condensation d'oxyde d'éthylène (9 moles) et de nonyphénol 5 % poids/poids
- Aérosil (dioxyde de silicium en particules microfines) 5 % poids/poids
- 10 - Célite PF (support : silicate de magnésium synthétique) 40 % poids/poids

On a fait absorber l'Ethylan BCP par l'Aérosil, on les mélange avec les autres ingrédients, on broie ce mélange dans un moulin à marteaux pour obtenir une poudre mouillable à diluer dans l'eau et à appliquer à raison de 1 kg de poudre mouillable pour 300 litres de fluide à pulvériser par hectare, pour combattre Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis, Stellaria media et Galeopsis tetrahit, en traitement de post-levée sur une culture levée du blé d'hiver.

On peut préparer de cette façon sous forme de poudre mouillable similaire, en remplaçant le 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par d'autres composés de formule générale II.

25 Exemple 3

On a préparé un concentré en suspension aqueuse à partir de :

- 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole 50 % poids/volume
- 30 - Ethylan BCP 1,0 % poids/volume
- Sopropon T 36 (sel de sodium d'acide polycarboxylique) 0,2 % poids/volume
- Ethylène glycol 5 % poids/volume
- Rhodigel 23 (gomme polysaccharide) ... 0,15 % poids/volume
- 35 - Eau distillée à 100 % en volume.

en mélangeant intimement les ingrédients, puis en les broyant pendant 24 heures dans un broyeur à billes.

Le concentré ainsi obtenu peut être dispersé dans de l'eau, et appliqué à raison de 1 kg de concentré en suspension aqueuse pour 300 litres de fluide à pulvériser par hectare pour combattre Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis, Stellaria media et Galeopsis tetrahit, en traitement de post-levée sur une culture levée d'orge d'hiver.

On peut préparer de cette façon sous forme de concentré en suspension aqueuse similaire, en remplaçant le 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par d'autres composés de formule générale II.

Exemple 4

On a préparé un concentré en suspension émulsionnable à partir de :

- 4-cyano-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole 50 % poids/volume
- Ethylan TU (produit de condensation d'oxyde d'éthylène (10 moles) et de nonyphénol) 10 % poids/volume
- Bentone 38 (dérivé organique de monmorillonite de magnésium spéciale) 0,5 % poids/volume
- Aramasol H (solvant aromatique contenant principalement des triméthylbenzènes isomères) à 100 % en volume

en mélangeant intimement les ingrédients, puis en les broyant pendant 24 heures dans un broyeur à billes.

Le concentré en suspension émulsionnable ainsi obtenu peut être dilué dans de l'eau et appliqué à raison de 1,5 kg de concentré en suspension émulsionnable pour 100 litres de fluide à pulvériser par hectare pour combattre Setaria viridis, Polygum convolvulus et Chenopodium album, en traitement de post-levée sur une culture de blé semé au printemps.

On peut préparer des concentrés en suspension émulsionnable similaires avec la méthode décrite ci-dessus, en remplaçant le 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par d'autres composés de formule générale II.

Exemple 5

On a préparé des granulés à partir de :

- 4-cyano-5-éthylamino-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole 5 % poids/poids
- Ethylan BCP 1 % poids/poids
- Acide oléique 1 % poids/poids
- Aromasol H 12 % poids/poids
- Granulés 30/60 d'attapulgite (mélange absorbant d'argile et de silice) 81 % poids/poids

en mélangeant le phénylpyrazole, l'Ethylan BCP, l'acide oléique et l'Aromasol H, puis en pulvérisant ce mélange sur les granulés d'Attapulgite. Les granulés ainsi obtenus peuvent s'appliquer, à raison de 20 kg de granulés par hectare, pour combattre Echinochloa crusgalli, Eleocharis acicularis et Monochoria vaginalis en traitement de pré-levée ou en application sur les plantules d'adventices, sur une culture de riz irrigué repiqué.

On peut préparer des granulés analogues avec la méthode décrite ci-dessus en remplaçant les 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par d'autres composés de formule générale II.

Exemple 6 :

On prépare un concentré soluble dans l'eau comprenant :

- 4-cyano-5-éthylamino-1- (2,3,4 trichloro-pyrazole 10 % poids/volume
- Ethylan KEO 10 % poids/volume
- Diméthylformamide à 100 % en volume

En faisant dissoudre l'Ethylan KEO dans une partie de diméthylformamide et en ajoutant un dérivé de pyrazole,

en chauffant et en agitant jusqu'à dissolution.

La solution ainsi obtenue est complétée avec le reste de dyméthylformamide. Le concentré soluble obtenu peut être dilué dans de l'eau et appliqué à raison de 10 litres de concentré soluble dans 200 à 2000 litres de fluide sur un hectare pour contrôler la croissance de Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis et Galeopsis tetrahit par une application en post levée sur culture levée de blé d'hiver au stade du tallage.

10 Exemple 7 :

On prépare une poudre mouillable à partir de :

- 4 cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichloro-phényl) pyrazole 90 % poids/poids
- Arylan S (dodécylbenzènesulfonate de sodium) 2 % poids/poids
- Darvan n°2 (lignosulfate de sodium) 5 % poids/poids
- Celite PF 3 % poids/poids

En mélangeant les ingrédients et en les broyant dans un moulin à marteaux pour obtenir une poudre mouillable qui peut être diluée dans l'eau et appliquée à la dose de 1 kg de poudre mouillable dans 300 litres de fluide de pulvérisation par hectare pour contrôler la croissance de Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis et Galeopsis tetrahit en application des post émergence sur une culture de blé d'hiver.

Des poudres mouillables similaires peuvent être préparées de cette façon en remplaçant le 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par d'autres composés de formule générale II.

30 Exemple 8 :

Une poudre mouillable contenant 50 % poids/poids de 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, préparée de la même façon que dans l'exemple 2, peut être diluée dans l'eau et appliquée à une dose de 0,1 kg de poudre mouillable pour 300 l de fluide à pulvériser par

hectare pour contrôler la croissance de Abutilon theophrasti et de Polygonum convolvulus par une application de post émergence dès le début de la phase végétative de ces adventices dans une culture de blé de printemps.

5 Exemple 9 :

Une poudre mouillable contenant 50 % poids/poids de 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, préparée de la même façon que dans l'exemple 2, peut être diluée dans l'eau et appliquée à une dose de 40 kg de
10 poudre mouillable pour 600 l de fluide à pulvériser par hectare afin d'obtenir un effet herbicide total sur la végétation dans un lieu qui n'est pas une zone de culture.

Exemple 10 :

On a préparé un concentré émulsionnable à partir de
15 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole 20 % poids/volume
Soprophor BSU (condensé de tristyrylphénol
et d'oxyde d'éthylène contenant 18 moles
d'oxyde d'éthylène) 3,75 poids/volume
20 Arylan CA (70 % de dodécylbenzène sulfonate de calcium) 3,75 poids/volume
Isophorone 60 % poids/volume
Aromasol H q.s.p. 100 % du volume
par dissolution du Soprophor BSU et de l'Arylan CA dans une
25 partie de l'isophorone puis addition du phénylpyrazole, en chauffant et en ajoutant jusqu'à dissolution. Le reste de l'isophorone est ensuite ajouté et la solution complétée jusqu'à 100 % du volume en ajoutant l'Aromasol H. Le
30 concentré émulsionnable ainsi obtenu pouvait être dilué dans l'eau et appliqué à une dose de 1 litre de concentré dans 200 litres de fluide à pulvériser par acre (0,40 hectare environ) pour contrôler la croissance de Galium aparine, Stellaria media, Veronica persica, Veronica hederifolia et Viola arvensis par une application de post
35 émergence sur une culture levée de blé d'hiver.

Exemple 11 :

On prépare des granulés dispersibles dans l'eau à partir de, en poids :

- 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichloro-
5 phényl) pyrazole 90 %
 - Arylan S (dodécylbenzène sulfonate de sodium) 2 %
 - Darvan N°2 (lignosulfate de sodium) 5 %
 - Célite PF 3 %
- 10 en mélangeant les ingrédients et en les broyant dans un broyeur à marteaux pour obtenir une poudre mouillable, qui est ensuite soigneusement mélangée avec suffisamment d'eau (jusqu'à 5 %) pour donner une pâte, la pâte ainsi obtenue est granulée par extrusion et les granulés sont séchés pour éliminer l'eau. Les granulés dispersibles dans l'eau ainsi
- 15 obtenus peuvent être dilués dans l'eau et appliqués à une dose de 1 kg de granulés dans 300 l de liquide de pulvérisation par hectare pour lutter contre la croissance de Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis et Galeopsis tetrahit, en post-émergence d'une culture de blé
- 20 d'hiver

On obtient des granulés analogues de la même manière que précédemment en remplaçant le 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par d'autres composés de formule générale II.

25 Exemple 12

On a formulé le 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole en concentré soluble dans l'eau contenant :

- 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-
30 trichloro-phényl)-pyrazole 10 % poids/volume
 - Ethylan KEO (produit de condensation d'oxyde d'éthylène (9-10 moles par mole de phényl) et de nonyphénol 10 % poids/volume
 - Diméthylformamide q.s.p. 100 % en volume
- 35 en faisant dissoudre l'Ethylan KEO dans une partie de la

diméthylformamide et en ajoutant par la suite la matière active en chauffant et agitant jusqu'à dissolution complète. La solution ainsi obtenue a ensuite été complétée jusqu'à 100 % en volume avec le reste de la diméthylformamide.

5 litres de la formulation ci-dessus dissous dans 200 litres d'eau et appliqués en traitement de post-levée sur un hectare de blé de printemps contrôlent Amaranthus retroflexus, Setaria viridis, Polygonum lapathifolium, Abutilon theophrasti et Solanum nigrum.

Si on le désire, on peut remplacer, dans la préparation de concentré soluble dans l'eau ci-dessus, le 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole par n'importe quel composé de formule générale II.

Exemple 13

On a préparé une poudre mouillable avec :

4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole..... 50 %
poids/poids

- Ethylan BCP (produit de condensation d'oxyde d'éthylène (9 moles) et de nonyphénol 5 %
poids/poids

- Aérosil (dioxyde de silicium en particules microfines) 5 % poids/poids

- Cérite PF (support : silicate de magnésium synthétique) 40 % poids/poids

On a fait absorber l'Ethylan BCP par l'Aérosil, on les mélange avec les autres ingrédients, on broye ce mélange dans un moulin à marteaux pour obtenir une poudre mouillable à diluer dans l'eau et à appliquer à raison de 1 kg de poudre mouillable pour 300 litres de fluide à pulvériser par hectare, pour combattre Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis, Stellaria media et Galeopsis tetrahit, en traitement de post-levée sur une

culture levée du blé d'hiver.

Exemple 14

On a préparé un concentré en suspension aqueuse à partir de :

- 5 - 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole 50 % poids/volume
 - Ethylan BCP 1,0 % poids/volume
 - Sopropo T 36 (sel de sodium d'acide polycarboxylique) 0,2 % poids/volume
 - 10 - Ethylène glycol 5 % poids/volume
 - Rhodigel 23 (gomme polysaccharide) ... 0,15 % poids/volume
 - Eau distillée q.s.p.. 100 % en volume.
- en mélangeant intimement les ingrédients, puis en les broyant pendant 24 heures dans un broyeur à billes.

- 15 Le concentré ainsi obtenu peut être dispersé dans de l'eau, et appliqué à raison de 1 kg de concentré en suspension aqueuse pour 300 litres de fluide à pulvériser par hectare pour combattre Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis, Stellaria media et Galeopsis tetrahit, en traitement de post-levée sur une culture levée d'orge d'hiver.
- 20

Exemple 15

On a préparé un concentré en suspension émulsionnable à partir de :

- 25 - 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole 50 % poids/volume
- Ethylan TU (produit de condensation d'oxyde d'éthylène (10 moles) et de nonyphénol) 10 % poids/volume
- 30 - Bentone 38 (dérivé organique de monmorillonite de magnésium spéciale) 0,5 % poids/volume
- Aramasol H (solvant aromatique contenant principalement des triméthylbenzènes isomères) q.s.p.. 100 % en volume
- 35 en mélangeant intimement les ingrédients, puis en les broyant pendant 24 heures dans un broyeur à billes.

Le concentré en suspension émulsionnable ainsi obtenu peut être dilué dans de l'eau et appliqué à raison de 1,5 kg de concentré en suspension émulsionnable pour 100 litres de fluide à pulvériser par hectare pour combattre

- 5 Setaria viridis, Polygum convolvulus et Chenopodium album, en traitement de post-levée sur une culture de blé semé au printemps.

Exemple 16

On a préparé des granulés à partir de :

- 10 - 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-tri-chlorophényl) pyrazole 5 % poids/poids
 - Ethylan BCP 1 % poids/poids
 - Acide oléique 1 % poids/poids
 - Aromasol H 12 % poids/poids
 15 - Granulés 30/60 d'attapulгите (mélange absorbant d'argile et de silice) 81 % poids/poids
 en mélangeant le phénylpyrazole, l'Ethylan BCP, l'acide oléique et l'Aromasol H, puis en pulvérisant ce mélange sur les granulés d'Attapulгите. Les granulés ainsi
 20 obtenus peuvent s'appliquer, à raison de 20 kg de granulés par hectare, pour combattre Echinochloa crusgalli, Eleocharis acicularis et Monochoria vaginalis en traitement de pré-levée ou en application sur les plantules d'adventi-
 ces, sur une culture de riz irrigué repiqué.

25 Exemple 17 :

On prépare un concentré soluble dans l'eau comprenant :

- 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4 trichloro-phényl) pyrazole 10 %
 30 poids/volume
 - Ethylan KEO 10 % poids/volume
 - Diméthylformamide à 100 % en volume

En faisant dissoudre l'Ethylan KEO dans une partie de diméthylformamide et en ajoutant un dérivé de pyrazole,
 35 en chauffant et en agitant jusqu'à dissolution.

La solution ainsi obtenue est complétée avec le reste de dyméthylformamide. Le concentré soluble obtenu peut être dilué dans de l'eau et appliqué à raison de 10 litres de concentré soluble dans 200 à 2000 litres de fluide par hectare pour contrôler la croissance de Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis et Galeopsis tetrahit par une application en post levée sur culture levée de blé d'hiver au stade du tallage.

Exemple 18 :

- 10 On prépare une poudre mouillable à partir de :
- 4 cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichloro-phényl) pyrazole 90 % poids/poids
 - Arylan S (dodécylbenzènesulfonate de sodium) 2 % poids/poids
 - 15 - Darvan n°2 (lignosulfate de sodium) 5 % poids/poids
 - Celite PF 3 % poids/poids

En mélangeant les ingrédients et en les broyant dans un moulin à marteaux pour obtenir une poudre mouillable qui peut être diluée dans l'eau et appliquée à la dose de 1 kg de poudre mouillable dans 300 litres de fluide de pulvérisation par hectare pour contrôler la croissance de Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis et Galéopsis tetrahit en application des post émergence sur une culture de blé d'hiver.

25 Exemple 19 :

Une poudre mouillable contenant 50 % poids/poids de 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, préparée de la même façon que dans l'exemple 2, peut être diluée dans l'eau et appliquée à une dose de 0,1 kg de poudre mouillable pour 300 l de fluide à pulvériser par hectare pour contrôler la croissance de Abutilon theophrasti et de Polygonum convolvulus par une application de post émergence dès le début de la phase végétative de ces adventices dans une culture de blé de printemps.

Exemple 20 :

Une poudre mouillable contenant 50 % poids/poids de 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, préparée de la même façon que dans l'exemple 2, peut être diluée dans l'eau et appliquée à une dose de 40 kg de poudre mouillable pour 600 l de fluide à pulvériser par hectare afin d'obtenir un effet herbicide total sur la végétation dans un lieu qui n'est pas une zone de culture.

Exemple 21 :

On a préparé un concentré émulsionnable à partir de 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole 20 % poids/volume Soprophor BSU (condensé de tristyrylphénol et d'oxyde d'éthylène contenant 18 moles d'oxyde d'éthylène) 3,75 poids/volume Arylan CA (70 % de dodécylbenzène sulfonate de calcium) 3,75 poids/volume Isophorone 60 % poids/volume Aromasol H q.s.p.. 100 % du volume par dissolution du Soprophor BSU et de l'Arylan CA dans une partie de l'isophorone puis addition du phénylpyrazole, en chauffant et en ajoutant jusqu'à dissolution. Le reste de l'isophorone est ensuite ajouté et la solution complétée jusqu'à 100 % du volume en ajoutant l'Aromasol H. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu pouvait être dilué dans l'eau et appliqué à une dose de 1 litre de concentré dans 200 litres de fluide à pulvériser par acre (0,40 hectare environ) pour contrôler la croissance de Galium aparine, Stellaria media, Veronica persica, Veronica hederifolia et Viola arvensis par une application de post émergence sur une culture levée de blé d'hiver.

Exemple 22 :

On prépare des granulés dispersibles dans l'eau à partir de, en poids :
-4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichloro-

- phényl) pyrazole 90 %
 Arylan S (dodécylbenzène sulfonate de sodium) 2 %
 Darvan N°2 (lignosulfate de sodium) 5 %
 Célite PF 3 %
- 5 en mélangeant les ingrédients et en les broyant dans un broyeur à marteaux pour obtenir une poudre mouillable, qui est ensuite soigneusement mélangée avec suffisamment d'eau (jusqu'à 5 %) pour donner une pâte, la pâte ainsi obtenue
- 10 est granulée par extrusion et les granulés sont séchés pour éliminer l'eau. Les granulés dispersibles dans l'eau ainsi obtenus peuvent être dilués dans l'eau et appliqués à une dose de 1 kg de granulés dans 300 l de liquide de pulvérisation par hectare pour lutter contre la croissance de Galium aparine, Veronica persica, Viola arvensis et
- 15 Galeopsis tetrahit, en post-émergence d'une culture de blé d'hiver

Dans les expériences d'efficacité herbicide effectuées sur des composés représentatifs de formule générale II, on a obtenu les résultats suivants :

20 METHODES D'EXPERIMENTATION

Test d'efficacité sur les adventices

a) Généralités :

- On dissout dans de l'acétone des quantités convenables des composés à tester, indentifiés par leurs numéros,
- 25 pour obtenir des solutions correspondant à des doses d'applications à 2,8,31,125,500 et 2000 g par hectare (g/ha) de composé testé. Ces solutions sont appliquées au moyen d'un pulvérisateur à herbicide de laboratoire, équipé d'un jet plat, se déplaçant à la vitesse de 2,6 km/heure et
- 30 répandant l'équivalent de 530 litres de fluide à l'hectare.

b)- Désherbage : traitement de pré-levée

- On a semé des graines d'adventices à la surface de compost à empoter John Innes n°1 (7 volumes de terre stérilisée, 3 volumes de tourbe et 2 volumes de sable fin)
- 35 dans des pots de plastique (surface 70 mm, profondeur 75 mm). Les quantités de graines par pot étaient les suivantes:

Espèces d'adventicesNombre approximatif de
graines par pot1) Adventices dicotylédones :

	Sinapis arvensis	20
5	Brassica Kaber	20
	Ipomera purpura	10
	Abutilon Theophrasti	10
	Chenopodium album	60

10 2) Adventices graminées :

	Avena fatua	15
	Echinochloa crus-galli	20

3) Laiches

15	Cyperus rotundus/esculentus	3
----	-----------------------------	---

On a appliqué les composés expérimentaux aux graines non recouvertes comme décrit ci-dessus en (1), à des doses de 2,8,31,125,500,2000 g/ha ; on a ensuite recouvert les graines à l'aide de 25 ml de sable fin. A chaque traitement correspondait un seul pot de chaque espèce d'adventice, des témoins pulvérisés avec de l'acétone seule. Après le traitement, les pots ont été placés en serre et arrosés par le haut. On a contrôlé les propriétés désherbantes des produits au cours d'observations visuelles réalisées 19 à 28 jours après la pulvérisation. Les résultats ont été exprimés en dose efficace minimum (DEM) (en kg/ha) qui permet d'obtenir une réduction de taille de 90 % ou la suppression totale des adventices, en prenant comme point de comparaison les plantes des pots-témoins. les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I plus bas.

c)- Désherbage : traitement de post-levée

On a d'abord fait pousser différentes espèces d'adventices, puis on les a repiquées au stade de plantules dans des pots de papier bitumisé de 9 cm de diamètre

contenant du compost à empoter John Innes n°1, sauf pour Avena fatua qui n'a pas été repiquée mais semée directement dans le pot. On a ensuite laissé pousser les plantes en serre jusqu'au moment de l'application des composés expérimentaux. Le nombre de plantes par pot et leur stade de croissance au moment de la pulvérisation étaient les suivants :

	<u>Espèces d'adventices</u>	<u>Nombre de plantes par pot</u>	<u>Stade de croissance</u>
10	(1) <u>Adventices dicotylédones</u>		
	Sinapis arvensis	4	2 feuilles
	Brassica kaber	4	2 feuilles
	Ipomea purpurea	3	1 feuille
	Abutilon theophrasti	3	2 feuilles
15	(2) <u>Adventices graminées</u>		
	Avena fatua	15	1 feuille
	Echinochloa crus-galli	4	2 à 3 feuilles
	(3) <u>Laiches</u>		
	Cyperus rotundus/esculentus	3	2 à 3 feuilles

20 On a appliqué les composés expérimentaux comme décrit plus haut en (1) (a) sur les plantes, à des doses allant de 2,8,31,125,500,2000 g/ha, et les graines sont recouvertes de sable fin. A chaque traitement correspondait un seul pot de chaque espèce d'adventice, des témoins non

25 traités, et des témoins pulvérisés avec l'acétone seule. Après pulvérisation, on a arrosé les plantes par le haut. On a contrôlé l'efficacité herbicide des composés 19 à 28 jours après le traitement, en comptant le nombre de plantes supprimées ou la réduction de taille. Les résultats ont été

30 exprimés en doses efficaces minimum (DEM) (en kg/ha) permettant d'obtenir une réduction de taille de 90 % ou la suppression totale des adventices par comparaison aux pots témoins. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II ci-dessous.

Abréviations utilisées pour les espèces d'adventices

(a) Adventices graminées

Af = Avena fatua

Ec = Echinochloa crus-galli

5 (b) Adventices dicotylédones

At = Abutilon theophrasti

Ip = Ipomea purpurea

Bk = Brassica kaber

Sa = Sinapsis arvensis

10 Ca = Chenopodium album

(c) Laiches

Cr = Cyperus rotundus/esculentus

La signification des symboles utilisés dans les tableaux ci-dessus est la suivante :

15 T.C No : numéro du composé testé

A.R g/ha : dose d'application (g/ha) du composé testé

A : de 8 à 2000 g/ha

B : de 2 à 500 g/ha

20 C : de 2 à 2000 g/ha

- : non testé sur l'adventice

: bien plus grand que

: plus grand que

: plus petit que

25 NR : pas de réduction, quelle que soit la dose.

Les résultats mentionnés dans les colonnes intitulées "CR" concernant Cyperus esculentus, sauf pour les composés n°8 à 24, 72 à 77 et 88 qui ont été appliqués sur

30

Selon un autre aspect de la présente invention, des composés de formule générale II dans laquelle A représente un groupe de formule générale III et B est défini ci-dessus peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule

35

générale VIII ci-après, dans laquelle R^1 et R^2 sont

comme définis ci-dessus et R^3 représente un groupe alkyl linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence éthyle, avec un composé de formule générale IX, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, ou un sel d'acide du composé, par exemple le chlorhydrate.

La réaction d'un composé de formule générale VIII avec un composé de formule générale IX peut être effectuée en présence d'un solvant organique inerte convenable, par exemple un alcool contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple de l'éthanol, l'acide acétique ou l'éthoxy-éthanol, à une température depuis la température ambiante à la température de reflux du mélange réactionnel et éventuellement en présence d'un acétate, carbonate ou bicarbonate de métal alcalin, par exemple sodium ou potassium. Quand un sel d'acide du composé de formule générale IX est utilisé, la réaction avec les composés de formule générale VIII est effectuée en présence d'un acétate carbonate ou bicarbonate de métal alcalin, par exemple sodium ou potassium.

Selon un autre aspect de la présente invention, des composés de formule générale II dans laquelle A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 est comme défini ci-dessus et R^2 représente un groupe identique à celui représenté par R^1 , et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire des composés de formule générale IIA dans laquelle R^1 et B sont comme définis ci-dessus) ou dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 est comme défini ci-dessus et R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire des composés de formule générale IIB dans laquelle R^1 et B sont comme définis ci-dessus), peuvent être préparés par réaction d'un composé de la formule générale X, dans laquelle B est comme défini ci-dessus ou un dérivé de métal alcalin, par exemple sodium ou potassium, avec une proportion mono ou bimolaire d'un

composé de formule générale XI ci-après R^1X (XI)
 dans laquelle R_1 est comme défini ci-dessus et X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode, en l'absence ou en présence d'un solvant organique inerte convenable,
 5 par exemple un hydrocarbure aromatique, tel que benzène ou toluène, du chloroforme, dichlorométhane, tétrahydrofurane ou diméthylformamide et éventuellement en présence d'un agent accepteur d'acide, par exemple la pyridine, le triéthylamine, ou un bicarbonate d'un métal alcalin, par
 10 exemple sodium ou potassium, et éventuellement en présence d'un éther couronne [par exemple 15-crown-5-(1,4,7,10,13--pentaioxacyclopentadecane) ou 18-crown-6-(1,4,7,10,13,16--hexaioxacyclooctadecane)] à une température allant de 0°C à la température de reflux du mélange réactionnel. La fabri-
 15 cation de composés de formule générale IIA est facilitée lorsqu'on utilise un excès du composé de formule générale XI. Si nécessaire, un mélange de composés de formules générales IIA et IIB peut être séparé par des procédés connus, par exemple cristallisation ou chromatographie sur
 20 gel de silice.

Selon un autre aspect de la présente invention, des composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1
 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant
 25 de 1 à 8 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxy, un groupe alcoxycarbonyle, linéaire ou
 ramifié contenant de 2 à 9 atomes de carbone ou au moins un
 30 atome d'halogène, par exemple chlore, et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus (c'est-à-dire des composés de formule générale IIC, dans laquelle R^4 représente un groupe alcoyle, linéaire ou
 ramifié, contenant jusqu'à 7 atomes de carbone, non
 35 substitué ou substitué par un groupe cyano, hydroxy, alcoxy



linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, carboxy, alcoxycarbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone ou au moins un atome d'halogène, par exemple chlore, R^5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe

5 alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 7 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxy, un

10 groupe alcoxycarbonyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 9 atomes de carbone, ou au moins un atome d'halogène, par exemple de chlore, R^4 et R^5 représentant, ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 7 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano, un groupe

15 hydroxy, un groupe alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxy, un groupe alcoxycarbonyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 9 atomes de carbone, ou au moins un atome d'halogène, par exemple de chlore, et B est comme défini ci-dessus) peuvent

20 être préparés par réduction de la double liaison imine d'un composé de formule générale XII, dans laquelle R^4 , R^5 et B sont comme définis ci-dessus. La réduction du groupe imine d'un composé de formule générale XII peut être effectuée avec un borou cyanoboro-hydrure alcalin, par

25 exemple de sodium, en présence d'un solvant organique inerte convenable, par exemple un alcanol contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple méthanol ou éthanol, ou tétrahydrofurane, à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du milieu

30 réactionnel.

Selon un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^2 représente un atome d'hydrogène et R^1 et B sont comme

35 définis ci-dessus (c'est-à-dire des composés de formule



générale IIB dans laquelle R^1 et B sont comme définis ci-dessus), peuvent être préparés par l'élimination du groupe R^6CO d'un composé de formule générale XIII, dans laquelle R^6 représente un groupe alcoyle ou alcoxy,

5 linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone et R^1 et B sont comme définis ci-dessus. L'élimination du groupe R^6CO peut être réalisée par hydrolyse sélective, quand R^6 représente un groupe alcoyle, dans des conditions alcalines douces, ou, quand R^6 représente un groupe

10 alcoxy, par exemple butoxy tertiaire, dans des conditions alcalines ou acides douces, par exemple par traitement avec un hydroxyde de métal alcalin, par exemple sodium ou potassium, dans l'eau ou un solvant inerte organique ou hydro-organique, par exemple un alcanol inférieur, comme le

15 méthanol, ou un mélange eau-alcanol inférieur, comme le méthanol, ou un acide minéral, comme l'acide chlorhydrique, dans l'eau ou un solvant hydro-organique par exemple mélange d'eau et d'un alcanol inférieur tel que le

20 méthanol, à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel. Comme il apparaîtra évident pour l'homme de métier, quand R^1 , dans le composé de formule générale XIII, représente un groupe alcoyle, alcényle ou alcynyle substitué par un groupe alcoxycarbonyle, l'élimination du groupe R^6CO peut

25 être accompagnée d'une hydrolyse ou, lorsqu'un alcanol inférieur est présent dans le milieu réactionnel, d'une transestérification du groupe alcoxycarbonyle pour donner respectivement, un produit de formule générale IIB dans laquelle R^1 est un groupe alcoyle, alcényle ou alcynyle

30 substitué par un groupe carboxy ou dans laquelle R^1 est un groupe alcoyle, alcényle ou alcynyle substitué par un groupe alcoxycarbonyle, dont la partie alcoxy est la même que celle de l'alcanol inférieur présent dans le milieu réactionnel, selon les conditions de réactions utilisées.

35 Selon une autre caractéristique de la présente

invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 et R^2 représentent chacun un groupe méthyl et B est comme défini ci-dessus, peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale X, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, avec de l'acide formique en présence d'acide acétique. La réaction peut être effectuée en l'absence ou en présence d'un solvant organique inerte convenable, par exemple un cétone telle que, l'acétone, ou un hydrocarbure aromatique, par exemple benzène ou toluène, à une température de 0°C à la température de reflux du milieu réactionnel, et si nécessaire, sous une pression élevée.

Selon un autre aspect de la présente invention, des composés de formule générale II dans laquelle A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano, hydroxy, un groupe alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un ou plusieurs atomes d'halogène, par exemple de chlore, R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme défini ci-dessus, c'est à dire des composés de formule générale (II D) dans laquelle R^7 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 7 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano, hydroxy ou un groupe alcoxy linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un ou plusieurs atomes d'halogène, par exemple de chlore, et B est comme défini ci-dessus, peuvent être préparés par la réduction d'un groupe carbonyle d'un composé de la formule générale XIV dans laquelle R^7 et B sont comme définis ci-dessus. La réduction du groupe carbonyle d'un composé de la formule générale XIV peut être effectuée avec un boro-éthanedithiolate de métal alcalin, par exemple de sodium, dans un solvant organique inerte

convenable, par exemple un alcanol inférieur, tel que méthanol ou éthanol, ou du tétrahydrofurane, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel.

5 Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par
10 un groupe alkoxycarbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone ou un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxycarbonyl contenant de 2 à 9 atomes de carbone et R^2 est comme défini ci-dessus, et B est comme
15 défini ci-dessus, peuvent être préparés par transestérification du groupe alkoxy-carbonyle d'un composé de la définition citée juste ci-dessus avec un alcanol contenant de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple du méthanol, dont la partie alkoxy diffère de celle du substituant alkoxycarbonyle dans le groupe R^1 , avec, quand R^2 représente un
20 groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxycarbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone ou par un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8
25 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxycarbonyle, contenant de 2 à 9 atomes de carbone, dans lequel la partie alkoxy du substituant d'alkoxycarbonyle sur R^2 diffère de celui de l'alcanol utilisé pour effectuer la transestérification, la transestérification simultanée de l'alkoxycarbonyle substitué dans R^2 en obtenant le même substituant
30 d'alkoxycarbonyle présent dans R^1 dans le produit obtenu. La transestérification peut être effectuée avec un excès d'alcanol contenant de 1 à 8 atomes de carbone en présence d'un acide minéral, par exemple de l'acide chlorhydrique et
35 éventuellement en présence d'eau, à une température depuis



celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxycarbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone et R^2 est comme défini ci-dessus, et B est comme défini ci-dessus, peuvent être préparés par estérification du groupe carboxy (ou des groupes carboxy) d'un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, substitué par un groupe carboxy ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy et R^2 est comme défini ci-dessus, et B est comme défini ci-dessus, avec un alcanol contenant de 1 à 8 atomes de carbone, avec, quand R^2 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy ou par un groupe alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy, estérification simultanée du substituant du groupe carboxy dans R^2 . L'estérification peut être effectuée avec l'alcanol contenant de 1 à 8 atomes de carbone en présence d'un agent estérifiant, par exemple l'acide sulfurique à une température depuis celle du laboratoire jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou

ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou groupe alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxy-carbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone, ou substitué par un groupe aminocarbo-

5 nyle substitué ou non par un ou deux groupes alcoyles linéaires ou ramifiés contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe aminocarbone est substitué par deux groupes alcoyles, peuvent être les mêmes ou différents, ou substitué par un ou deux groupes

10 alcényles ou alcynyles, linéaires ou ramifiés, contenant de 2 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe aminocarbone est substitué par deux groupes alcényles ou alcynyles, peuvent être les mêmes ou différents, ou substitué par un groupe alcoxyaminocarbone dont la partie

15 alcoxy contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifié ou substitué par un groupe alkanesulphonamidocarbone, dans lequel la partie alcane contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifié, ou substitué par un groupe $-COHet$, dans lequel Het

20 est comme défini ci-dessus, R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire des composés de formule générale IIE représentée ici, où B est comme défini ci-dessus, (c'est à dire composés de

25 formule générale IIE décrits ici, où B est comme défini ci-dessus, R^r représente un groupe alcoylène linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe alcénylène ou alcynylène contenant de 2 à 8 atomes de carbone et T représente un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe

30 amino substitué ou non par un ou deux groupes alcoyles linéaires ou ramifiés contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe amino est substitué par deux groupes alcoyles peuvent être les mêmes ou différents, ou substitué par un ou deux groupes alcényles ou alcynyles

35 linéaires ou ramifiés contenant de 2 à 8 atomes de carbone

et qui, quand le groupe aminocarbonyle est substitué par deux groupes alcényles ou alcynyles, peuvent être les mêmes ou différents, un groupe alcoxyamino dont la partie alcoxy contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifié, un groupe alkanesulfonamido dans lequel la
5 partie alkane contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée, ou un groupe -COHet, dans lequel Het est comme défini ci-dessus), peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale XV défini ici,
10 avec un composé de formule générale XVI défini ici, dans lequel R^8 représente un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe amino substitué ou non par un ou deux groupes alcoyles linéaires ou ramifiés contenant de 1 à 8 atomes de carbone et qui,
15 quand le groupe amino est substitué par deux groupes alcoyles, peuvent être les mêmes ou différents, ou substitué par un ou deux groupes alcényles ou alcynyles linéaires ou ramifiés contenant de 2 à 8 atomes de carbone, et qui, quand le groupe amino est substitué par deux
20 groupes alcényles ou alcynyles, peuvent être les mêmes ou différents, un groupe alcoxyamino dont la partie alcoxy contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifié, un groupe alkanesulfonamido dans lequel la partie alkane contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut
25 être linéaire ou ramifiée, ou un groupe Het, dans lequel Het est comme défini ci-dessus, ou, quand R^8 représente un groupe alkasulfonamido, un sel de métal alcalin, par exemple du sodium, d'un alkanesulfonamide représenté par la formule générale XVI. La réaction peut être effectuée,
30 quand R^8 représente un groupe alkoxy, en présence d'un excès de l'alcanol représenté par la formule générale XVI, ou, quand R^8 représente un groupe amino substitué ou non par un ou deux groupes alcoyles, alcényles ou alcynyles, un groupe alcoxyamino, un groupe alkanesulfonamido ou un
35 groupe Het, en présence d'un solvant organique inerte



convenable, par exemple une cétone, par exemple de la méthyléthylcétone, du diméthylformamide ou du toluène, en présence, quand R^8 représente un groupe alkoxy ou un groupe alkanesulfonamido, d'une base, par exemple un carbonate de métal alcalin, comme le potassium, ou, quand R^8 représente un groupe amino substitué ou non ou un groupe Het ou un groupe alcoxyamino, en présence d'un carbonate de métal alcalin, comme le potassium, ou un excès d'ammoniaque, d'une mono ou di-alcoyle-amine, alcényle-amine ou alcynyle-amine, alcoxyamine d'un composé hétérocyclique représenté par la formule générale XVI, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel.

Les composés de formule générale XV peuvent être préparés par la réaction d'un composé de formule générale II dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy ou un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy, avec du chlorure de thionyle ou de l'oxychlorure de phosphore, éventuellement en présence d'un solvant organique inerte, par exemple du toluène, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel. Si l'on veut, les composés de formule générale XV peuvent être préparés in situ, et mis en réaction avec des composés de formule générale XVI, sans être isolés au préalable. Un procédé particulièrement commode pour préparer les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, substitué par un groupe aminocarbonyle substitué par un ou deux groupes alcoyles contenant de 1 à 8 atomes de carbone, R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme défini ci-dessus, comprend la réaction d'un

composé de formule générale II, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy ou un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy, avec de l'oxychlorure de phosphore et la mono ou dialkylamine appropriée, en présence d'un carbonate de potassium à une température depuis celle du laboratoire à la température du milieu réactionnel.

Les composés de formule générale XV peuvent être aussi préparés en traitant un composé de formule générale II dans laquelle A représente un groupe de formule générale IV, dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f et m sont comme défini ci-dessus, et B est comme défini ci-dessus, avec du chlorure d'hydrogène anhydre en présence d'un solvant organique inerte, par exemple du chloroforme, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkanesulfonamidocarbonyle dont la partie alkane contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus, (c'est à dire des composés de la formule générale IIF ici définie, dans laquelle R^r et B sont comme définis ci-dessus et T^0 représente un groupe alkanesulfonamido dont la partie alkane contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée) peuvent être préparés par la réaction d'un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8

atomes de carbone substitué par un groupe aminocarbonyle non substitué ou par un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe aminocarbonyle non substitué, (c'est à dire un composé de formule générale IIE, dans laquelle R^f et B sont comme défini ci-dessus et T représente un groupe amino non substitué), avec un chlorure d'alkanesulfonyle, dont la partie alkane contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée. La réaction peut être effectuée à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel et éventuellement en présence d'un solvant organique inerte convenable, comme une cétone, par exemple la méthyléthylcétone ou du toluène, et éventuellement en présence d'une base, comme un carbonate de métal alcalin tel que le potassium.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe hydroxy ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe hydroxy et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire des composés de formule générale IIG défini ici, dans laquelle B est comme défini ci-dessus et R^s représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone ou un groupe alcénylène ou alcynylène linéaire ou ramifié contenant de 3 à 8 atomes de carbone) peuvent être préparés par réduction du groupe carboxylique acide ou ester d'un composé de formule générale XVII décrit ici, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, R^t représente un groupe alcoylène linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 7 atomes de carbone ou un groupe alcénylène ou

alcynylène, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 7 atomes de carbone, R^U représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone et T^L représente un atome d'hydrogène ou, quand R^U représente un groupe alcoyle T^L peut aussi représenter un groupe R^6 (C=O)-, dans lequel R^6 est comme défini ci-dessus. Quand R^U représente un atome d'hydrogène, la réaction est effectuée avec du dihydro-bis-(2-méthoxyéthoxy) aluminate de sodium en présence d'un solvant organique inerte convenable, par exemple du toluène, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel. Quand R^U représente un groupe alcoyle, la réduction est effectuée avec du borohydrure de sodium en présence de méthanol et de butanol tertiaire comme solvant, à la température de reflux du mélange réactionnel.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un atome de chlore ou un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 3 à 8 atomes de carbone substitué par un atome de chlore, et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus, c'est à dire des composés de formule générale IIH décrite ici, dans laquelle B et R^5 sont comme définis ci-dessus, peuvent être préparés par la réaction d'un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe hydroxy ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe hydroxy et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus

(c'est à dire un composé de formule générale IIG, dans laquelle B et R^S sont comme définis ci-dessus) avec du chlorure de thionyle, éventuellement dans un solvant organique inerte convenable, tel que du dichlorométhane ou du trichlorométhane, à une température de reflux du mélange réactionnel.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^I représente un groupe alkythio dont la partie alcoyle contient de 1 à 4 atomes de carbone est peut être linéaire ou ramifiée, et R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme défini ci-dessus, (c'est à dire des composés de formule générale IIJ décrite ici, dans laquelle B est comme défini ci-dessus et R^V représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone) peuvent être préparés par la réaction d'un sel de métal alcalin, par exemple du sodium ou du potassium, d'un composé de formule générale X, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, avec un chlorure d'alkanesulfényle dont la partie alkane contient de 1 à 4 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée, par refroidissement, par exemple à 0°C, en présence d'un solvant organique inerte convenable tel que le toluène et éventuellement en présence d'un éther-couronne par exemple 15-crown-5 ou 18-crown-6-.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale IIIA, dans laquelle R^P représente un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R^Q est comme défini ci-dessus, et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire des composés de la formule générale IIK décrite ici, dans laquelle B, R^V et R^Q sont comme définis ci-dessus) peuvent être préparés par réaction d'un

composé de formule générale X, dans laquelle B est comme défini ci-dessus avec un composé de formule générale XVIII dans laquelle R^V est comme défini ci-dessus et R^W représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle

5 linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple, en présence d'un catalyseur acide, par exemple de l'acide p-toluènesulfonique, éventuellement en présence d'un solvant organique inerte convenable, comme le tétrahydrofurane ou le dioxane, à la température de reflux

10 du mélange réactionnel. La réaction peut être effectuée en présence d'un alcool inférieur, comme le méthanol ou l'éthanol, éventuellement en présence d'un acide minéral comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, à une température depuis celle du laboratoire à la température de

15 reflux du mélange réactionnel.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale IIIA, dans laquelle R^P représente un groupe amino substitué par

20 un ou deux groupes alcoyles linéaires ou ramifiés, contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone et qui peuvent être les mêmes ou différents, et R^Q est comme défini ci-dessus et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire des composés de la formule générale IIL, décrite ici, dans laquelle R^X

25 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone et R^Q et R^U sont comme définis ci-dessus) peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale IIIA, dans laquelle R^P

30 représente un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone et R^Q est comme défini ci-dessus, et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire un composé de formule générale IIK, dans laquelle B, R^V et R^Q sont comme définis ci-dessus) avec une mono ou

35 di-alkylamine dont la partie alcoyle ou les parties

alcoyles contiennent chacune de 1 à 4 atomes de carbone et peuvent être linéaires ou ramifiées et qui, quand la réaction est effectuée avec une di-alkylamine, peuvent être les mêmes ou différents. La réaction peut être effectuée dans un solvant organique inerte convenable, comme le tétrahydrofurane, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel et de préférence en présence d'un excès de mono ou du di-alkylamine.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué ou non dans la position alpha par un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone et R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme défini ci-dessus, (c'est à dire des composés de formule générale IIM décrite ici dans laquelle B est comme défini ci-dessus, R^Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 7 atomes de carbone et T^2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone) peuvent être préparés par réduction de la double liaison imine d'un composé de formule générale XIX décrite ici dans laquelle B, R^Y et T^2 sont comme définis ci-dessus. La réduction peut être effectuée avec un boro-hydrure ou cyanobo-hydrure alcalin par exemple de sodium, en présence d'un solvant organique inerte convenable, par exemple un alcool contenant de 1 à 4 atomes de carbone, comme le méthanol ou l'éthanol ou du tétrahydrofurane à une température depuis 0°C jusqu'à 60°C. Quand la réduction est effectuée sous des conditions douces, un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou

ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué en position alpha par un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone (c'est à dire un composé de formule générale IIM dans laquelle T^2 représente un groupe alkoxy) est obtenu, alors que l'utilisation d'une réduction plus vigoureuse donne un composé de formule générale II dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié non substitué contenant de 1 à 8 atomes de carbone et R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire un composé de formule générale IIM dans laquelle T^2 représente un atome d'hydrogène). Quand la réduction est effectuée en présence d'un alcanol, elle peut être accompagnée d'une alcoololyse d'un groupe alkoxy représenté par T^2 dans la formule générale XIX pour donner un produit dans lequel R^1 est substitué en position alpha par un groupe alkoxy correspondant à l'alcool utilisé.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale IV, dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f et $\underline{m}$ sont comme définis et B est comme défini ci-dessus, peuvent être préparés par le procédé qui comprend le traitement, avec une base d'un composé de la formule générale XX décrite ici, dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , $\underline{m}$ et B sont comme définis ci-dessus et X^1 représente un atome de chlore ou de brome. Le traitement avec une base peut être effectué de préférence avec de l'hydrure de sodium dans un mélange de dichlorométhane et de diméthylformamide, du bicarbonate de potassium dans l'éthanol et éventuellement dans l'eau, du carbonate de potassium dans l'acétone et éventuellement dans l'eau, de la triéthylamine dans l'éthanol et éventuellement dans l'eau ou Triton B dans l'éthanol et éventuellement dans l'eau, à une température

depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel.

Des composés de formule générale XX peuvent être préparés par la réaction d'un composé de formule générale XXI décrite ici, dans laquelle X^2 représente un atome de chlore ou de brome et $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$, X^1 et $\underline{m}$ sont comme définis ci-dessus, et X^1 et X^2 peuvent être les mêmes ou différents, en présence ou non d'un solvant organique inerte convenable, par exemple un cétone, comme l'acétone, un hydrocarbure aromatique, comme le benzène ou le toluène, le chloroforme, le dichlorométhane, ou le diméthylformamide et éventuellement en présence d'un agent accepteur d'acide par exemple la pyridine, la triéthylamine ou un carbonate ou bicarbonate de métal alcalin comme le sodium ou le potassium, à une température depuis 0°C à la température de reflux du mélange réactionnel.

Si l'on veut, le composé de formule générale XX peut être préparé in situ par réaction d'un composé de formule générale X avec un composé de formule générale XXI et traité avec une base faible pour donner un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale IV, dans laquelle $R^a, R^b, R^c, R^d, R^f, \underline{m}$ sont comme définis ci-dessus et B est comme défini ci-dessus, sans isoler le composé de formule générale XX.

Quand, dans un composé de formule générale XX, R^c et/ou R^d représente un atome d'hydrogène et/ou R^e et/ou R^f représente un groupe alcoyle contenant un atome hydrogène ou alpha, le traitement de ces composés de formule générale XX avec une base, peut selon les conditions de réaction utilisées, donner naissance, en outre à un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale IV, dans laquelle $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, \underline{m}$ sont comme définis ci-dessus, et B est comme défini ci-dessus, à un composé

dans lequel le noyau pyrazole porte en position 5 un groupe alcénylcarbonylamino en chaîne ouverte, par élimination de chlorure d'hydrogène ou de bromure d'hydrogène avec la formation d'une double liaison éthylénique. Par exemple, quand, dans un composé de formule générale XX, R^C est comme défini ci-dessus et R^d est un hydrogène, un composé de la formule générale XXII décrite ici, dans laquelle R^a , R^b , R^C , R^e , R^f , $\underline{m}$ et B sont comme définis ci-dessus, peuvent être obtenus, en plus d'un composé de formule générale II, par l'élimination du chlorure d'hydrogène ou du bromure d'hydrogène avec la formation d'une double liaison éthylénique, alors que, quand dans un composé de formule générale XX, R^e représente un groupe alcoyle contenant un atome d'hydrogène en alpha et R^f représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle qui ne contient pas d'atome d'hydrogène en alpha, peuvent être obtenus, en plus d'un composé de formule générale II, un composé de la formule générale XXIII décrite ici, dans laquelle R^a , R^b , R^C , R^d , R^f , $\underline{m}$ et B sont comme définis ci-dessus, et R^9 et R^{10} , qui peuvent être les mêmes ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 3 atomes de carbone, le nombre total d'atomes de carbone dans R^9 et R^{10} pris ensemble n'excédant pas trois. Comme cela paraîtra de manière évidente pour l'homme de métier, d'autres composés de structure similaire peuvent être formés par élimination d'un chlorure d'hydrogène ou d'un bromure d'hydrogène avec la formation d'une double liaison éthylénique, par exemple quand, dans un composé de formule générale XX, R^f représente un groupe alcoyle contenant un atome d'hydrogène en alpha et R^e représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle qui ne contient pas d'atome d'hydrogène en alpha. Des mélanges de composés de formule générale II et des composés dans lesquels le noyau pyrazole porte, en position 5, un groupe alcényle

carbonylamino en chaîne ouverte, comme les composés des formules générales XXII et XXIII, ainsi obtenus peuvent être séparés facilement en leurs composés de formule générale II et, par exemple, des formules générales XXII ou XXIII par des méthodes en soi connues, par exemple par chromatographie sur silice, par extraction sélective à l'aide d'un solvant ou par cristallisation fractionnée.

Conformément à un autre aspect de la présente invention, les composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy, un groupe alkoxycarbonyl linéaire ou ramifié contenant de 2 à 9 atomes de carbone ou un groupe aminocarbonyl substitué ou non par un ou deux groupes alcoyles linéaires ou ramifiés contenant de 1 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe aminocarbonyl est substitué par deux groupes alcoyles, peuvent être les mêmes ou différents, ou substitué par un ou deux groupes alcényle ou alcynyles contenant chacun de 2 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe aminocarbonyl est substitué par deux groupes alcényles ou alcynyles, peuvent être les mêmes ou différents et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus (c'est à dire des composés de formule générale IIN décrite ici, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, R^2 représente un groupe alcoylène linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone et T^3 représente un groupe hydroxy, un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe amino substitué ou non par un ou deux groupes alcoyles linéaires ou ramifiés contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe amino est substitué par deux groupes alcoyles, peuvent être les mêmes ou différents ou substitué par un ou deux groupes alcényles ou alcynyles linéaires ou ramifiés contenant chacun de 2 à 8

atomes de carbone et qui, quand le groupe aminocarbonyle est substitué par deux groupes alcényles ou alcynyles peuvent être les mêmes ou différents), peuvent être préparés en traitant un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale IV dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , et m sont comme définis ci-dessus, à condition que le groupe de formule générale IV contienne de 2 à 8 atomes de carbone, en excluant l'atome de carbone du groupe carbonyle, et B est comme défini ci-dessus, de façon à effectuer une fission du groupe amide du groupe de formule IV, avec, respectivement, une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin, comme le sodium ou le potassium, éventuellement en présence d'un alcanol inférieur, comme le méthanol, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel, un alcanol linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone en présence d'un alcoolate inférieur de métal alcalin, comme le méthanolate de sodium ou du chlorure d'hydrogène éthanolique, éventuellement en présence de l'eau, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel, ou ammoniacque ou une mono ou di-alkylamine, dont les parties alcoyles sont linéaires ou ramifiés et contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone et peuvent, dans le cas d'une dialcoylamine, être les mêmes ou différents ou une mono ou di-alcényle ou alcynyle-amine dont les parties alcényles ou alcynyles sont linéaires ou ramifiées et contenant chacun de 2 à 8 atomes de carbone et qui peuvent, dans le cas d'une di-alcényle ou alcynyle être les mêmes ou différents, éventuellement en présence d'un solvant organique inerte, comme le toluène, le tétrahydrofurane ou le dioxane, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel.

(Par le terme "méthodes en soi connues" utilisé

dans le présent descriptif, on entend des méthodes déjà utilisées ou décrites dans la littérature chimique).

Les composés de la formule générale X, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, peuvent être
5 préparés selon un procédé qui comprend la cyclisation d'un composé de formule générale XXIV, dans laquelle B est comme défini ci-dessus. La cyclisation peut être effectuée en présence d'un solvant organique inerte, par exemple un alcool contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel que
10 l'éthanol, de l'acide acétique ou de l'éthoxyéthanol, à la température de reflux du mélange réactionnel.

Des composés de formule générale XXIV peuvent être préparés par réaction d'un composé de la formule générale IX, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, ou un sel
15 d'acide, par exemple chlorhydrate, avec un composé de la formule générale XXV, dans laquelle R_4 est comme défini ci-dessus.

La réaction d'un composé de la formule générale IX avec un composé de la formule générale XXV peut être
20 effectuée en présence d'un solvant organique inerte, un alcool contenant de 1 à 4 atomes de carbone par exemple l'éthanol, de l'acide acétique ou de l'éthoxyéthanol et à une température depuis l'ambiante à la température de reflux du mélange réactionnel et éventuellement en
25 présence d'un acétate, carbonate ou bicarbonate, de métal alcalin, par exemple sodium ou potassium. Quand un sel d'acide du composé de formule générale IX est utilisé, la réaction avec le composé de la formule générale XXV est effectuée en présence d'un acétate, carbonate ou bicarbo-
30 nate, de métal alcalin, par exemple sodium ou potassium.

Les composés de formule générale X peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale IX avec un composé de formule générale XXV sans isoler le composé intermédiaire de formule générale XXIV du mélange
35 réactionnel. Quand la réaction d'un composé de formule



générale IX avec un composé de formule générale XXV est effectuée dans l'acide acétique, en présence ou non d'un acétate de métal alcalin, par exemple sodium ou potassium, le composé intermédiaire de la formule générale XXIV peut
 5 se séparer du mélange réactionnel, selon sa solubilité dans le milieu réactionnel et peut si nécessaire, être isolé avant d'être cyclisé comme décrit ci-dessus en un composé de formule générale X, de préférence par chauffage dans un solvant organique inerte, par exemple l'éthoxyéthanol, à la
 10 température de reflux du mélange réactionnel.

Les composés de formule générale XII, dans laquelle R^4 , R^5 , et B sont comme définis ci-dessus, peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale X, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, avec un composé
 15 de formule générale XXVI R^6R^7CO , dans laquelle R^5 et R^6 sont comme définis ci-dessus. La réaction peut être effectuée en présence d'un alcool inférieur, par exemple méthanol ou éthanol, éventuellement en présence d'un acide minéral, par exemple de l'acide chlorhydrique ou sulfurique,
 20 à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel.

Les composés de formule générale XIX, dans laquelle B, R^Y et T^2 sont comme définis ci-dessus, peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule X, dans
 25 laquelle B est comme défini ci-dessus, avec un composé de formule générale XXVII, dans laquelle R^Y est comme défini ci-dessus pour donner un composé de formule générale XIX, dans laquelle T^2 est un atome d'hydrogène, ou avec un composé de formule générale XVIII, dans laquelle R^V et
 30 R^W sont comme définis ci-dessus, pour donner un composé de formule générale XIX, dans laquelle T^2 est un groupe alcoxy. La réaction peut être effectuée dans les conditions décrites ci-dessus pour la réaction du composé de formule générale X avec un composé de formule générale XXVI.

35 Des composés de formule générale XIII dans laquelle

R¹, R⁶, et B sont comme définis ci-dessus, peuvent être
 préparés par réaction d'un composé de formule générale
 XXVIII, dans laquelle R⁶, et B sont comme définis
 ci-dessus, ou un dérivé de métal alcalin, par exemple
 5 sodium ou potassium, de ce composé, avec un composé de la
 formule générale XI (R¹X) dans laquelle R¹ et X sont
 comme définis ci-dessus. La réaction peut être effectuée
 dans un solvant organique inerte convenable, par exemple du
 dichlorométhane, du tétrahydrofurane, du diméthylformamide,
 10 à une température depuis celle du laboratoire à la tempéra-
 ture de reflux du mélange réactionnel et quand on utilise
 un composé de formule générale XXVIII, en présence d'une
 base comme le Triton B.

Des dérivés de métal alcalin des composés des
 15 formules générales X et XXVIII peuvent être préparés in
situ par la réaction d'un composé de formule générale X ou
 XXVIII, dans laquelle B et R⁶ et B respectivement, sont
 comme définis ci-dessus, avec un hydrure de métal alcalin,
 par exemple sodium ou potassium, à une température depuis
 20 celle du laboratoire à la température de reflux du mélange
 réactionnel.

Des composés de formule générale XXVIII, dans
 laquelle R⁶ et B sont comme définis ci-dessus, peuvent
 être préparés par la réaction d'un composé de formule
 25 générale X, où B est comme défini ci-dessus, avec un
 composé de formule générale XXIX (R⁶COX¹) dans
 laquelle, R⁶ et X¹ sont comme définis ci-dessus, ou
 avec un composé de formule générale XXX ((R⁶CO)₂O) dans
 laquelle R⁶ est comme défini ci-dessus, en présence ou
 30 non d'un solvant organique inerte convenable, par exemple
 une cétone, comme l'acétone, un hydrocarbure aromatique,
 par exemple benzène ou toluène, du chloroforme, du dichlo-
 rométhane, ou diméthylformamide, et éventuellement en
 présence d'un agent accepteur d'acide tel que pyridine la
 35 triéthylamine ou un carbonate ou bicarbonate de métal



alcalin, par exemple sodium ou potassium, à une température de 0°C à la température de reflux du mélange réactionnel.

Des composés de formule générale XIV peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale X dans laquelle B est comme défini ci-dessus, avec un composé de la formule générale XXXI (R^8COX^1) dans laquelle R^7 et X^1 sont comme définis ci-dessus, ou avec un composé de formule générale XXXII ($(R^7CO)_2O$) dans laquelle R^7 est défini ci-dessus. La réaction peut être effectuée comme décrit ci-dessus ou la réaction d'un composé de formule générale X avec un composé des formules générales XXIX et XXX.

Les composés de formule générale XVII, dans laquelle T^1 représente un atome d'hydrogène, peuvent être préparés par des méthodes décrites pour la préparation des composés de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle, alcényle ou alcynyle substitué par un groupe carboxy ou alcoxycarbonyle et R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme défini ci-dessus.

Les composés de formule générale XVII, dans laquelle T^1 représente un groupe $R^6(C=O)$ peuvent être préparés par la méthode décrite pour la préparation des composés de formule générale XIII.

Des composés des formules générales VIII, IX, XI, XVI, XVIII, XXI, XXV, XXVI, XXVII, XXIX, XXX, XXXI et XXXII peuvent être préparés par des procédés en soi connus.

Des composés de formule générale XXVIII, dans laquelle R^6 représente un groupe alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, c'est-à-dire des composés de formule générale XXXIII, dans laquelle R^{11} représente un groupe alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone et B est comme défini ci-dessus peuvent être préparés par réaction d'un composé

de formule générale XXXIV, dans laquelle R^{12} représente un groupe phénoxy et B est comme défini ci-dessus, avec un composé de formule générale XXXV ($R^{11}OH$), dans laquelle R^{11} est comme défini ci-dessus. La réaction peut être effectuée dans l'eau ou dans un solvant hydroorganique ou organique inerte convenable, par exemple un alcool contenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple de l'éthanol, un hydrocarbure aromatique; par exemple du benzène ou du toluène, ou, ce qui est préférable, un excès du composé de formule générale XXXV, à une température depuis l'ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel et, si nécessaire, à pression élevée, et éventuellement en présence d'une base, par exemple un alcoolate de métal alcalin, par exemple du composé de formule générale XXXV.

Des composés de formule générale XXXIV peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale X, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, avec un composé de formule générale XXXVI ($R^{12}COX^1$), dans laquelle R^{12} et X^1 sont comme définis ci-dessus. La réaction peut être effectuée comme décrite ci-dessus pour la réaction d'un composé de formule générale X avec un composé de formule générale XXIX.

Les composés de formule générale XXXV et XXXVI peuvent être préparés selon des procédés en soi connus.

Des sels de base acceptables en agriculture des composés de formule générale II dans laquelle A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 et/ou R^2 représentent un groupe alcoyle, alcényle ou alcynyle substitué par un groupe carboxy, peuvent être préparés à partir des composés correspondant de formule générale II par des procédés en soi connus, par exemple par réaction du composé de formule générale II et de la base appropriée, par exemple un hydroxyde, carbonate ou bicarbonate de métal alcalin, un hydroxyde ou carbonate de métal alcalino terreux, de l'ammoniaque ou une amine (par exemple

diéthanolamine, triéthanolamine, octylamine, morpholine ou dioctylamine), dans un solvant convenable. Les sels peuvent, si nécessaire, être purifiés par recristallisation à partir d'un, deux solvants convenables ou davantage..

5 Etant aussi utiles comme composés actifs herbicides, les sels des composés de formule générale II sont utilisables dans la purification des composés correspondant de formule générale II, par exemple en jouant sur la différence de solubilité entre les sels et les composés
10 parents dans les solvants organiques et dans l'eau, au moyen de techniques bien connues des spécialistes.

Par "alcanol inférieur" et "alcoolate inférieur de métal alcalin" on entend respectivement des alcanols et des alcoolates de métal alcalin contenant de 1 à 4 atomes de
15 carbone.

Les composés obtenus à partir des composés de formule générale XX, dans laquelle le noyau pyrazole porte, en position 5, un groupe alcénylcarbonylamine à chaîne ouverte, par élimination de chlorure ou bromure d'hydrogène
20 avec formation d'une double liaison éthylénique, par exemple des composés de formules générales XXII et XXIII, dans lesquelles R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^{10} , m et B sont comme définis ci-dessus, présentent des propriétés herbicides similaires à celles des composés de
25 formule générale II.

Les exemples de référence suivants illustrent la préparation des composés de formule générale II.

Sauf indication contraire dans les exemples et les exemples de référence suivants, la chromatographie a été
30 effectuée sur une colonne de silice (Merck 0,040-0,063 mm) à une pression de 6,8 N. m².

Exemple 23 : Préparation des composés 1 à 5

Une solution de 4-cyano-5-(N-éthyl-N-méthoxycarbonyl) amino-1- (2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (4 g) et une
35 solution d'hydroxide de sodium aqueux (10.66 ml ; 1 N) dans



du méthanol (200 ml) est maintenue à la température du laboratoire durant 4 jours. La solution est ensuite évaporée sous pression réduite et le reste dissout dans du dichlorométhane (100 ml). La solution de dichlorométhane est lavée à l'eau (3 x 50 ml) et séchée sur du sulphate de sodium anhydre et évaporée pour donner un résidu qui est cristallisé à partir d'un mélange de toluène et d'hexane (60 ml ; 1.1) pour donner du 4-cyano-5-éthylamino 1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (1,9 g), p.F : 145°C, sous la forme de cristaux incolores.

En procédant de la même manière mais en remplaçant le 4-cyano-5-(N-éthyl-N-méthoxycarbonyl) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le phénylpyrazole substitué d'une manière appropriée indiqué ci-après, on prépare :

- le 4-cyano-5-n-propylamino-1- (2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, p.F : 89-90°C, sous la forme d'un solide incolore, après la chromatographie en utilisant un mélange éther de diéthyle-hexane (1 : 1) comme éluant à partir du 4-cyano-5-(N-méthoxycarbonyl)-N-n-propyl) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole ;
- le 4-cyano-5-méthylamino-1- (2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, p.F. 161-163°C, sous la forme d'un solide incolore, après chromatographie en utilisant un mélange éther de diéthyle-hexane (1 : 1) comme éluant, à partir de 4-cyano-5-(N-méthoxycarbonyl)-N-méthyl) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole ;
- le 4-cyano-5-(prop-2-ényl) amino-1- (2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, p.F. 120-121°C, sous la forme d'un solide incolore, après chromatographie en utilisant un mélange éther de diéthyle-hexane (1 : 1) comme éluant, à partir de 4-cyano-5-(N-méthoxycarbonyl)-N-prop-2-ényl) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole
- le 4-cyano-5-(prop-2-ynyl) amino-1- (2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 133,5-135°C, après

cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane, sous la forme d'un solide incolore, à partir de 4-cyano-5-(N-méthoxycarbonyl)-N-prop-2-ynyl) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole

5 Exemple 24 : Préparation des composés n° 6, 7 et 23 à 38

Un mélange de 5-(-N-acétyl-N-isopropyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4,-trichlorophényl) pyrazole (1,55 g) et d'hydroxyde de sodium aqueux (4 ml ; 1N) dans du méthanol (50 ml) est agité à la température du laboratoire pendant 48 heures. La solution est évaporée à sec et le résidu dissout dans du dichlorométhane (100 ml). La solution de dichlorométhane est lavée à l'eau (2 x 200 ml) et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre puis évaporée pour donner un solide qui cristallisé à partir d'un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane pour donner du 4-cyano-5-isopropylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (0,75 g), de point du fusion 141-142,5°C, sous la forme d'un solide incolore.

En procédant de la même manière, mais en remplaçant le 5-(-N-acétyl-N-isopropyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4,-trichlorophényl) pyrazole par le phényl pyrazole approprié indiqué ci-après, on a préparé :

- le 5-n-butylamino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole, sous la forme d'une gomme jaune pâle, à partir du (N-acétyl-N-n-butyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole ;
- le 5-iso-butylamino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole, de point de fusion 156-159°C, sous forme d'un cristal incolore, après chromatographie en utilisant le dichlorométhane comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-isobutyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole ;
- le 5-sec-butylamino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole, de point de fusion 114-117°C, sous forme de cristaux incolores, après chromatographie en utilisant le dichlorométhane comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-sec

- butyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole ;
- le 5-sec-butylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, sous forme d'un verre jaune pâle, après chromatographie en utilisant le mélange diéthyl-
5 éther/hexane (1/1) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-sec butyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-isopropylaminopyrazole, de point de fusion 124-126°C, sous forme
10 d'un solide incolore, après chromatographie en utilisant un mélange diéthyléther/hexane (1/1) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-isopropyl)amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-méthylaminopyrazole, de point de fusion 114-116°C, sous forme
15 d'un solide incolore, par chromatographie en utilisant un mélange diéthyléther/hexane (1/1) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-méthyl)amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole ;
- le 5-n-butylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-pyrazole, de point de fusion 75-76°C, après
20 chromatographie en utilisant un mélange diéthyléther/hexane (1/1) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-n-butyl)amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole ;
- le 5-iso-butylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, sous forme d'un verre jaune pâle, après chromatographie en utilisant un mélange diéthyl-
25 éther/hexane (1/1) comme éluant, à partir de 5-(N-acétyl-N-isobutyl)amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-propylamino-pyrazole, de point de fusion 121-123°C, sous forme
30 de cristaux incolores, après cristallisation à partir d'un mélange de toluène et d'hexane, après chromatographie en
35
- 

- utilisant un mélange diéther/hexane (1/1) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-propyl)amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhyl-phényl)-4-cyanopyrazole ;
- 5 - le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthyl-aminopyrazole, de point de fusion 126-127°C, sous forme d'un solide incolore, après chromatographie en utilisant un mélange diéther/hexane (1/1) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-éthyl)amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhyl-phényl)-4-cyanopyrazole ;
- 10 - le 4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tetrafluorophényl)-5-méthyl amino pyrazole, de point de fusion 122-124,5°C, sous forme d'un solide incolore, après cristallisation dans l'acétate d'éthyle, à partir du 5-(N-acétyl-N-méthyl) amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole ;
- 15 - le 4-cyano-5-éthylamino-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tetrafluoro-phényl) pyrazole, de point de fusion 101,5-103,5°C, sous forme d'un solide blanchâtre, à partir du 5-(N-acétyl-N-éthyl)amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tetrafluorophényl) pyrazole
- 20 - le 4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tetrafluorophényl)-5-n-propylamino-pyrazole, de point de fusion 100,5-102°C, sous forme d'un solide blanchâtre, à partir du 5-(N-acétyl-N-n-propyl)amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tetrafluorophényl) pyrazole ;
- 25 - le 4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-n-propylaminopyrazole, sous forme d'un gomme brune, après chromatographie en utilisant un mélange diéther-hexane (1/1) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-n-propyl) amino-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl) pyrazole ;
- 30 - le 4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-méthylaminopyrazole, de point de fusion 195-197°C, sous forme de cristaux incolores, après recristallisation dans le toluène, à partir du 5-(N-acétyl-N-méthyl)amino-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl) pyrazole ;
- 35 - le 4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-isopropyl-aminopyra-
- 

zole, sous forme d'une gomme brune, après chromatographie en utilisant le mélange diéther/hexane (1/1) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-isopropyl) amino-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl) pyrazole ;

- 5 -le 4-cyano-1-(2,4 dichlorophényl)-5-éthylaminopyrazole, de point de fusion 104,5-106,5°C, sous forme de cristaux incolores, après chromatographie en utilisant un mélange éthylacétate/hexane (1/3) comme éluant, à partir du 5-(N-acétyl-N-éthyl) amino-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl) pyrazole ;
- 10

Exemple 25 : Préparation des composés n° 39, 2, 40, 41 et 42

- On ajoute en une fois, du 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole (2,87 g, décrit dans le brevet anglais publié 2.070.604 A) à une suspension, sous agitation, d'hydru de sodium en poudre (0,60g) dans du tétrahydrofurane sec (25 ml). Après arrêt du dégagement d'hydrogène, on ajoute successivement 15-Crown-5 (0,1 ml) et de l'iodure de n-propyle (4,25 g), sous agitation et en maintenant, à l'aide d'un refroidissement extérieur, la température à 15-20°C. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 16 heures à température ambiante puis évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris par un mélange de dichloroéthane (100 ml) et d'eau (100 ml). La couche organique est séparée et lavée à l'eau (100 ml), puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre et évaporée pour donner une huile claire (3,80 g). Celle-ci est passée en chromatographie en utilisant un mélange diéther-hexane (1/1) comme éluant. Après évaporation de l'éluat contenant le composé le plus rapide, on obtient le 4-cyano-5-di(n-propyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole (2,2 g), de point de fusion 99-100°C, sous forme d'un solide incolore.
- 15
- 20
- 25
- 30

- Après évaporation de l'éluat contenant le produit le plus lent, on obtient le 4-cyano-5-n-propylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole (0,80 g), de point de
- 35
- 

fusion 95-98°C, sous forme de cristaux de couleur crème, après cristallisation dans un mélange diéthyliéther/hexane.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant l'iodure de n-propyle par un excès d'iodure de méthyle et en utilisant comme base un mélange butylate tertiaire de potassium/18-Crown-6 au lieu du mélange hydrure de sodium/15-Crown-5, on prépare :

- le 4-cyano-5-diméthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole, de point de fusion 127-129°C, sous forme de cristaux incolores, après cristallisation dans le toluène.

En procédant de manière analogue mais en remplaçant l'iodure de n-propyle par le bromoacétate d'éthyle on prépare :

- le 4-cyano-5-éthoxycarbonylméthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole, de point de fusion 122-123°C, sous forme d'un solide incolore, après chromatographie utilisant le mélange diéthyliéther-hexane comme éluant et cristallisation dans un mélange toluène-hexane.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole par le 5-amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluorophényl)-pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publié 2 105 325 A), on prépare :

- le 4-cyano-5-n-propylamino-1-(2,3,5,6-tétrafluorophényl)-pyrazole, de point de fusion 107-108°C, sous forme de cristaux incolores, après chromatographie utilisant le mélange diéthyliéther-hexane (1/1) comme éluant suivie d'une cristallisation dans un mélange diéthyliéther-hexane.

Exemple 26 : Préparation des composés n° 43 à 46

On agite pendant 24 heures à la température ambiante un mélange de 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl)-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole (2,46 g) et d'hydroxyde de sodium aqueux (10 ml, 3N) dans le méthanol (40 ml).

La solution est évaporée à sec et le résidu repris

à l'eau (100 ml). La solution aqueuse est acidifiée à pH 1 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Un solide précipite. Il est filtré, lavé à l'eau puis séché sur gel de silice dans un dessiccateur. On obtient le 5-carboxyméthylamino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole (contenant 0,29 mole d'eau de cristallisation), de point de fusion 87°C (avec décomposition) sous forme d'un solide incolore.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl)-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole par le phényl pyrazole substitué de manière appropriée on prépare :

- le 5-carboxyméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 97-99°C, sous forme d'un solide incolore, à partir du 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl)-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole ;
- le 5-carboxyméthylamino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-pyrazole (contenant 0,25 mole d'eau de cristallisation), de point de fusion 75°C (avec décomposition) sous forme d'une mousse couleur chamois, à partir du 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl)-amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-pyrazole
- le 5-carboxyméthylamino-4-cyano-1-(2,4,6-trichlorophényl)-pyrazole (contenant 0,25 mole d'eau de cristallisation), de point de fusion 161-164°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl)-amino-4-cyano-1-(2,4,6-trichlorophényl)-pyrazole.

Exemple 27 : Préparation du composés 47

On ajoute pendant 30 mn du méthanol (20 ml) à un mélange chauffé à reflux de 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl)-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole (10 g) et de borohydrure de sodium (2,3 g) dans l'alcool butylique tertiaire (100 ml). Le mélange réactionnel est

maintenu à reflux pendant 3 heures et laissé reposer pendant une nuit à la température ambiante. On ajoute ensuite 300 ml d'eau. Le précipité est filtré, lavé à l'eau, séché à 100°C pour donner une poudre incolore (6,01g, point de fusion 197-199°C) qui est recristallisée dans l'éthanol (250 ml) pour donner le 4-cyano-5-(2-hydroxyméthyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole (3,2 g), de point de fusion 203-204°C, sous forme de cristaux incolores.

Exemple 28 : Préparation du composé n° 48

On chauffe, à reflux pendant 5 heures, une solution de 4-cyano-5-(2-hydroxyéthyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole (3,0 g ; préparé comme décrit à l'exemple 27) dans du chlorure de thionyle (25 ml). La solution est évaporée sous pression réduite et le résidu est repris avec du dichlorométhane (100 ml). La solution dichlorométhanique est lavée à l'eau (2 x 200 ml), séchée sur sulfate de magnésium anhydre et évaporée pour donner une gomme orange. Celle-ci est traitée par chromatographie en utilisant le dichlorométhane comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le principal composé donne le 5-(2-chloroéthylamino)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole, de point de fusion 125-128°C, sous forme d'un solide couleur crème.

Exemple 29 : Préparation des composés 49 à 64

- a) une solution de 5-carboxyméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole (4,5 g ; préparé comme à l'exemple 26) dans du chlorure de thionyle (40 ml) est chauffée à reflux pendant 1 heure. Le mélange réactionnel est refroidi et évaporé sous pression réduite pour donner le 5-chlorocarbonylméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole (4,72 g) sous forme d'une huile rouge qui est immédiatement utilisée en b et c ci-dessous :
- b) le 5-chlorocarbonylméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole (4,72 g) est dissous dans de l'éthanol sec (40 ml) et la solution chauffée à

reflux pendant 16 heures. Le mélange réactionnel est évaporé pour donner une gomme qui est ensuite dissoute dans le diéthyléther (200 ml) et lavée successivement avec une solution aqueuse 2N de carbonate de sodium (2 x 50 ml) et de l'eau (2 x 50 ml). La couche organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée pour donner une gomme rouge. Celle-ci est traitée par chromatographie en utilisant le dichlorométhane comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le principal composé donne une huile jaune (1,7 g) qui est cristallisée dans un mélange de toluène (10 ml) et d'hexane (50 ml) pour donner le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthoxycarbonylméthyl-amino-pyrazole (1,3 g), de point de fusion 100-102°C, sous forme de cristaux incolores.

En procédant de manière analogue, mais en remplaçant l'éthanol par l'alcanol indiqué ci-après, on prépare :

- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-méthoxy-carbonylméthyl-amino-pyrazole, de point de fusion 120-121°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du méthanol, après cristallisation dans le toluène,
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-propoxy-carbonylméthyl-amino-pyrazole, de point de fusion 88-89°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de l'alcool n-propylique, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, suivie d'une cristallisation dans un mélange de toluène et d'hexane ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-iso-propoxycarbonylméthyl-amino-pyrazole, de point de fusion 110-112°C, sous forme de cristaux incolores, à partir d'alcool isopropylique, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, suivie d'une cristallisation à partir d'un mélange de toluène et d'hexane ;
- le 5-n-butoxycarbonylméthylamino-1-(2-chloro-4-tri-

- fluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 78-80°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de l'alcool n-butylique, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, et cristallisation à
- 5 partir dans un mélange de toluène et d'hexane ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-pentyloxy-carbonylméthyl-amino-pyrazole, de point de fusion 67-68°C, sous forme de cristaux incolores, à
- 10 partir de l'alcool n-amylque, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, et cristallisation dans un mélange de toluène et d'hexane ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-hexyloxy-carbonylméthyl-amino-pyrazole, de point de fusion 64-66°C, sous forme de cristaux incolores, à
- 15 partir de l'alcool n-hexylique, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, et cristallisation dans un mélange de toluène et d'hexane.
- c) Une solution de 5-chlorocarbonylméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole (4,72 g)
- 20 dans la méthyléthylcétone sèche (25 ml) est ajoutée pendant 5 minutes à une solution, sous agitation, d'éthylamine (20 ml) dans la méthyléthylcétone (100 ml) à 0°C (maintenue par refroidissement extérieur).
- La suspension résultante est maintenue sous agitation pendant 1 heure pendant laquelle le mélange réactionnel revient à la température ambiante. Le
- 25 mélange réactionnel est évaporé à sec et le résidu est repris par un mélange de diéthyléther (100 ml) et d'eau (100 ml). Après séparation de la couche organique,
- 30 celle-ci est lavée successivement avec une solution aqueuse 2N d'acide chlorhydrique (2 x 100 ml) et à l'eau (3 x 50 ml) puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'évaporation à sec de la solution donne un poudre de couleur fauve (3,6 g, point de fusion 144-145°C) qui est
- 35 traitée en chromatographie en utilisant un mélange

dichlorométhane-acétate d'éthyle comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le principal composé donne une huile jaune qui est cristallisée dans un mélange de toluène (5 ml) et d'hexane (40 ml) pour donner le

5 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthylaminocarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 150-151°C sous forme de cristaux incolores.

- En procédant de manière analogue mais en remplaçant l'éthylamine par l'amine indiquée ci-après on prépare :
- 10 - le 5-carbamylméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 174-175°C, sous forme de cristaux incolores, à partir d'ammoniac gazeux, après cristallisation dans le toluène;
- 15 - le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-méthylaminocarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 213-214°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de méthylamine gazeuse, après cristallisation dans l'éthanol ;
- 20 - le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-propylaminocarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 122-124°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de n-propylamine après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (4/1) comme éluant ;
- 25 - le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-diéthylaminocarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 83-85°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de diéthylamine après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (4/1) comme éluant ;
- 30 - le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-pentylaminocarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 123-124°C, sous forme de cristaux couleur fauve, à partir de n-pentylamine après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (4/1)
- 35 comme éluant ;
- 

- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-hexylaminocarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 139-140°C, sous forme de cristaux blanchâtres, à partir de n-hexylamine après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle de plus en plus riche (0-10 %) en acétate d'éthyle comme éluant ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-octylaminocarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 106-108°C, sous forme de cristaux blanchâtres, à partir de n-octylamine après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle de plus en plus riche (0-10 %) en acétate d'éthyle comme éluant ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(morpholin-4-yl)-carbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 156-157°C, sous forme de cristaux couleur fauve, à partir de morpholine, après cristallisation dans l'éthanol.

Exemple 30 : Préparation du composé n° 65

On chauffe à reflux une suspension de 5-(N-tert-butoxy-carbonyl-N-éthyl)-amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole (2,59 g) dans le méthanol (25 ml) et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré (2 ml). Le mélange réactionnel est maintenu à reflux pendant 7 heures puis laissé reposer à température ambiante pendant 48 heures. La solution résultante est évaporée à sec et le résidu repris par du dichlorométhane (100 ml). La solution dichlorométhanique est lavée à l'eau (2 x 100 ml), séchée sur sulfate de magnésium anhydre et évaporée. On obtient un solide incolore (1,83 g) qui est cristallisé dans un mélange de diéthyléther et d'hexane (60 ml, 1/1) pour donner le 4-cyano-5-éthylamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole, de point de fusion 168°C, sous forme de cristaux incolores.

Exemple de référence 1 :

Les composés indiqués ci-après utilisés comme

matières premières dans les exemples 23 et 24 sont préparés comme suit :

Un mélange de 4-cyano-5-méthoxycarbonylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (4,1 g) iodure de méthyle (4 ml) et du Triton B (5,9 ml) dans du dichlorométhane (30 ml) est chauffé à reflux et agité pendant 48 heures. Le mélange de réaction refroidi est lavé dans l'eau (2 x 150 ml) et évaporé à sec. Le résidu est traité par chromatographie en utilisant de l'éther de diéthyle comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le principal composant donne le 4-cyano-5-(N-méthoxycarbonyl-N-méthyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (2,1 g), de point de fusion 131-133°C, sous la forme d'un solide incolore.

En procédant de la même manière mais en remplaçant l'iodure de méthyle par l'halogénure d'alcoyle indiqué ci-après, on prépare :

-le 4-cyano-5-(N-éthyl-N-méthoxycarbonyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 111-112°C, sous la forme d'un solide incolore, après chromatographie en utilisant un mélange éther de diéthyle-hexane (1 : 1) comme éluant, à partir de l'iodure d'éthyle ;
-le 4-cyano-5-(N-méthoxycarbonyl-N-prop-2-ényl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 117-119°C, sous la forme d'un solide incolore, après chromatographie en utilisant un mélange de l'éther de diéthyle-hexane (1 : 1) comme éluant, à partir de l'iodure d'allyle.

En procédant de la même manière, mais en remplaçant le 4-cyano-5-méthoxycarbonylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le 5-acétamido-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole (décrit dans le brevet anglais publié 2.101.999 A) et en remplaçant l'iodure de méthyle par les halogénures d'alcoyle indiqués ci-après, on prépare :
- le 5-(N-acétyl-N-isopropyl)amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 144-146°C, sous

la forme d'un solide incolore, après chromatographie utilisant un mélange hexane-éther de diéthyle (1 : 1) comme éluant, à partir de l'iodure isopropyle ;

- 5 - le 5-(N-acétyl-N-n-butyl)amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 94-95°C, sous la forme de cristaux incolores, suivant une chromatographie en utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (4 : 1) comme éluant, à partir d'iodure de n-butyle.

Exemple de référence 2 :

- 10 Les composés indiqués ci-après et utilisés comme matières premières dans l'exemple 23, sont préparés comme suit :

De l'hydruure de sodium en poudre 10,5 g est ajouté à une solution de 4-cyano-5-méthoxycarbonylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (7,0 g) dans du tétrahydrofurane sec. Quand le dégagement d'hydrogène cesse, l'iodure de n-propyl (6,8 g) est ajoutée et le mélange obtenu chauffé à reflux pendant 48 heures. Le mélange réactionnel est alors évaporé sous pression réduite et le résidu dissout dans du dichlorométhane et lavé dans l'eau (4 x 100 ml). La couche organique est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporée pour donner une solide qui est cristallisé dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane pour donner du 4-cyano-5-(N-méthoxycarbonyl-N-n-propyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (5,5 g), de point de fusion 116-117°C, sous la forme d'un solide incolore.

En procédant de la même manière mais en remplaçant l'iodure de n-propyle par un halogénure d'alcoyle indiqué ci-après, on prépare :

- 30 - le 4-cyano-5-(N-méthoxycarbonyl-amino-N-prop-2-ynyl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, sous la forme d'une huile visqueuse jaune, après chromatographie en utilisant un mélange éther de diéthyle-hexane (1 : 1) comme éluant, à partir de bromure de propargyle.

- 35 En procédant de manière analogue mais en remplaçant

le 4-cyano-5-méthoxycarbonyl amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le 5-acétamidopyrazole convenablement substitué indiqué ci-après, et en remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure d'alcoyle ou l'haloester d'alcoyle

5 indiqué ci-après, on prépare :

i) à partir du 5-acétamido-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole :

- le 5-(N-Acétyl-N-iso-butyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4 -
trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 114-117°C,
10 sous forme de cristaux incolores, à partir d'iodure d'iso
butyle, après chromatographie utilisant un mélange
diéthyl-éther-hexane (1/1), comme éluant.

- le 5-(N-Acétyl-N-sec-butyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4
trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 129-131°C,
15 sous forme de cristaux incolores, à partir d'iodure de sec
butyle, après chromatographie utilisant un mélange
diéthyl-éther-hexane (1/1), comme éluant.

ii) à partir de 5-acétamido-1-(2-chloro-4-trifluoromé-
thyl-phényl)-4-cyanopyrazole (décrit dans la demande de
20 brevet anglais publiée 2 101 999 A) :

- le 5-(N-acétyl-N-méthyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluoro-
méthylphényl)-4-cyanopyrazole, sous forme d'une huile brune
à partir d'iodure de méthyle ;

- le 5-(N-acétyl-N-n-propyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluoro-
25 méthylphényl)-4-cyanopyrazole, à partir d'iodure de
n-propyle, sous forme d'un solide ;

- le 5-(N-acétyl-N-éthyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluoro-
méthylphényl)-4-cyanopyrazole, sous forme d'une huile
jaune à partir d'iodure d'éthyle.

30 iii) à partir du 5-acétamido-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6
tétrafluorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de
brevet anglais publiée 2.101.999 A) :

le 5-(N-acétyl-N-méthyl) amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6
tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion
35 120,5-121,5°C, sous forme de cristaux incolores, à partir

d'iodure de méthyle, après cristallisation dans l'éthanol ;

le 5-(N-acétyl-N-éthyl) amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6 tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion 91-92,5°C, sous forme de cristaux blanchâtres, à partir d'iodure d'éthyle ;

le 5-(N-acétyl-N-n-propyl) amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6 tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion 92-94°C, sous forme de cristaux incolores, à partir d'iodure de n-propyle.

En opérant de manière analogue mais en effectuant la réaction dans le dioxane au lieu du tétrahydrofurane, en remplaçant le 4-cyano-5-méthoxycaronylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le 5-amidopyrazole convenablement substitué indiqué ci-après et en remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure d'alcoyle indiqué ci-après, on prépare :

iv) à partir du 5-acétamido-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2 101 999 A) :

le 5-(N-Acétyl-N-sec.butyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhyl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 118-122°C sous forme d'un solide incolore, à partir d'iodure de secbutyle après chromatographie utilisant un mélange diéther-hexane (1/1) comme éluant.

le 5-(N-Acétyl-N-iso.propyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhyl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 133-134°C sous forme d'un cristaux incolores, à partir d'iodure de isopropyle après chromatographie utilisant un mélange diéther-hexane (1/1) comme éluant.

le 5-(N-Acétyl-N-n-butyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, sous forme d'une huile brune, à partir d'iodure de n.butyle.

le 5-(N-Acétyl-N-iso-butyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, sous forme d'une gomme brune, à partir d'iodure de iso.butyle.

- le 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl) amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 125-127°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de bromoacétate d'éthyle, après cristallisation dans le toluène,
- 5 v) à partir du 5-acétamido-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2 101 999 A) :
- le 5-(N-acétyl-N-n.propyl) amino-4-cyano-1-(2,4-dichloro-
10 phényl) pyrazole, de point de fusion 101-102°C, sous forme de cristaux incolores, à partir d'iodure de n-propyle, après cristallisation dans l'éthanol ;
- le 5-(N-acétyl-N-méthyl) amino-4-cyano-1-(2,4-dichloro-
15 phényl) pyrazole, sous forme d'une huile verte, à partir d'iodure de méthyle ;
- le 5-(N-acétyl-N-éthyl) amino-4-cyano-1-(2,4-dichloro-
phényl) pyrazole, de point de fusion 104-105°C, sous forme de cristaux incolores, à partir d'iodure d'éthyle, après cristallisation dans l'éthanol.
- 20 vi) à partir du 5-acétamido-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole :
- le 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 122-124°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de
25 bromoacétate d'éthyle, après cristallisation dans le toluène.
- vii) à partir du 5-acétamido-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2 101 999 A) :
- 30 le 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl amino)-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion 77-78,5°C, sous forme d'un solide blanchâtre, à partir du bromoacétate d'éthyle, après cristallisation dans un mélange éthanol-eau-
- 35 viii) à partir du 5-acétamido-4-cyano-1-(2,4,6-trichloro-

phényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2 101 999 A) :

le 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl amino)-4-cyano-1-(2,4,6-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 153-154°C, sous forme d'un solide jaune pâle, à partir du bromoacétate d'éthyle, après cristallisation dans l'éthanol.

ix) à partir du 5-tert-butoxycarbonylamino -4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole :
le 5-(N-tert-butoxycarbonyl-N-éthyl) amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 110-112°C, sous forme de cristaux incolores, à partir d'iodure d'éthyle, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant.

En procédant de manière analogue mais en effectuant la réaction dans le diméthylformamide au lieu du tétrahydrofurane, en remplaçant le 4-cyano-5-méthoxycarbonylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le 5-acétamidopyrazolz convenablement substitué indiqué ci-après et l'iodure de méthyle par l'iodure d'alcoyle indiqué ci-après on prépare :

x) à partir du 5-acétamido-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet publiée 2.101.999 A) :

le 5-(N-acétyl-N-isopropyl) amino-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 149-150°C, sous forme de cristaux incolores, à partir d'iodure d'isopropyle, après cristallisation dans l'éthanol .

Exemple de référence 3 :

-le 4-cyano-5-méthoxycarbonylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole utilisé comme matière première dans les exemples de référence 1 et 2 est préparé de la manière suivante :

Un mélange agité de 4-cyano-5-di (phénoxycarbonyl) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (30 g) dans du

méthanol (600 ml) est chauffé à reflux pendant 80 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est évaporé et le résidu mis en suspension dans du dichlorométhane (250 ml). La matière insoluble est filtrée pour donner du

5 4-cyano-5-méthoxycarbonylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (11,5 g), de point de fusion 205-207°C, sous la forme d'un solide incolore.

Le filtrat est passé sur une colonne d'oxide d'aluminium (200 g, pureté May & Baker) en utilisant un

10 mélange dichlorométhane-méthanol (20 : 1) comme éluant. L'évaporation de l'éluat et la cristallisation du résidu à partir du mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane donnent une autre quantité de 4-cyano-5-méthoxycarbonylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (4,6 g), de point de

15 fusion 204-206°C, sous la forme d'un solide incolore.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 4-cyano-5-di(phénoxycarbonyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le 4-cyano-5-di(phénoxycarbonyl)-amino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)

20 pyrazole (décrite dans la demande de brevet anglais publiée 2 101 999 A) et en utilisant de l'alcool tertio-butylique à la place du méthanol, on prépare :

- le 5-tert-butoxycarbonylamino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de

25 fusion 154°C, sous forme de cristaux incolores, après cristallisation dans un mélange de diéthyléther et d'hexane.

Exemple de référence 4 :

-le 4-cyano-5-di-(phénoxycarbonyl)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, utilisé comme matière première dans

30 l'exemple de référence 3, est préparé de la matière suivante :

du chloroformiate de phényle (141 g) est ajouté sous agitation à une suspension de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (86,3 g) ; décrit dans la demande de

35 brevet anglais publiée 2 070 604 A) dans du chloroforme

(600 ml) à (-5°C) à (-3°C). Une solution de pyridine (71 g) dans du chloroforme (100 ml) est ajoutée sous agitation à une température de 0°C-5°C, maintenue par un refroidissement externe.

5 Le mélange réactionnel est ensuite maintenu sous agitation à la température du laboratoire pendant 16 heures. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le produit solide lavé dans du chloroforme pour donner du 4-cyano-5-di-(phénoxy-carbonyl) amino-1-(2,3,4-trichloro-
10 phényl) pyrazole (135,6 g), de point de fusion 205,5-206,5°C, sous la forme d'un solide incolore.

Exemple de référence 5 :

Le 5-acétamido-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, utilisé comme matière première dans l'exemple de
15 référence 1, est préparé de la manière suivante :
On ajoute du chlorure d'acétyle redistillé (642 ml) pendant 15 minutes, à une suspension agitée de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (1142 g ; décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2 070 604 A) dans du
20 chloroforme sec (4,8 l) à une température de 16-20°C. Le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à 0°C et la pyridine sèche (640 ml) est ajoutée pendant 20 minutes à une température de 0-5°C maintenue par un refroidissement externe. Après agitation du mélange réactionnel à température
25 ordinaire pendant toute une nuit, le solvant est éliminé sous pression réduite (à une température de 40°C) et le résidu solide est mis en suspension dans de l'éthanol (3,5 l) et rendu basique par de l'ammonium aqueux (d = 0,880 ; 640 ml). La solution basique est chauffée à reflux sous
30 agitation pendant 10 minutes, puis refroidie et laissée au repos à la température du laboratoire pendant toute une nuit. Le solide insoluble est filtré et le filtrat évaporé à sec pour donner un résidu solide. Les précipités sont combinés et lavés successivement, sous forte agitation, à
35 l'eau (3 l), à l'acide chlorhydrique (2 N ; 3 l) et à l'eau

(3 x 3 l) puis séchés à 80°C pour donner du 5-acétamino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (1264 g), de point de fusion 222-223°C, sous forme d'un solide blanchâtre.

Exemple 31 : Préparation des composés 8,66,67,68,69,9,70, 71 et 22

Un mélange de 5-(4-chlorobutyramido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (2,39 g) et de carbonate de potassium séché (2,42 g) dans de l'acétone anhydre (55 ml) est chauffé à reflux et sous agitation pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel est évaporé à sec et on ajoute l'eau (40 ml) et l'acétate d'éthyle. La couche organique est séparée, séchée sur sulfate de sodium anhydre puis évaporée pour donner un solide incolore (2 g) qui est cristallisé à partir du toluène pour donner du 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (1,25 g), de point de fusion 160-161°C, sous la forme de cristaux incolores.

En procédant de la même manière mais en remplaçant le 5-(4-chlorobutylamino)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, par les phénylpyrazoles substitués appropriés on prépare :

- le 4-cyano-5-(4,4-diméthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole, de point de fusion 139-141°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du 5-(3-chloro-3-méthylbutanamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, après cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (Eb 60-80°C). ;

- le trans-4-cyano-5-(3,4-diméthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole, de point de fusion 185-186°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du ($\pm$)-5-(3-chloro-2-méthylbutanamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, après cristallisation dans

un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (Eb 60-80°C). ;

- le $(\pm)$ -4-cyano-5-(5-méthyl-2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-2,3,4-trichlorophényl)pyrazole, de point de fusion 135-150°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du $(\pm)$ -5-(4-chloropentanamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole, après cristallisation dans le diéthyléther;
- le $(\pm)$ -4-cyano-5-(3-méthyl-2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-2,3,4-trichlorophényl)pyrazole, de point de fusion 123-124°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du $(\pm)$ -5-(4-chloro-2-méthylbutanamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 5-(4-chloro-2-butyramido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)pyrazole par le phénylpyrazole convenablement substitué indiqué ci-après et en utilisant le bicarbonate de potassium à la place du carbonate de potassium ainsi que l'éthanol comme solvant à la place de l'acétone, on prépare:

- du $(\pm)$ -4-cyano-5-(4-éthyle-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 130-132°C, sous la forme de cristaux incolores, après cristallisation à partir d'un mélange [1:5] d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C) par chromatographie en utilisant de l'acétate d'éthyle dichlorométhane (98:2) comme éluant, à partir du $(\pm)$ -5-(3-chloropentanamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole.
- le $(\pm)$ -4-cyano-5-(2-oxo-4-n-propyl-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 124-125°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du $(\pm)$ -4-cyano-5-(3-chlorohexamido)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant et cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (Eb : 60-80°C) ;
- le $(\pm)$ -4-cyano-5-(4-n-hexyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-

(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 122-133°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du ($\pm$)-5-(3-chlorononamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, après cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (Eb : 60-80°C) ;

En procédant de la même manière mais en remplaçant le 5-(4-chlorobutyramido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le ($\pm$)-5-(3-chloro-2-méthylpropionamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, on prépare :
 - le ($\pm$)-4-cyano-5-(3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 112-114°C, sous la forme de cristaux incolores, après cristallisation à partir d'un mélange d'éthylacétate et d'éther de pétrole (point d'ébullition 60-80°C).

Exemple 32 : Préparation des composés n° 10 à 20, 72, 73, 74 et 21

Une solution de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (11,22 g, décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2.070.604 A) et de chlorure de β -chloropivaloyle (12,16 g) dans l'acétonitrile sec (60 ml) est chauffée à reflux pendant 48 heures. Le mélange réactionnel est évaporé pour donner une gomme qui est dissoute dans l'acétone (100 ml). Le carbonate de potassium séché (8 g) est ajouté à une partie de la solution d'acétone (70 ml) et le mélange est filtré et le solide est lavé à l'acétone et les filtrats sont évaporés pour donner une huile jaune (12g). Cette huile est chromatographiée en utilisant le dichlorométhane comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le principal composant donne le 4-cyano-5-(3,3-diméthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (1,1 g), de point de fusion 147-149°C, sous la forme d'un solide incolore.

En procédant de la même manière mais en remplaçant le chlorure de β -chloropivaloyle par le chlorure de ($\pm$)-3-chlorobutyryle et en effectuant la réaction de

cyclisation dans l'éthanol plutôt que dans l'acétone et en isolant le lactame du mélange brut on prépare :

- 5 - le (+)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 196-199°C, sous la forme de cristaux incolores, après cristallisation à partir de toluène, suivant une chromatographie utilisant un mélange (99:1) d'acétate d'éthyle-dichlorométhane, comme éluant.

10 En procédant de la même manière, mais en remplaçant le chlorure de β -chloropivaloyle par le chlorure de 3-chloropropionyle, en effectuant la réaction dans l'acétonitrile à une température de 35-40°C et en isolant la lactame du mélange brut du produit éliminé et cyclisé, on prépare :

- 15 - le 4-cyano-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 162-165°C, sous la forme d'un solide incolore, après cristallisation à partir du toluène en suivant la chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant.

20 En procédant de la même manière, mais en remplaçant le chlorure de β -chloropivaloyle par le chlorure d'acide cité ci-dessous et en remplaçant le 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le phénylpyrazole substitué approprié indiqué ci-après et en isolant le lactame du mélange brut du produit éliminé et cyclisé, on prépare :

- 25 - le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 167-171°C, sous la forme de lames incolores, après cristallisation à partir d'un mélange de dionanne et d'éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C), à partir du chlorure de 4-chlorobutyryle et du 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole ;

- 30 - le (+)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,4,6-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion
- 35

- 167-168°C, sous la forme de cristaux incolores, après cristallisation à partir d'un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C), par extraction au Soxhlet du produit brut avec de l'éther de
- 5 pétrole (point d'ébullition 40-60°C), du chlorure de (+)-3-chlorobutyryle et du 5-amino-4-cyano-1-(2,4,6-trichlorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2.070.604 A)
- le (+)-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point
- 10 de fusion 159-160°C, sous la forme de cristaux incolores, après cristallisation d'un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C) (1:2), par extraction d'une solution d'acétonitrile du produit brut de
- 15 l'éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C) et chromatographie de l'extrait à l'éther de pétrole en utilisant du dichlorométhane comme éluant, à partir du chlorure de (+)-3-chlorobutyryle et du 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole ;
- 20 - le (+)-1-(2-chloro-4-méthylphényl)-4-cyano-5 (4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl), de point de fusion 130-131°C, sous la forme d'un solide incolore, après cristallisation à partir d'un mélange de toluène et d'éther diéthylique, à partir du chlorure de (+)-3-chlorobutyryle et de
- 25 5-amino-1-(2-dichloro-4-méthylphényl)-4-cyanopyrazole.
- le 4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-(2,3,5,6-tetrafluoro 4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 91-92°C, sous la forme d'un solide incolore, après cristallisation à partir d'un mélange d'acétate d'éthyle et
- 30 d'éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C), par chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, à partir du chlorure de 4-chlorobutyryle 5-amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole.
- le (+)-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl)-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 140-142°C, sous
- 35

- la forme d'un solide incolore, par extraction au Soxhlet du produit brut avec de l'éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C), à partir du chlorure de ($\pm$)-3-chlorobutyryle et du 5-amino-4-cyano-1-(2,4-dichlorophényl) pyrazole [décrit par P.L. Southwick, et B. Dhawan, J. Heter. Chem. 12. 1199-1205 (1975)] ;
- 5 - le ($\pm$)-1-(2-chloro-4-isopropylphényl)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 126-128°C, sous la forme d'un solide incolore, suivant la chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant, à partir du chlorure de ($\pm$)-3-chlorobutyryle et du 5-amino-1-(2-chloro-4-isopropylphényl)-4-cyanopyrazole ;
- 10 - le ($\pm$)-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 94-96°C, sous la forme d'un solide incolore, par chromatographie en utilisant le dichlorométhane comme éluant, à partir du chlorure de ($\pm$)-2-chlorobutyryle et du 5-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano pyrazole.
- 15 - le ($\pm$)-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 92-94°C, sous forme d'un solide incolore, à partir du chlorure de ($\pm$)-3-chlorobutyryle et du 5-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano pyrazole, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant ;
- 20 - le ($\pm$)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4,6-tétrachlorophényl) pyrazole, de point de fusion 187-191°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du chlorure de ($\pm$)-3-chlorobutyryle et du 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4,6-tétrachlorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2.101.999 A) ;
- 25 - le ($\pm$)-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(4-éthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 74-76°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du chlorure de ($\pm$)-3-chloropentanoyle et du 5-amino-1-(2-
- 30
- 35

- chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano pyrazole, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant ;
- 5 - le 1-(2-chloro-4-méthylphényl)-4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)pyrazole, de point de fusion 145-147°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de chlorure de 4-chlorobutyryle et de 5-amino-1-(2-chloro-4-méthylphényl)-4-cyano pyrazole, après extraction du produit brut avec de l'éther de pétrole (Eb : 60-80°C) et cristallisation dans un mélange éthanol-eau ;
- 10 - le ($\pm$)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4,6-tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion 141-143°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de chlorure de ($\pm$)-3-chlorobutyryle et de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4,6-tétrafluorophényl) pyrazole (décrit dans la
- 15 demande de brevet anglais publiée 2.070.604 A), après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant ;
- le ($\pm$)-1-(4-chloro-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 145-147°C, sous forme d'un solide incolore, à partir
- 20 du chlorure de ($\pm$)-3-chlorobutyryle et du 5-amino-1-(4-chloro-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-4-cyano pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2.101.999 A), après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant.
- 25 En procédant de la même manière mais en remplaçant le chlorure de β -chloropivaloyle par du chlorure de 4-chlorobutyryle et le 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par 5-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-pyrazole et en effectuant la réaction à
- 30 reflux dans le toluène au lieu de l'acétonitrile, on prépare :
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5(2-oxo-pyrrolidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 106 à 110°C, sous la forme d'un solide incolore, après cristallisation à
- 35 partir d'un mélange d'éther de diéthyle et d'éther de

pétrole (point d'ébullition 40-60°C) (2 : 1) comme éluant.

Exemple 33 : Préparation des composés n° 78 à 82

On ajoute, goutte à goutte pendant 6 heures, à température ordinaire, une solution de 5-(3-chloropropionamido)-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole (4,12 g) dans un mélange de diméthylformamide (20 ml) et de dichlorométhane (80 ml) à une suspension fortement agitée d'hydrure de sodium en poudre (0,30 g) dans un mélange de diméthylformamide (20 ml) et de dichlorométhane. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 heures, puis au repos pendant 48 heures. On ajoute ensuite une solution aqueuse saturée de chlorure d'aluminium. La couche organique est séparée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium anhydre et évaporée à sec. Le résidu est traité par chromatographie utilisant un mélange diéthyl-éther-hexane (1/1) comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le composé le plus rapide donne le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole (1,40 g), de point de fusion 162-164°C, sous forme d'un solide incolore.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 5-(3-chloropropionamido)-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole par le phénylpyrazole convenablement substitué indiqué ci-après, on prépare :

- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 168-169°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du 5-(3-chloropropionamido)-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, après chromatographie utilisant un mélange diéthyl-éther-hexane (1/1) comme éluant puis cristallisation dans le toluène ;
- le 4-cyano-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 89-90°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du 5-(3-chloropropionamido)-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétra-

fluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, après chromatographie utilisant un mélange diéthyl-éter-hexane (1/1) comme éluant ;

- 5 - le 4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-(2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 120,5-121,5°C, sous forme d'un solide blanchâtre, à partir du 5-(3-chloro-propionamido)-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole, après chromatographie utilisant un mélange dichloro-méthane-hexane comme éluant ;
- 10 - le ($\pm$)-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-(3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 111-112,5°C, sous forme d'un solide rose pâle, à partir du ($\pm$)-5-(3-chloro-2-méthylpropionamido)-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole, après chromatographie
- 15 utilisant le dichlorométhane comme éluant ;

Exemple 34 : Préparation des composés n° 83 à 89

- On ajoute de l'éthylmercaptan (0,42 g) pendant 20 mn à une suspension, sous agitation, de N-chlorosuccinimide (0,91 g) dans le toluène (20 ml), à une température de 0 à 5°C maintenue par refroidissement extérieur. Le milieu réactionnel est filtré pour donner une solution de chlorure d'éthanesulfényle. Ce filtrat est ajouté, goutte à goutte et sous agitation, à une solution de sel de sodium de 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole [préparé in situ par réaction de 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole (1 g) avec de l'hydrure de sodium (0,08 g)] dans le tétrahydrofurane (20 ml) contenant 15-crown-5 (2 gouttes) à une température de 0 à 5°C. Au bout de 30 mn, on ajoute une solution aqueuse de bicarbonate de sodium (50 ml) au mélange réactionnel et la phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium anhydre. L'évaporation du solvant donne un résidu qui est traité par chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (20/1) comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le

composé principal donne un semi-solide (0,9 g) qui, après cristallisation dans un mélange acétate d'éthyle-hexane donne le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-éthylthioaminopyrazole (0,7 g), de point de fusion 157-158°C sous forme de cristaux incolores.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant l'éthylmercaptan par le thiol indiqué ci-après est le 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole par le phénylpyrazole convenablement substitué indiqué ci-après, on prépare :

- le 4-cyano-5-iso.propylthioamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 130-131°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de 2-propanethiol et de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée n°2 070 604 A), après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (20/1) comme éluant puis cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-iso-propylthioaminopyrazole, sous forme d'une gomme visqueuse orange, à partir de 2-propanethiol et du 5-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (20/1) comme éluant ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-propylthioaminopyrazole, sous forme d'une gomme visqueuse orange, à partir de 1-propanethiol et du 5-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (20/1) comme éluant ;
- le 5-n-butylthioamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, sous forme d'une gomme visqueuse jaune, à partir de 1-butanethiol et du 5-amino-1-(2-chlo-

ro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (20/1) comme éluant.

En opérant de manière analogue mais en effectuant la réaction sans 15-crown-5 et en remplaçant le 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole par le phénylpyrazole convenablement substitué indiqué ci-après, on prépare :

- le 4-cyano-5-éthylthioamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 116-118°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée n° 2 070 604 A), après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle comme éluant
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthylthioaminopyrazole, de point de fusion 90-91°C, à partir du 5-amino-1-(2-chloro)4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (20/1), puis cristallisation dans un mélange de diéthyléther et d'hexane.

Exemple 35 : Préparation des composés n° 90 à 97

On chauffe à reflux pendant 1 heure un mélange de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (10 g) et d'acide paratoluène sulfonique hydraté (0,1 g) dans du triéthylorthoformiate (40 ml). Après refroidissement, le milieu réactionnel est évaporé à sec. Le résidu est repris dans le dichlorométhane et on ajoute une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est séparée, séchée sur du sulfate de magnésium anhydre puis évaporée pour donner un solide incolore qui, après recristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane, donne le 4-cyano-5-éthoxyméthylèneamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (11,0 g), de point de fusion 131-132°C, sous forme de cristaux incolores.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le phénylpyrazole convenablement substitué, on prépare :

- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-éthoxyméthylèneaminopyrazole, sous forme d'une gomme visqueuse jaune, à partir du 5-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole ;
- le 4-cyano-5-éthoxyméthylèneamino-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole, sous forme d'une gomme visqueuse orange, à partir du 5-amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée n° 2.101.999 A) ;
- le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-éthoxyméthylèneaminopyrazole, de point de fusion 96-97°C, sous forme d'un solide jaune pâle, à partir de 5-amino-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, après cristallisation dans un mélange éthanol-eau;
- le 4-cyano-5-éthoxyméthylèneamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, sous la forme d'une gomme visqueuse orange, à partir du 5-amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (19/1) comme éluant.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant l'orthoformiate de méthyle par l'orthoester approprié indiqué ci-après, on prépare :

- le 4-cyano-5-méthoxyméthylèneamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 158-160°C, sous forme de prismes verdâtres, à partir de l'orthoformiate de triméthyle, après cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane ;
- le 4-cyano-5-(1-éthoxyéthylidène)amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 55-57°C, sous forme d'un solide incolore, à partir d'orthoacétate de triéthyle,

après chromatographie utilisant un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (25/1) comme éluant et cristallisation dans un mélange acétate d'éthyle-hexane ;

- 5 - le 4-cyano-5-n-propoxyméthylèneamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 110-112°C, sous forme d'un solide incolore, à partir d'orthoformiate de tri-n-propyle, après cristallisation dans un mélange diéthyléther-hexane.

10 Exemple 36 : Préparation des composés 3, 98, 102, 106, 109, 110 et 111

- On ajoute du borohydrure de sodium (0,22 g) à une suspension agitée de 4-cyano-5-(éthoxyméthylène) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (2,0 g ; préparé comme décrit à l'exemple 35) dans du méthanol (20 ml). Une
15 réaction exothermique se produit et se calme au bout de 10 minutes. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans l'eau (50 ml) puis extrait au dichlorométhane (3 x 25 ml). Les extraits organiques combinés sont séchés sur sulfate de magnésium anhydre et évaporés pour donner un semi-solide
20 incolore qui est passé en chromatographie avec le dichlorométhane comme éluant.

- L'évaporation de l'éluat contenant le composé le plus rapide donne le 4-cyano-5-méthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (0,3 g), de point de fusion
25 163-165°C, sous forme de cristaux incolores, après cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane.

- L'évaporation de l'éluat contenant le composé le plus lent donne le 4-cyano-5-méthoxyméthylamino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (0,8 g), de point de fusion
30 129-130°C, sous forme de cristaux incolores, après cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane.

- En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 4-cyano-5-(éthoxyméthylène) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl)-pyrazole par le phényl pyrazole convenablement
35 substitué indiqué ci-après et en effectuant la réduction à l'aide d'un excès de borohydrure de sodium on prépare :

- le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhyl)-5-méthyl-aminopyrazole, de point de fusion 165-167°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorophényl)-5-éthoxyméthylène aminopyrazole (préparé
5 comme décrit à l'exemple 35) ;
- le 1-(2-chloro-4-éthylphényl)-4-cyano-5-méthylamino pyrazole, de point de fusion 145-147°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de 1-(2-chloro-4-éthylphényl)-4-cyano-5-(éthoxyméthylène) amino pyrazole (préparé
10 comme décrit à l'exemple 48) après chromatographie avec un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (98/2) comme éluant et cristallisation dans un mélange diéthyléther-hexane ;
- le 4-cyano-5-méthylamino-1-(pentafluorophényl) pyrazole, de point de fusion 113-114°C, sous forme de cristaux incolores, après cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther du pétrole (Eb =60-80°C) et le -4-cyano-5-méthoxyméthylamino-1-(pentafluorophénol) pyrazole, de point
15 de fusion 145-147°C, sous forme de solide incolore, à partir du 4-cyano-5-éthoxyméthylène amino-1-(pentafluorophényl)-pyrazole (préparé comme décrit à l'exemple 48) après chromatographie avec un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (98/2) comme éluant et cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther du pétrole (eb :60-80°C) ;
20
- le 4-cyano-1-(2,6-bromo-4-trifluorométhyl) phényl) pyrazole, de point de fusion 171-173°C, sous forme de solide incolore, à partir de 4-cyano-1-(2,6-dibromo-4-trifluorophényl)-5-éthoxyméthylène aminopyrazole (préparé
25 comme décrit à l'exemple 48) ;

30 Exemple 37 : (Préparation du composé n°103)

On chauffe, à reflux pendant 3 heures, un mélange de 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(éthoxyméthylène) aminopyrazole (2,5 g ; décrit à l'exemple 35) et de diméthylamine (20 ml). Le mélange réactionnel est
35 alors évaporé sous pression réduite pour donner une gomme qui est chromatographiée avec le dichlorométhane comme



éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le principal composant donne un solide jaune pâle (1,5 g) qui est cristallisé dans un mélange diéther-hexane pour donner le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(diéthylamino méthylène) amino pyrazole (1,5 g), de point de fusion 90-91°C, sous forme d'un solide jaune.

Exemple 38 : (Préparation des composés 118,119,120 et 121)

On ajoute sous azote, une solution méthanolique de méthylate de sodium [préparée par dissolution de sodium (0,13 g) dans du méthanol (10 ml)] à une solution de 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole (1,88 g ; préparé comme décrit à l'exemple 33) dans le méthanol (15 ml). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant 30 minutes puis acidifié avec de l'acide chlorhydrique 2N (5 ml) puis évaporé à sec. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane (50 ml), lavé à l'eau (2 x 25 ml), séché sur sulfate de sodium anhydre et évaporé pour donner le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-méthoxycarbonyl éthyl) amino pyrazole (1,93 g), de point de fusion 171-173°C sous forme d'un solide incolore.

En opérant de manière analogue, mais en remplaçant le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole-5 lactame convenablement substitué indiqué ci-après et en utilisant l'alcool adéquat, on a préparé :

- le 4-cyano-5-(2-éthoxycarbonyl-1-méthyléthyl) amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 92-93°C, sous la forme d'un solide incolore, à partir de (+)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (préparé comme décrit à l'exemple 32) et d'éthanol, après chromatographie avec un mélange diéther-hexane (1/1) comme éluant.
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-méthoxycarbonyléthyl) aminopyrazole, de point de fusion

78-80°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de
 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-oxo-azetidi
 n-1-yl) pyrazole (préparé comme à l'exemple 33) et de
 méthanol, après chromatographie avec un mélange diéthyl-
 5 éther-hexane comme éluant ;
 le 4-cyano-5-(3-méthoxycarbonylpropyl) amino-1-(2,3,4-tri-
 chlorophényl) pyrazole, de point de fusion 108-111°C, sous
 forme d'un solide incolore, à partir du 4-cyano-5-(2-oxo-
 pyrrolidin-1-yl)-1-2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (préparé
 10 comme décrit à l'exemple 31) et du méthanol, après chroma-
 tographie avec un mélange dichloroacétate d'éthyle (20/1)
 comme éluant.

Exemple 39 : Préparation du composé n°122)

On dissout du 4-cyano-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)-1-
 15 (2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole (1,0
 g ; préparé comme décrit à l'exemple 33) dans une solution
 de chlorure d'hydrogène dans l'éthanol (10 ml)[préparé par
 dissolution de chlorure d'hydrogène gazeux (10 g) dans
 l'éthanol (50 ml)]. Le mélange réactionnel est chauffé à
 20 reflux pour 1 heure et demie et après refroidissement,
 évaporé à sec puis le résidu est passé en chromatographie
 avec un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (10/1)
 comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le princi-
 pal constituant donne le 4-cyano-5-(2-éthoxycarbonyléthyl)
 25 amino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)
 pyrazole (0,95 g), sous forme d'une huile visqueuse jaune
 pâle.

Exemple 40 : Préparation des composés n°123 à 126)

On chauffe à reflux pendant 3 heures et demie une
 30 solution de 4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-
 (2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (1,0 g ; préparé comme à
 l'exemple 32) dans le di-n-butylamine (20 ml). Le mélange
 réactionnel est évaporé à sec et le résidu passé en chroma-
 tographie avec un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle
 35 (40/1) comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le
 principal constituant donne le 4-cyano-5-[2-di-(n-butyl)

aminocarbonyl-1-méthyléthyl]-amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (0,95 g), de point de fusion 101-103°C, sous forme d'un solide incolore.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le phényl pyrazole-5-lactame convenablement substitué, on prépare :

- le 4-cyano-5-[2-(n-butyl) aminocarbonyl-méthyl] amino-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhyl-phényl) pyrazole, de point de fusion 174-176°C, sous forme d'un solide incolore, à partir du 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-oxo--azetidin-1-yl) pyrazole (préparé comme décrit à l'exemple 33) ;
- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-[2-di(-n-butyl) aminocarbonyléthyl] amino pyrazole, de point de fusion 116-118°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole (préparé comme décrit dans l'exemple 33), après chromatographie avec un mélange "dichlorométhane-acétate d'éthyle" (15/1) comme éluant.

En opérant de manière analogue mais en remplaçant la di-n-butylamine par l'amine indiquée ci-après, on prépare :

- le 4-cyano-5-[2-di-(n-propyl) aminocarbonyl-1-méthyl-éthyl] amino-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 141-143°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de la di-n-propylamine, après chromatographie avec un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (15/1) comme éluant.

Exemple 41 : (Préparation des composés 127 à 130)

On ajoute de l'hydroxyde de sodium (0,2 g) à une solution de 4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-(3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole (0,70 g ; préparé comme décrit à l'exemple 33) dans l'éthanol aqueux (50 ml ; 90 %). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 1 heure et demi puis acidifié

A

avec de l'acide chlorhydrique concentré (8 ml) et extrait au dichloro-méthane (2 x 100 ml). Les extraits organiques combinés sont lavés à l'eau (2 x 200 ml), séchés sur sulfate de magnésium anhydre et évaporés pour donner une
 5 huile jaune (0,7 g). Cette huile est chromatographiée avec un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (3/1). L'évaporation de l'éluat contenant le constituant le plus rapide donne une huile jaune qui est cristallisé dans un mélange toluène-hexane pour donner le 4-cyano-5-(2-éthoxycarbonyl-
 10 propyl) amino-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole (0,2 g), de point de fusion 76-78°C, sous forme de cristaux incolores.

Une seconde élution de la colonne avec un mélange "dichlorométhane-acétate d'éthyle-acide acétique glacial
 15 (15/5/2)" donne le second constituant. L'évaporation de l'éluat contenant le constituant le plus lent donne une huile incolore, qui est cristallisée dans un mélange éthanol/eau (4 ml/7 ml) pour donner le 5-(2-carboxy-propyl)-amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)
 20 pyrazole (0,1 g), de point de fusion 138,5-140°C, sous forme de cristaux incolores.

En opérant de manière analogue, mais en remplaçant le 4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-(3-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole par le phénylpyrazole
 25 convenablement substitué indiqué ci-après, on prépare :
 - le 5-(2-carboxy-1-méthyléthyl) amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 192-194°C, sous forme d'un solide incolore, à partir du 4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4-trichlorophényl)
 30 pyrazole, préparé comme décrit à l'exemple 32 ;
 - le 5-(2-carboxyéthyl) amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion 153-155°C, sous forme d'un solide rose pâle, à partir du 4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-5-(2-oxo-azetidin-1-yl)
 35 pyrazole (préparé comme décrit à l'exemple 33), après chromatographie avec un mélange acétate d'éthyle-acide

acétique glacial (9/1) comme éluants.

Exemple 42 : (Préparation des composés n°75, 76 et 77)

En opérant comme décrit à l'exemple 32 pour la préparation du 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trichlorométhylphényl)-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl) pyrazole, on prépare :

5 - le $(\pm)$ -1-(2-chloro-4-méthylphényl)-4-cyano-5-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 145-147°C, sous forme de cristaux incolores à partir du chlorure de chloro-4-butyryle et du 5-amino-1-(2-chloro-4-méthylphényl)-4-cyanopyrazole, après cristallisation dans un mélange

10 éthanol-eau, après extraction du produit brut avec de l'éther de pétrole (eb : 60-80°C) ;

- le $(\pm)$ -4-cyano-5-(4-méthyl-3-oxo-azetidin-1-yl)-1-(2,3,4,6-tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion

15 141-143°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de chlorure de $(\pm)$ -3-chloro-butyryle et du 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4,6-tétrafluorophényl) pyrazole (préparé comme décrit dans la demande de brevet anglais publiée n°

2.070.604 A), après chromatographie avec le dichlorométhane

20 comme éluant ;

- le $(\pm)$ -1-(4-chloro-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-4-cyano-5-(4-méthyl-2-oxo-azetidin-1-yl) pyrazole, de point de fusion 145-147°C, sous forme d'un solide incolore, à partir

25 du chlorure de $(\pm)$ -3-chlorobutyryle et du 5-amino-1-(4-chloro-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-4-cyanopyrazole (préparé comme décrit dans la demande de brevet anglais publiée n°

2.101.999 A), après chromatographie avec le dichlorométhane comme éluant.

Exemple 43 : (Préparation des composés n° 107 et 108)

30 En opérant comme décrit à l'exemple 25 pour la préparation du 4-cyano-5-n-propylamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole mais en remplaçant le 5-amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole

35 par le 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, on prépare :

- le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-

di-(n-propyl)aminopyrazole, de point de fusion 63-66°C, sous forme de cristaux jaune pâle, après cristallisation dans un mélange éthanol-eau, et

- 5 - le 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-n-propylaminopyrazole, de point de fusion 143-145°C, sous forme d'un solide incolore, après chromatographie avec un mélange diéthyléther-hexane (1/2) comme éluant.

Exemple 44 : (Préparation des composés n° 131 et 132)

En opérant comme décrit à l'exemple 26, on prépare :

- 10 - le 5-(2-carboxyéthyl)-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 227-228°C, sous forme d'un solide incolore, à partir du 4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl)-5-(2-méthoxycarbonyléthyl) aminopyrazole (préparé comme décrit à
- 15 l'exemple 38) ;
- le 5-(2-carboxyéthyl)-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 149-151°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-1-(2-méthoxycarbonyléthyl)
- 20 aminopyrazole (préparé comme décrit à l'exemple 38).

Exemple 45 : (Préparation du composé 114)

En opérant comme à l'exemple 27, mais en remplaçant

- 25 le 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl)amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le 5-(N-acétyl-N-éthoxycarbonylméthyl)amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole (préparé comme décrit à l'exemple de

référence 2), on prépare :

- 30 - le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(2-hydroxyéthyl) aminopyrazole, de point de fusion 140-142°C, sous forme de cristaux incolores, après cristallisation dans le toluène.

Exemple 46 : Préparation des composés n° 115, 116, 117 et 133

- 35 En opérant comme décrit à l'exemple 29(b), on prépare :

- le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-n-

A

5 octyloxycarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 62-64°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du n-octanol, après chromatographie avec le dichlorométhane comme éluant et cristallisation dans un mélange toluène-hexane.

En opérant comme décrit à l'exemple 29(c), on prépare :

10 - le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-isopropylaminocarbonylméthylaminopyrazole, de point de fusion 162-163°C, sous forme de cristaux couleur fauve, à partir de l'isopropylamine, après chromatographie avec un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (3/1) comme éluant puis cristallisation dans un mélange toluène/hexane ;

15 - le 5-n-butylaminocarbonylméthylamino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano pyrazole, de point de fusion 119-120°C, sous forme de cristaux rose pâle, à partir de la n-butylamine, après chromatographie avec un mélange dichlorométhane-acétate d'éthyle (3/1) comme éluant puis cristallisation dans un mélange toluène-hexane.

20 En opérant comme décrit à l'exemple 29(c), mais en utilisant la méthoxyamine comme amine et en effectuant la réaction dans le diéthyléther au lieu de la méthyléthyl cétone on prépare :

25 - le 1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-5-(méthoxyaminocarbonylméthylamino) pyrazole, de point de fusion 180-182°C, sous forme de cristaux incolores, après cristallisation dans l'éthanol.

Exemple 47 : (Préparation du composé n° 112)

30 En opérant comme décrit à l'exemple 30, mais en remplaçant le 5-(N-tert-butoxycarbonyl-N-éthyl)amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole par les 1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazoles convenablement substitués indiqués ci-après, on prépare :

35 - le 4-cyano-5-méthylamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 171-173°C,

sous forme d'un solide incolore, à partir du 5-(N-tert-butoxycarbonyl-N-méthyl)amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, après cristallisation dans un mélange diéthyléther-hexane ;

- 5 - le 4-cyano-5-méthoxycarbonylméthylamino-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 92-94°C, sous forme d'un solide incolore, à partir du 5-(N-tert-butoxycarbonyl-N-éthoxycarbonylméthyl)-amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole,
10 après chromatographie avec le dichlorométhane comme éluant.

Exemple 48 : (Préparation des composés n° 99 à 101, 104 et 105)

- 15 En opérant comme à l'exemple 35, à partir des phénylpyrazoles substitués indiqués ci-après, on prépare :
- le 4-cyano-5-(éthoxyméthylène)amino-1-(2-nitro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole, de point de fusion 93-95°C, sous forme d'un solide jaune pâle, à partir du 5-amino-4-cyano-1-(2-nitro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole [décrit
20 par A. Krentzberger et K. Burgwitz J. Heterocyclic. Chem. 17 p. 265 (1980)], après cristallisation dans un mélange éthanol-eau ;
- le 1-(4-bromo-2,3,5,6-tétrafluorophényl)-4-cyano-5-(éthoxyméthylène)aminopyrazole, de point de fusion
25 129-131°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du 5-amino-1-(4-bromo-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2.101.999 A), après cristallisation dans un mélange acétate d'éthyle-hexane ;
30 - le 4-cyano-1-(2,6-dibromo-4-trifluorométhylphényl)-5-(éthoxyméthylène)aminopyrazole, de point de fusion 81-83°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dibromo-4-trifluorométhylphényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2.101.999
35 A), après chromatographie avec le dichlorométhane comme éluant et cristallisation dans un mélange diéthyléther-

4

hexane ;

- le 4-cyano-5-(éthoxyméthylène)amino-1-(pentafluorophényl) pyrazole, sous forme d'une huile, à partir du 5-amino-4-cyano-1-(pentafluorophényl) pyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2.070.604 A) ;
- le 1-(2-chloro-4-éthylphényl)-4-cyano-5-(éthoxyméthylène)aminopyrazole, sous forme d'une huile incolore, à partir du 5-amino-1-(2-chloro-4-éthylphényl)-4-cyanopyrazole (décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2.101.999 A), après chromatographie avec le dichlorométhane comme éluant.

Exemple de référence 6 :

Un mélange de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (12,47 g) et de chlorure de 4-chlorobutyryle (12,3 g) dans de l'acétonitrile sec (200 ml) est agité, puis réchauffé doucement pour obtenir une dissolution. La solution est refroidie à la température de la pièce puis agitée ; après 48 heures, on ajoute une autre quantité (6,15 g) de chlorure de 4-chlorobutyryle et on continue à agiter pendant 24 heures. La solution est évaporée sous pression réduite pour donner une huile qui est chromatographiée en utilisant du dichlorométhane-acétate d'éthyle (19 : 1) comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le composé mobile le plus rapide donne du 5-(4-chlorobutyramido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole (5 g), de point de fusion 173-174°C, après cristallisation à partir du toluène, sous la forme de cristaux jaune pâle.

En procédant de la même manière mais en remplaçant le chlorure de 4-chlorobutyryle par les chlorures d'acide indiqués ci-après, et en effectuant la réaction à la température de reflux du milieu réactionnel on prépare :

- le (+)-5-(3-chloropentamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole de point de fusion 128-131°C après cristallisation à partir d'un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (point d'ébullition 60-80°C) sous la forme d'une poudre incolore, par chromatographie en utili-

- sant le dichlorométhane comme éluant, à partir du chlorure de (+)-3-chloropentanoyle ;
- le (+)-5-(3-chloro-2-méthylpropionamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 167-168°C, sous la forme d'une poudre incolore par chromatographie en utilisant un mélange (96 : 4) dichlorométhane-acétate d'éthyle comme éluant, à partir du chlorure de (+)-3-chloro-2-méthylpropionyle
 - le (+)-4-cyano-5-(3-chlorohexanamido)-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 294-295°C (avec décomposition), sous forme d'un solide incolore, à partir de chlorure de (+)-3-chlorohexanoyle ;
 - le 5-(3-chloro-3-méthylbutyramido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, sous forme d'une huile jaune pâle, à partir du chlorure de 3-chloro-2-méthylbutyryle, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme diluant ;
 - le (+)-5-(3-chloro-2-méthylbutyramido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 155-157°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du chlorure de (+)-3-chloro-2-méthylbutyryle, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant puis cristallisation dans un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole (E_b :60-80°C) ;
 - le (+)-5-(3-chlorononamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, sous forme d'un solide incolore, à partir du chlorure de (+)-3-chlorononanoyle, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant
 - le 5-(4-chloropentanamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, de point de fusion 126-127°C, sous forme de cristaux incolores, à partir du chlorure de 4-chloropentanoyle, après chromatographie utilisant le dichlorométhane comme éluant puis cristallisation dans un mélange acétate diéthyloéther-éther de pétrole (E_b :60-80°C) ;
 - le (+)-5-(4-chloro-2-méthylbutanamido)-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole, sous forme d'un solide, à

partir du chlorure de ($\pm$)-4-chloro-2-méthylbutyryle,

En opérant de manière analogue mais en remplaçant le 5-amino-4-cyano-1-(2,3,4-trichlorophényl) pyrazole par le phénylpyrazole convenablement substitué indiqué ci-après et le chlorure de 4-chlorobutyryle par les chlorures d'acides indiqués ci-après, on prépare :

- le 5-(3-chloropropionamido)-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 180-181°C, sous forme de cristaux incolores, à partir de 5-amino-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole et de chlorure de 3-chloropropionyle, après chromatographie utilisant un mélange diéther-hexane (1/1) comme éluant;
- le 5-(3-chloropropionamido)-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole, sous forme d'un vert jaune, à partir du 5-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyanopyrazole et du chlorure de 3-chloropropionyle, après chromatographie utilisant un mélange diéther-hexane (1/1) comme éluant;
- le 5-(3-chloropropionamido)-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 140-142°C, sous forme d'un solide incolore, à partir de 5-amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole et de chlorure de 3-chloropropionyle, après cristallisation dans un mélange toluène-hexane ;
- le 5-(3-chloropropionamido)-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion 93,5-95°C, sous forme d'un solide incolore, à partir du 5-amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole décrit dans la demande de brevet anglais publiée 2 101 999 A) et du chlorure de 3-chloropropionyle, après chromatographie utilisant un mélange diéther-hexane (1/1) comme éluant ;
- le ($\pm$)-5-(3-chloro-2-méthylpropionamido)-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole, de point de fusion 119-121°C, sous forme d'un solide incolore, à partir

du 5-amino-4-cyano-1-(4-éthyl-2,3,5,6-tétrafluorophényl) pyrazole et du chlorure de ($\pm$)-3-chloro-2-méthylpropionyle.

Exemple de référence 7 :

5 Les phényl-pyrazoles utilisés comme matières premières dans l'exemple 32 sont préparés comme suit : L'éthoxyméthylénemalononitrile [1,84 g, décrit par Huber, J. Amer. Chem. Soc, 65, 2224 (1943)] et la 2,6-dichloro-4-trifluorométhylphénylhydrazine (3,7 g) sont ajoutés à une
10 solution, sous agitation magnétique d'acétate de sodium (0,6 g) dans de l'acide acétique glacial (15 ml) à la température du laboratoire. Après avoir agité pendant 15 minutes, un solide incolore précipité de la solution marron clair obtenue et l'on continue à agiter pendant encore 15
15 minutes. Le mélange est ensuite filtré. Le solide obtenu est lavé successivement à l'acide acétique, à l'eau, avec une solution de bicarbonate de sodium aqueux puis à l'eau, pour donner du 2,6-dichloro-4-trifluorométhylphénylhydrazinométhylénemalonitrile (3,4 g), de point de fusion
20 153-154°C, sous la forme de cristaux de cristaux incolores. Le 2,6-dichloro-4-trifluorométhylphénylhydrazinométhylénemalonitrile ainsi obtenu est ensuite chauffé à reflux pendant 45 minutes dans l'éthoxyéthanol (15 ml). La solution chaude est filtrée et le filtrat est refroidi,
25 dilué dans l'eau (5ml) et filtré, pour donner le 5-amino-4-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole (2,5 g) de point de fusion 165-167°C sous la forme de cristaux blanc sale.

En procédant de la même manière, mais en remplaçant
30 la 2,6-dichloro-4-trifluorométhylphénylhydrazine par la phénylhydrazine substituée appropriée citée ci-dessous, on prépare :

- le 5-amino-1-(2-chloro-4-trifluorométhylphényl)-4-cyano-pyrazole, de point de fusion 185-187°C, après cristallisation à partir du toluène, sous la forme de cristaux de
35

couleur fauve, à partir de la 2-chloro-4-trifluorométhylphényl-hydrazine, via le 2-chloro-4-trifluorométhylphénylhydrazinométhylénemalonitrile, sous la forme d'une poudre brune, de point de fusion 138-143°C.

- 5 - le 5-amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole, point de fusion 122-122,5°C, après cristallisation à partir du toluène, sous la forme de cristaux blanc sale, à partir de 2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphénylhydrazine (préparée de la façon
- 10 décrite par Alsop et al, J. Chem. Soc., 1962, 1801), via le 2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphénylhydrazinométhylène malononitrile, de point de fusion 90-93°C, sous la forme d'un solide jaune pâle.

- le

- 15 5-amino-1-(2-chloro-4-isopropylphényl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 180,5-182°C, après cristallisation à partir du toluène, sous la forme de cristaux de couleur fauve, à partir de la 2-chloro-4-isopropylphényl-hydrazine,
- 20 via le 2-chloro-4-isopropylphénylhydrazinométhylénemalonitrile.

- le 5-amino-1-(2-chloro-4-méthylphényl)-4-cyanopyrazole, de point de fusion 143-144°C, sous la forme de cristaux de couleur fauve, à partir de la 2-chloro-4-méthylphénylhydrazine, de point de fusion 70-72°C [décrit par Bulow et Engler, Ber. 52, 639 (1919)], via le 2-chloro-4-méthylphénylhydrazinométhylénemalonitrile (isolé sous la forme d'un solide de couleur fauve, de point de fusion 133-134°C)

30 Exemple de référence 8 :

Les phénylhydrazines utilisées comme matières premières dans l'exemple de référence 7 sont préparées comme suit :

- On dissout de la 2,6-dichloro-4-trifluorométhylphényl-aniline (4,3 g) (décrit dans le brevet américain n°3.850.955), sous agitation dans de l'acide acétique glacial (23 ml). On ajoute ensuite à 55-60°C une solution de nitrite de sodium (1,5 g) dans de l'acide sulfurique

concentré (11 ml). La solution ainsi obtenue est refroidie à 0-5°C et on ajoute une solution de chlorure stanneux (16,4 g) dans de l'acide chlorhydrique concentré (14 ml) en agitant vivement. Un solide de couleur crème est précipité. Le mélange est filtré et le solide obtenu est ajouté à un mélange d'une solution hydroxyde d'ammonium aqueux et de glace. Le mélange ainsi obtenu est extrait à l'éther de diéthyle (6 x 500 ml) et les extraits d'éther combinés sont séchés sur du sulfate de sodium, filtrés et évaporés à sec pour donner la 2,6-dichloro-4-trifluorométhylphénylhydrazine (3,7 g), de point de fusion 54-56°C, sous la forme d'un solide cristallin incolore.

En procédant de la même manière, mais en remplaçant la 2,6-dichloro-4-trifluorométhylaniline par la 2-chloro-4-trifluorométhylaniline (décrit dans le brevet américain n° 3.850.955), on prépare :

- le 2-chloro-4-trifluorométhylphénylhydrazine, de point de fusion 38-39°C, sous la forme d'un solide incolore.

Exemple de référence 9 :

La 2-chloro-4-isopropylphénylhydrazine, utilisée comme matière première dans l'exemple de référence 7, est préparée comme suit :

Une solution de 2-chloro-4-isopropylacétanilide (9,3 g) dans un mélange d'acide acétique glacial (66 ml) et d'acide chlorhydrique (44 ml, densité 1,19) est chauffé à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, on agite le mélange réactionnel, puis on ajoute une solution de nitrite de sodium (3,72 g) dans de l'acide sulfurique concentré (27 ml) à 15-20°C. La solution ainsi obtenue est refroidie à 0-5°C et une solution de chlorure stanneux (40 g) dans de l'acide hydrochlorique concentré (35 ml) est ajoutée en agitant vigoureusement. Un précipité couleur crème est obtenu. Le mélange est filtré et le solide obtenu rendu basique avec de l'hydroxyde de sodium aqueux (2N, 350 ml). On extrait au dichlorométhane (3 x 200 ml) et les extraits

14

combinés sont lavés à l'eau (2 x 500 ml), séchés sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporés à sec pour donner de la 2-chloro-4-isopropylphénylhydrazine (4,5 g), de point de fusion 64-66°C, sous la forme d'un solide incolore. Le filtrat à partir de la complexe filtration stanneuse est concentré sous pression réduite et le résidu est rendu basique avec de l'hydroxyde de sodium aqueux (50 % poids/volume), la glace étant ajoutée pour maintenir la température à 20-25°C. Le mélange est extrait de la même manière avec du dichlorométhane pour fournir une autre quantité de 2-chloro-4-isopropylphénylhydrazine (3,03 g), de point de fusion 65-67°C, sous la forme d'un solide jaune.

Exemple de référence 10:

Du chlorure de sulfuryle (20 ml) est ajouté en une seule fois, sous agitation magnétique à une solution de 4-isopropylacétanitrile [15 g, décrit par M.S Carpenter et al. J. Org. Chem 16, 586-617 (1951) dans du chloroforme (100 ml). Quand la réaction exothermique qui en résulte cesse (10 minutes), le mélange réactionnel est évaporé sous pression réduite pour donner une gomme. Cette gomme est chromatographiée en utilisant du dichlorométhane comme éluant. L'évaporation de l'éluat contenant le principal composant donne un solide (14,31 g) qui est trituré avec du cyclohexane pour donner du 2-chloro-4-isopropylacétanilide (10,86 g), de point de fusion 109-110°C, sous la forme d'un solide blanc sale.

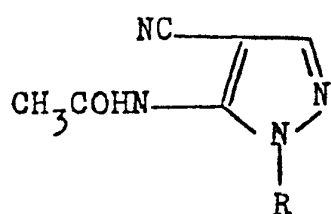
Exemple de référence 11 :

En opérant comme à l'exemple de référence 2(ix), on prépare :

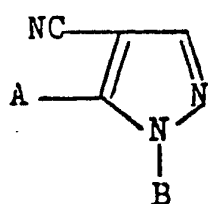
30 - le 5-(N-tert-butoxycarbonyl-N-méthyl)amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl) pyrazole, de point de fusion 88-90°C, sous forme de cristaux incolores, à partir d'iodure de méthyle, après chromatographie avec un mélange diéthyléther-hexane (1/3) comme éluant ;

- 5 - le 5-(N-butoxycarbonyl-N-éthoxycarbonylméthyl)amino-4-cyano-1-(2,3,5,6-tétrafluoro-4-trifluorométhylphényl)pyrazole, de point de fusion 87-88°C, sous forme d'un solide incolore, à partir du bromoacétate d'éthyle, après cristallisation dans un mélange diéthyléther-hexane.

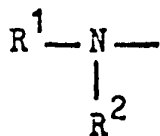
Voici les différentes formules auxquelles il est fait référence dans la description :



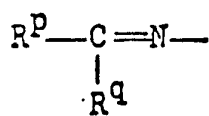
I



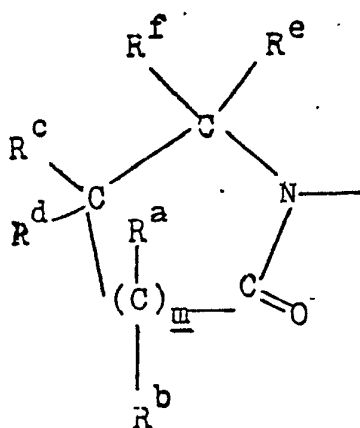
II



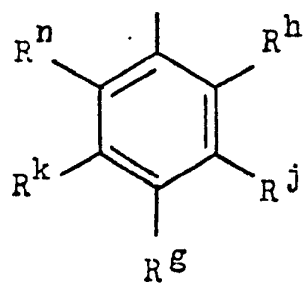
III



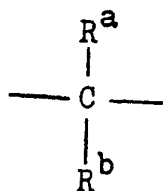
IIIA



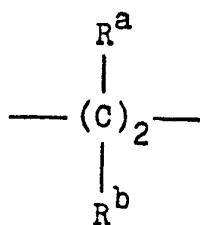
IV



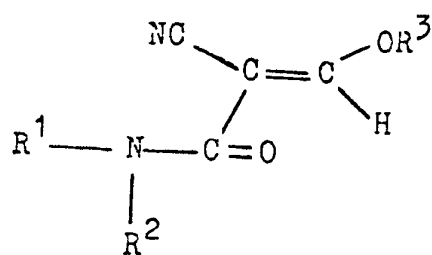
V



VI



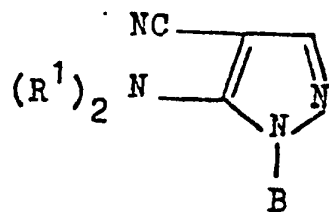
VII



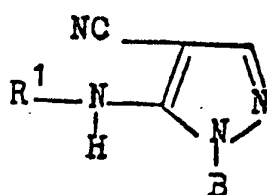
VIII

B — NHNH₂

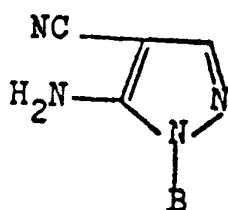
IX



IIA



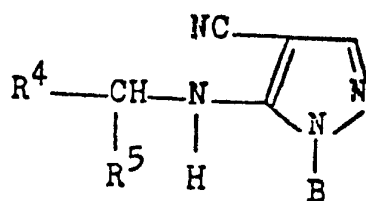
IIB



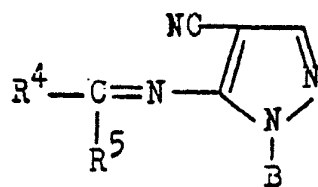
X



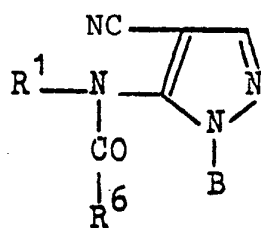
XI



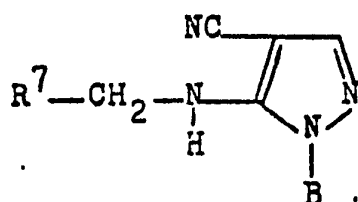
XIIC



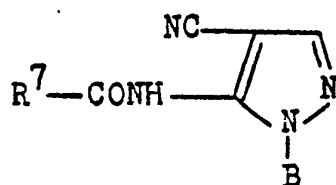
XII.



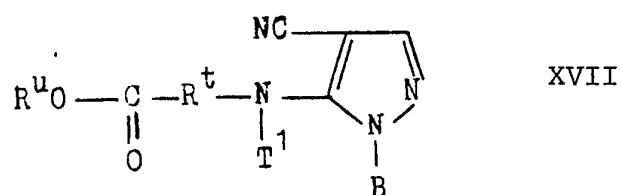
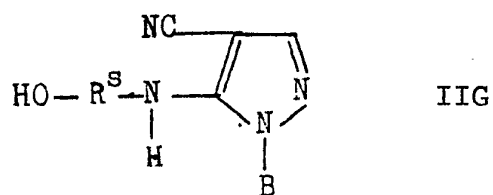
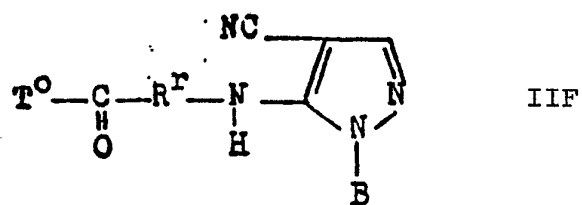
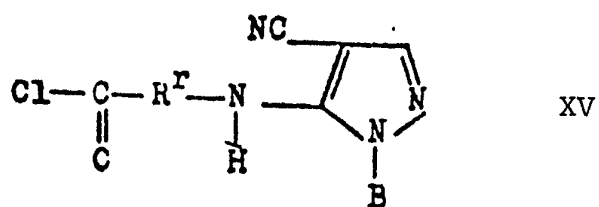
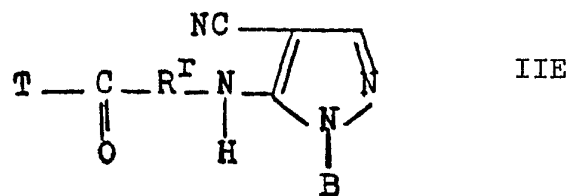
XIII

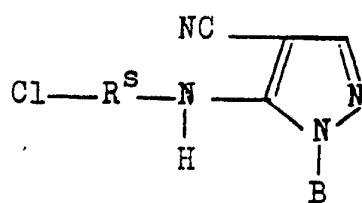


IID

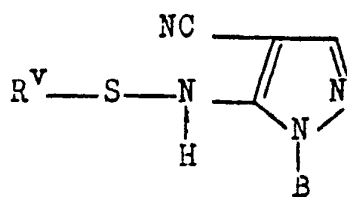


XIV

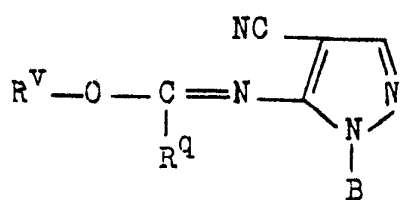




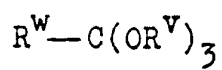
IIH



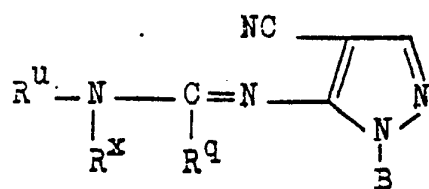
IIJ



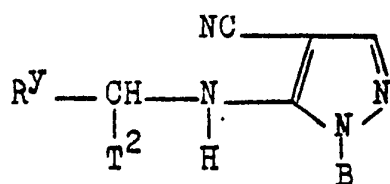
IIK



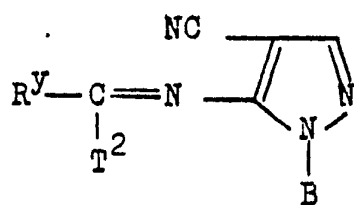
XVIII



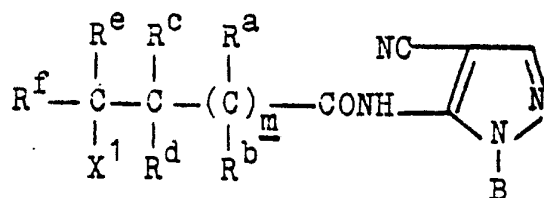
IIL



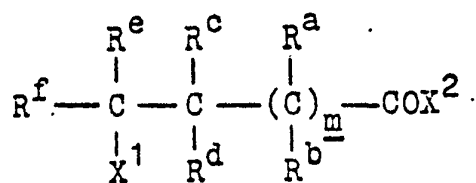
IIM



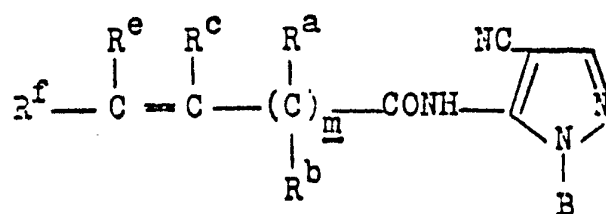
XIX



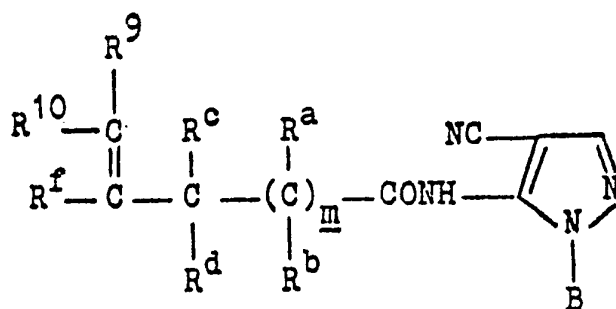
XX



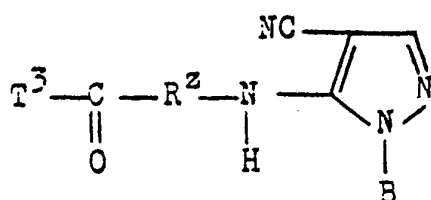
XXI



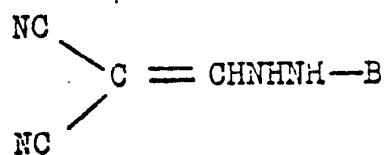
XXII



XXIII

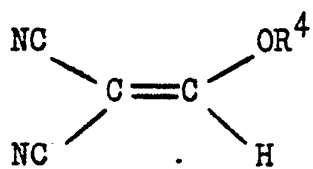


IIN

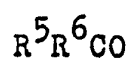


XXIV

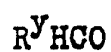
M



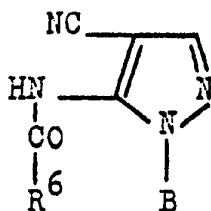
XXV



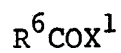
XXVI



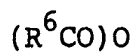
XXVII



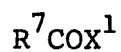
XVIII



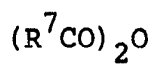
XXIX



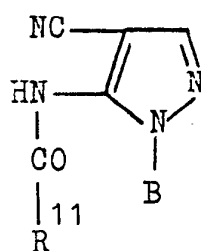
XXX



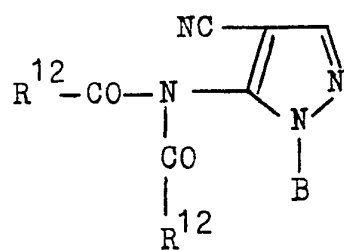
XXXI



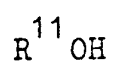
XXXII



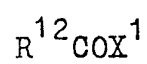
XXXIII



XXXIV



XXXV

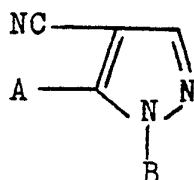


XXXVI

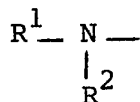
REVENDICATIONS

1) Dérivés du N-phénylpyrazole de formule générale II :

5



10 dans laquelle A représente un groupe de formule générale
III



15

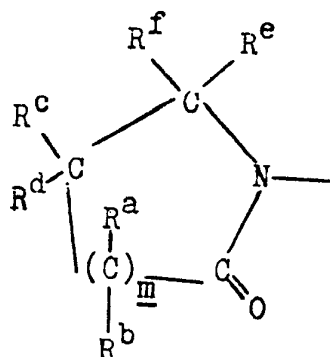
dans laquelle, R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, ou un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoyle, alcényle et alcynyle de la définition de R^1 étant non substitués ou substitués par un groupe cyano, hydroxy, alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxy, un groupe alkoxycarbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone, un groupe aminocarbonyle substitué ou non par un ou deux groupes alcoyle, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 8 atomes de carbone et qui, lorsque le groupe aminocarbonyle est substitué par deux groupes alcoyle, peuvent être identiques ou différents, ou substitué par un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 8 atomes de carbone et qui, lorsque le groupe aminocarbonyle est substitué par deux groupes alcényle ou alcynyle, peuvent être identiques ou différents, un groupe alcoxyaminocarbonyle dont la partie alcoxy contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée, un groupe alcanesulfonamidocarbonyle,

35

dans lequel la partie alcane contient de 1 à 8 atomes de
 carbone et peut être linéaire ou ramifiée, un groupe
 -C(=O)Het dans lequel Het représente un groupe hétérocy-
 clique azoté, saturé ayant de 3 à 7 atomes dans le cycle, y
 compris jusqu'à deux hétéroatomes supplémentaires choisis
 5 parmi l'oxygène, l'azote et le soufre, et relié au groupe
 C=O du groupe -C(=O)Het par l'atome d'azote ou un ou
 plusieurs atomes d'halogène, ou bien R^1 représente un
 groupe cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone non
 10 substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alcoyle
 contenant de 1 à 4 atomes de carbone, R^2 représente un
 atome d'hydrogène ou un groupe choisi dans la définition de
 R^1 comme déjà défini, ou bien R^1 représente un groupe
 alcoylthio dans lequel la partie alcoyle contient de 1 à 4
 15 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée et R^2
 représente un atome d'hydrogène,
 ou bien A représente un groupe de formule générale III A

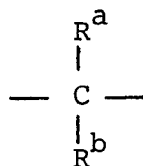


dans laquelle R^p représente un groupe alcoxy, linéaire ou
 ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe
 25 amino substitué par un ou deux groupes alcoyle, linéaires
 ou ramifiés, contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone,
 et qui, quand le groupe amino est substitué par deux
 groupes alcoyles, peuvent être identiques ou différents, et
 R^q représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle,
 30 linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de
 carbone,
 ou bien A représente un groupe de formule générale IV

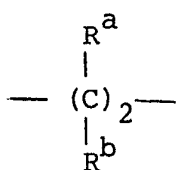


5

10 dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e et R^f , identi-
ques ou différents, représentent chacun un atome d'hydro-
gène ou un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant
de 1 à 6 atomes de carbone et $\underline{m}$ représente 0, 1 ou 2 et
dans laquelle quand $\underline{m}$ représente 1 ou 2, R^a et R^b des
15 parties du groupe de la formule générale IV ci-dessus dans
les formules générales VI et VII

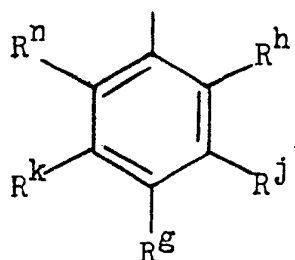


20



25

30 peuvent être identiques ou différents, B représente un
groupe de formule générale V



35

dans laquelle R^g représente un atome de fluor, chlore ou brome, un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone substitués ou non par au moins un atome d'halogène ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 4 atomes de carbone, R^h représente un atome de fluor, chlore ou brome, ou un groupe nitro, méthyle ou éthyle et R^j , R^k et R^n , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, de fluor, chlore ou brome ou un groupe nitro, méthyle ou éthyle, ou bien R^h et R^j représentent chacun un atome de chlore et R^g , R^k et R^n représentent chacun un atome d'hydrogène et quand R^1 et/ou R^2 représente un groupe alcoyle, alcényle ou alcynyle substitué par un groupe carboxy, les sels avec des bases acceptables en agriculture.

2) Dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans la formule générale II, A représente

- un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 et R^2 identiques ou différents représentent chacun :
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe carboxy, un groupe alcoxycarbonyle, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 5 atomes de carbone ou un ou plusieurs atomes d'halogène,
 - un groupe cycloalcoyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alcoyle, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou
 - un groupe de formule générale IV, dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f représentent un groupe

alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone et R^g un groupe trifluorométhyle.

3) Dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans la formule générale II, A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R et R^1 , identiques ou différents représentent chacun :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- un groupe alcoxycarbonyle contenant de 2 à 7 atomes de carbone,
- un groupe aminocarbonyle substitué par 1 ou 2 groupes alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone,
- un groupe alcoxyaminocarbonyle dont la partie alcoyle contient de 1 à 4 atomes de carbone,
- un groupe alcanesulfonamidocarbonyle dont la partie alcoyle contient de 1 à 4 atomes de carbone ou
- un groupe alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone.

4) Dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans la formule III, R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

5) Dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans la formule III R^2 représente un atome d'hydrogène.

6) Dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans la formule III R^1 est un groupe alcoylthio dont la partie alcoyle contient de 2 à 4 atomes de carbone et R^2 est un atome d'hydrogène.

7) Dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans la formule IIIA, R^p est un groupe alcoxy contenant de 1 à 3 atomes de carbone et R^q est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

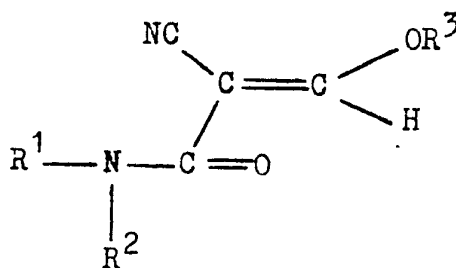
8) Dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1), caractérisé en ce que A représente un radical 2-oxo-azetidin-1-yl ou 2-oxo-pyrrolidin-1-yl éventuellement substitué.

9) Dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1), caractérisé en ce que, dans B :

- R^g représente un atome de fluor, chlore ou brome, un groupe alcoyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe trifluorométhyle
- R^h représente un atome de fluor, chlore ou brome ou un groupe nitro
- R^j représente un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore
- R^k représente un atome d'hydrogène ou de fluor
- R^n représente un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome.

10) Procédé de préparation d'un composé de formule générale II selon la revendication 1), qui consiste à effectuer :

A) quand A représente un groupe de formule générale III et B est défini ci-dessus, la réaction d'un composé de formule générale VIII



dans laquelle R^1 et R^2 sont comme définis ci-dessus et R^3 représente un groupe alkyl linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec un composé de formule générale IX



dans laquelle B est comme défini ci-dessus, ou un sel d'acide du composé.

B) quand A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 est comme défini ci-dessus et R^2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe identique à celui représenté par R^1 , et B est comme défini ci-dessus, une réaction d'un composé de la formule générale X,

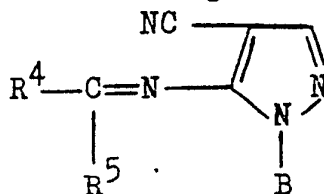


15 dans laquelle B est comme défini ci-dessus ou un dérivé de métal alcalin avec une proportion mono ou bimolaire d'un composé de formule générale XI :



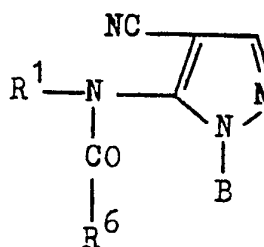
20 dans laquelle R_1 est comme défini ci-dessus et X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode,

C) quand A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxy, un groupe alcoxycarbonyle, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 9 atomes de carbone ou au moins un atome d'halogène et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus, une réduction de la double liaison imine de composé de formule générale XII



dans laquelle R^4 représente un groupe alcoyle,
 linéaire ou ramifié, contenant jusqu'à 7 atomes de
 carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano,
 hydroxy, alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6
 5 atomes de carbone, carboxy, alcoxycarbonyle contenant de
 2 à 9 atomes de carbone ou au moins un atome d'halogène,
 R^5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe
 alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 7 atomes de
 carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano,
 10 un groupe hydroxy, un groupe alcoxy linéaire ou ramifié
 contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxy,
 un groupe alcoxycarbonyle linéaire ou ramifié contenant
 de 2 à 9 atomes de carbone, ou au moins un atome
 d'halogène, R^4 et R^5 représentant, ensemble avec
 15 l'atome de carbone auquel ils sont liés, un groupe
 alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 7 atomes de
 carbone, non substitué ou substitué par un groupe cyano,
 un groupe hydroxy, un groupe alcoxy linéaire ou ramifié
 contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe carboxy,
 20 un groupe alcoxycarbonyle linéaire ou ramifié contenant
 de 2 à 9 atomes de carbone, ou au moins un atome
 d'halogène,

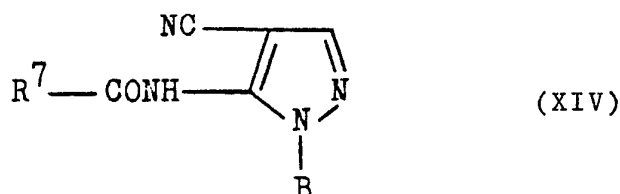
D) quand A représente un groupe de formule générale III,
 dans laquelle R^2 représente un atome d'hydrogène et
 25 R^1 et B sont comme définis ci-dessus, l'élimination du
 groupe R^6CO d'un composé de formule générale XIII



dans laquelle R^6 représente un groupe alcoyle ou
 35 alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes

de carbone et R^1 et B sont comme définis ci-dessus,
 E) quand A représente un groupe de formule générale III
 dans laquelle R^1 et R^2 représentent chacun un groupe
 méthyle et B est comme défini ci-dessus, la réaction
 d'un composé de formule générale X, dans laquelle B est
 comme défini ci-dessus, avec de l'acide formique, en
 présence d'acide acétique,

F) quand A représente un groupe de formule générale III
 dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire
 ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, non
 substitué ou substitué par un groupe cyano, hydroxy, un
 groupe alcoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6
 atomes de carbone, ou un ou plusieurs atomes d'halogène,
 R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme
 défini ci-dessus, la réduction d'un groupe carbonyle
 d'un composé de la formule générale XIV :



dans laquelle R^7 et B sont comme définis ci-dessus,
 G) quand A représente un groupe de formule générale III,
 dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire
 ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué
 par un groupe alkoxycarbonyl contenant de 2 à 9
 atomes de carbone ou un groupe alcényle ou alcynyle
 linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone
 substitué par un groupe alkoxycarbonyl contenant de 2 à
 9 atomes de carbone et R^2 est comme défini ci-dessus,
 et B est comme défini ci-dessus, la transestérification
 du groupe alkoxy carbonyle d'un composé de la définition
 citée juste ci-dessus avec un alcanol contenant de 1 à 8
 atomes de carbone, dont la partie alkoxy diffère de

celle du substituant alkoxy-carbonyle dans le groupe R, avec, ¹ quand R ² représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxy-carbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone ou par un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxy-carbonyle, contenant de 2 à 9 atomes de carbone, dans lequel la partie alkoxy du substituant d'alkoxy-carbonyle sur R² diffère de celui de l'alcanol utilisé pour effectuer la transestérification, la transestérification simultanée de l'alkoxy-carbonyle substitué dans R² en obtenant le même substituant d'alkoxy-carbonyle présent dans R¹ dans le produit obtenu,

15 H) quand A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R¹ représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxy-carbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone et R² est comme défini ci-dessus, et B est comme défini ci-dessus, l'estérification du groupe carboxy (ou des groupes carboxy) d'un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle

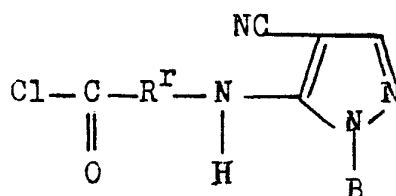
25 R¹ représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, substitué par un groupe carboxy ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy et R² est comme défini ci-dessus, et B est comme défini ci-dessus, avec un alcanol contenant de 1 à 8 atomes de carbone, avec,

30 quand R² représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy ou par un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 8 atomes

35

de carbone substitué par un groupe carboxy, estérification simultanée du substituant du groupe carboxy dans R^2 ,

- 5 I) quand A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou
- 10 groupe alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe alkoxy-carbonyle contenant de 2 à 9 atomes de carbone, ou substitué par un
- 15 groupe aminocarbonyle substitué ou non par un ou deux groupes alcoyles linéaires ou ramifiés contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe
- 20 aminocarbonyle est substitué par deux groupes alcoyles, peuvent être les mêmes ou différents, ou substitué par un ou deux groupes alcényles ou alcynyles, linéaires ou
- 25 ramifiés, contenant de 2 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe aminocarbonyle est substitué par deux groupes alcényles ou alcynyles, peuvent être les mêmes ou différents, ou substitué par un groupe alcoxyamino-
- 30 carbonyle, dont la partie alcoxy contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifié, ou substitué par un groupe alkanesulphonamidocarbonyle, dans lequel la partie alcane contient de 1 à 8 atomes de
- 35 carbone et peut être linéaire ou ramifié, ou substitué par un groupe -COHet, dans lequel Het est comme défini ci-dessus, ou bien R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone ou alcényle ou alcynyle contenant de 2 à 8 atomes de
- carbone substitué par un groupe alcoxyaminocarbonyle dont la partie alcoxy contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifié, R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus, une réaction d'un composé de formule générale XV



5

dans laquelle B est comme défini ci-dessus, R^{r}
 représente un groupe alcylène linéaire ou ramifié conte-
 nant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe alcénylène
 ou alcynylène contenant de 2 à 8 atomes de carbone avec
 un composé de formule générale XVI

10



15

20

25

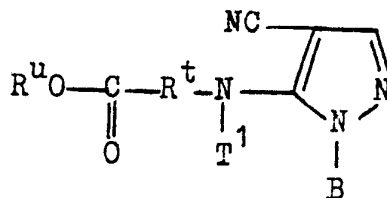
30

35

dans laquelle R^8 représente un groupe alkoxy linéaire
 ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, un
 groupe amino substitué ou non par un ou deux groupes
 alcoyles linéaires ou ramifiés contenant de 1 à 8 atomes
 de carbone et qui, quand le groupe amino est substitué
 par deux groupes alcoyles, peuvent être les mêmes ou
 différents, ou substitué par un ou deux groupes alcény-
 les ou alcynyles linéaires ou ramifiés contenant de 2 à
 8 atomes de carbone, et qui, quand le groupe amino est
 substitué par deux groupes alcényles ou alcynyles,
 peuvent être les mêmes ou différents, un groupe alcoxy-
 amino, dont la partie alkoxy contient de 1 à 8 atomes de
 carbone et peut être linéaire ou ramifié, un groupe
 alkanesulfonamido, dans lequel la partie alkane contient
 de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou
 ramifiée, ou un groupe Het, dans lequel Het est comme
 défini ci-dessus, ou, quand R^8 représente un groupe
 alkasulfonamido, un sel de métal alcalin, d'un alkane-
 sulfonamide représenté par la formule générale XVI,
 J) quand A représente un groupe de formule générale III,
 dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire
 ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substi-
 tué par un groupe alkanesulfonamidocarbonyle dont la

partie alkane contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus, la réaction d'un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe aminocarbonyle non substitué ou par un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe aminocarbonyle non substitué, et R^r et B sont comme défini ci-dessus, avec un chlorure d'alkanesulfonyle, dont la partie alkane contient de 1 à 8 atomes de carbone et peut être linéaire ou ramifiée,

K) quand A représente un groupe de formule III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitués par un groupe hydroxy ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe hydroxy et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus, la réduction du groupe carboxylique acide ou ester d'un composé de formule générale XVII

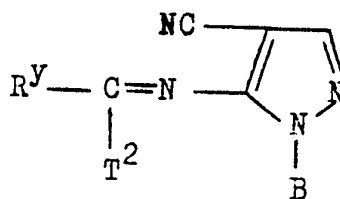


dans laquelle B est comme défini ci-dessus, R^t représente un groupe alcoylène linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 7 atomes de carbone ou un groupe alcénylène ou alcynylène, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 7 atomes de carbone, R^u représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1

à 8 atomes de carbone et T^L représente un atome d'hydrogène ou, quand R^u représente un groupe alcoyle T^L peut aussi représenter un groupe R^6 ($C=O$)-, dans lequel R^6 est comme défini ci-dessus,

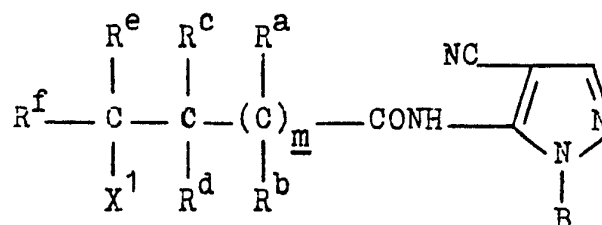
- 5 L) quand A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un atome de chlore ou un groupe alcényle ou alcynyle linéaire ou ramifié contenant de 3 à 8 atomes
10 de carbone substitué par un atome de chlore, et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus, la réaction d'un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe
15 alcoyle contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe hydroxy ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe hydroxy et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini
20 ci-dessus avec du chlorure de thionyle,
- M) quand A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 représente un groupe alkylthio dont la partie alcoyle contient de 1 à 4 atomes de carbone est peut être linéaire ou ramifiée, et R^2 représente
25 un atome d'hydrogène et B est comme défini ci-dessus, la réaction d'un sel de métal alcalin d'un composé de formule générale X, dans laquelle B est comme défini ci-dessus, avec un chlorure d'alkanesulfényle dont la partie alkane contient de 1 à 4 atomes de carbone et
30 peut être linéaire ou ramifiée,
- N) quand A représente un groupe de formule générale IIIA, dans laquelle R^p représente un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R^q est comme défini ci-dessus, et B est
35 comme défini ci-dessus, la réaction d'un composé de

formule générale X, dans laquelle B est comme défini
 ci-dessus, avec un composé de formule générale XVIII
 dans laquelle R^V est comme défini ci-dessus, R^W
 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle
 linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 5 0) quand A représente un groupe de formule générale
 IIIA, dans laquelle R^P représente un groupe amino
 substitué par un ou deux groupes alcoyles linéaires ou
 ramifiés, contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone et
 10 qui peuvent être les mêmes ou différents, et R^Q est
 comme défini ci-dessus et B est comme défini ci-dessus,
 la réaction d'un composé de formule générale II, dans
 laquelle A représente un groupe de formule générale
 IIIA, dans laquelle R^P représente un groupe alkoxy
 15 linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone
 et R^Q est comme défini ci-dessus, et B est comme
 défini ci-dessus, avec une mono ou un di-alkylamine dont
 la partie alcoyle ou les parties alcoyles contiennent
 chacune de 1 à 4 atomes de carbone et peuvent être
 20 linéaires ou ramifiées et qui, quand la réaction est
 effectuée avec une di-alkylamine, peuvent être les mêmes
 ou différents,
 P) quand A représente un groupe de formule générale III,
 dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire
 25 ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substi-
 tué ou non dans la position alpha par un groupe alkoxy
 linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone
 et R^2 représente un atome d'hydrogène et B est comme
 défini ci-dessus, la réduction d'une double liaison
 30 imine d'un composé de formule générale XIX



décrite ici dans laquelle R^y représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 7 atomes de carbone et T^2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkoxy linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone,

Q) quand A représente un groupe de formule générale IV, dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f et $\underline{m}$ et B sont comme définis ci-dessus, le traitement, avec une base d'un composé de la formule générale XX



dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , $\underline{m}$ et B sont comme définis ci-dessus et X^1 représente un atome de chlore ou de brome avec une base,

R) quand A représente un groupe de formule générale III dans laquelle R^1 représente un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy, un groupe alkoxy-carbonyl linéaire ou ramifié contenant de 2 à 9 atomes de carbone ou un groupe aminocarbonyl substitué ou non par un ou deux groupes alcoyles linéaires ou ramifiés contenant de 1 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe aminocarbonyl est substitué par deux groupes alcoyles, peuvent être les mêmes ou différents, ou substitué par un ou deux groupes alcényle ou alcynyles contenant chacun de 2 à 8 atomes de carbone et qui, quand le groupe aminocarbonyl est substitué par deux groupes alcényles ou alcynyles, peuvent être les mêmes ou différents et R^2 représente un atome d'hydrogène, et B est comme défini ci-dessus, le traitement d'un composé de formule générale II, dans laquelle A représente un

groupe de formule générale IV dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , et $\underline{m}$ sont comme définis ci-dessus, à condition que le groupe de formule générale IV contienne de 2 à 8 atomes de carbone, en excluant l'atome de carbone du groupe carbonyle, et B est comme défini ci-dessus, de façon à effectuer une fission du groupe amide du groupe de formule IV, avec, respectivement, une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin, comme le sodium ou le potassium, éventuellement en présence d'un alcool inférieur, comme le méthanol, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel, un alcool linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone en présence d'un alcoolate inférieur de métal alcalin, comme le méthanolate de sodium ou du chlorure d'hydrogène éthanolique, éventuellement en présence de l'eau, à une température depuis celle du laboratoire à la température de reflux du mélange réactionnel, ou ammoniacale ou une mono ou di-alkylamine, dont les parties alcoyles sont linéaires ou ramifiés et contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone et peuvent, dans le cas d'une dialcoylamine, être les mêmes ou différents ou une mono ou di-alcényle ou alcynyle amine sont les parties alcényles ou alcynyles sont linéaires ou ramifiées et contenant chacun de 2 à 8 atomes de carbone et qui peuvent, dans le cas d'une di-alcényle ou alcynyle être les mêmes ou différents.

11) Procédé selon la revendication 10(A) caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un solvant organique convenable à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel, éventuellement, en présence d'un acétate, carbonate ou bicarbonate alcalin lorsque le composé de formule générale IX est sous forme d'un sel ou nécessairement en présence d'un acétate, carbonate ou bicarbonate alcalin, lorsque on

utilise le composé de formule générale IX.

12) Procédé selon la revendication 10(B) caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température depuis 0°C jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel, éventuellement en présence d'un agent accepteur d'acide et d'un éther "couronne".

13) Procédé selon la revendication 10(C) caractérisé en ce que la réduction de la double liaison imine du composé de formule générale XII est effectuée à l'aide d'un borohydrure ou cyanoborohydrure alcalin en présence d'un solvant organique inerte convenable, à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel,

14) Procédé selon la revendication 10(D) caractérisé en ce que, quand R^6 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié, l'élimination du groupe R^6CO- est effectué par hydrolyse sélective alcaline en conditions douces.

15) Procédé selon la revendication 10(D), caractérisé en ce que, quand R^6 est un groupe alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone, l'élimination du groupe R^6CO est effectuée par hydrure sélective dans des conditions douces alcalines ou acides.

16) Procédé selon la revendication 10(E), caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence ou non d'un solvant organique inerte convenable, à une température de 0°C à la température de reflux du mélange réactionnel et éventuellement à pression élevée.

17) Procédé selon la revendication 10(F), caractérisé en ce que la réduction du groupe carbonyle du composé de formule générale XIV est effectuée à l'aide d'un boroéthanedithioate de métal alcalin dans un solvant organique à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel.

18) Procédé selon la revendication 10(G), caractérisé en ce que la transestérification est effectuée à l'aide d'un

excès d'alcanol contenant de 1 à 8 atomes de carbone en présence d'un acide minéral et éventuellement de l'eau à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel,

5 19) Procédé selon la revendication 10(H) caractérisé en ce que la transestérification est effectuée à l'aide d'un alcanol contenant de 1 à 8 atomes de carbone en présence d'un agent d'estérification, à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du
10 mélange réactionnel,

20) Procédé selon la revendication 10(I) caractérisé en ce que la réaction est effectuée :

-quand R^8 représente un groupe alcoxy, en présence d'un excès d'alcanol de formule générale XVI,

15 -quand R^8 représente un groupe amino substitué ou non par un ou deux groupes alcoyle, alcényle ou alcynyles, un groupe alcanesulfonamido, un groupe Het ou un groupe alcoxyamino, en présence d'un solvant organique inerte convenable, en présence, quand R^8 représente un groupe
20 alcoxy ou alcanesulfonamido, d'une base, ou bien,

-quand R^8 représente un groupe amino substitué ou non ou un groupe Het, en présence d'un carbonate alcalin ou un excès d'ammoniaque, de monoou di-alcoyl, -alcényle ou -alcynylamine, ou le composé hétérocyclique de formule
25 générale XVI,

à une température depuis la température de reflux du mélange réactionnel,

21) Procédé selon la revendication 10(J), caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température depuis la
30 température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel et éventuellement en présence d'un solvant organique inerte et d'une base,

22) Procédé selon la revendication 10(K), caractérisé en ce que, lorsque R^u représente un atome d'hydrogène, la
35 réduction est effectuée avec du dihydro-bis(2-méthoxy

éthoxy)-aluminate de sodium en présence d'un solvant organique inerte à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel,

- 5 23) Procédé selon la revendication 10(L), caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un solvant organique inerte convenable, à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel,
- 10 24) Procédé selon la revendication 10(M), caractérisé en ce que la réaction est effectuée à 0°C en présence d'un solvant organique inerte convenable et éventuellement en présence d'un éther-couronne,
- 15 25) Procédé selon la revendication (N), caractérisé en ce que la réaction entre les composés de formules générales X et XVIII est effectuée en présence d'un catalyseur acide, et éventuellement en présence d'un solvant organique inerte, à la température de reflux du mélange réactionnel,
- 20 26) Procédé selon la revendication 10(N), caractérisé en ce que la réaction entre les composés de formules générales X et XVIIIA est effectuée en présence d'un alcool inférieur et éventuellement d'un acide minéral, à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel,
- 25 27) Procédé selon la revendication 10(O), caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un solvant organique inerte convenable à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel,
- 30 28) Procédé selon la revendication 10(O), caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un excès de mono- ou dialcoylamine,
- 35 29) Procédé selon la revendication 10(P), caractérisé en ce que la réaction est effectuée à l'aide d'un borohydrure ou cyanoborohydrure alcalin en présence d'un solvant organique
- 

inerte, à une température de 0°C à 60°C.

- 30) Procédé selon la revendication 10(Q), caractérisé en ce que le traitement avec une base est effectué avec de l'hydruure de sodium dans le dichlorométhane ou le diméthylsulfoxyde, du bicarbonate de potassium dans l'éthanol et éventuellement de l'eau, du carbonate de potassium dans l'acétone, et éventuellement de l'eau, de la triéthylamine dans l'éthanol, et éventuellement, de l'eau ou du Triton B dans l'éthanol et, éventuellement de l'eau, à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel,
- 31) Procédé selon la revendication 10(R), caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température depuis la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange,
- 32) Procédé selon la revendication 10 caractérisée en ce qu'elle est suivie d'une étape de conversion, par des procédés en soi connus, d'un dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1 de formule générale II, dans laquelle A représente un groupe de formule générale III, dans laquelle R^1 et/ou R^2 représentent un groupe alcoyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone substitué par un groupe carboxy, ou un groupe alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 8 atomes de carbone, substitué par un groupe carboxy, en un sel avec une base acceptable en agriculture,
- 33) Composition herbicide caractérisée en ce qu'elle contient, en association avec au moins un diluant ou support et/ou agent tensioactif acceptable en agriculture, au moins un dérivé du N-phénylpyrazole selon la revendication 1).
- 34) Composition herbicide selon la revendication 33) caractérisée en ce qu'elle contient de 0,05 à 90 % en poids du dérivé de N-phénylpyrazole.
- 35) Composition herbicide selon la revendication 33)

caractérisée en ce qu'elle contient au moins une autre matière active agrochimique, y compris herbicide.

36) Procédé de contrôle de la croissance des plantes caractérisé en ce qu'on applique à ces dernières ou à leur lieu de croissance une quantité herbicide efficace d'un composé selon la revendication 1).

37) Procédé selon la revendication 36) caractérisé en ce qu'on applique le composé en prélevée ou en postlevée des plantes à traiter.

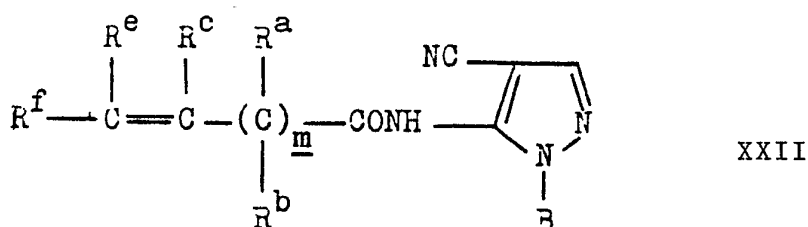
38) Procédé selon la revendication 36) caractérisé en ce qu'on applique ces composés pour le désherbage sélectif des cultures.

39) Procédé selon l'une des revendications 36 à 38) caractérisé en ce qu'on applique le composé à une dose de 0,01 à 10 kg de matière active à l'hectare.

40) Procédé selon l'une des revendications 36) à 39) caractérisé en ce qu'on applique le composé actif à des cultures de blé, orge, avoine, maïs, riz, soja, haricot, pois, luzerne, coton, arachide, lin, oignon, carotte, choux, colza, tournesol, betterave, gazon ou prairie

41) Composés de formule générale II selon la revendication 1), caractérisés en ce que A représente un groupe alcényl-carbonylamino à chaîne ouverte et B représente un groupe de formule générale V dans laquelle R^g , R^h , R^j , R^k et R^n sont définis comme à la revendication 1).

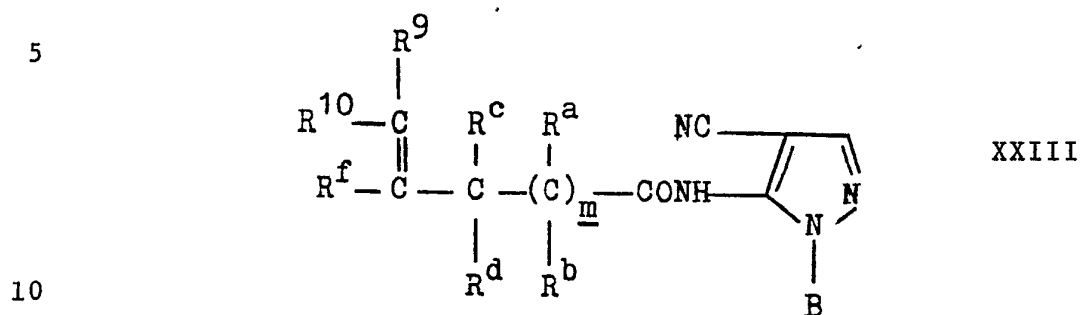
42) Composés de formule générale :



dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^e et R^f et R^g ,

R^h , R^j , R^k et R^n sont comme définis dans la revendication 1).

43) Composés de formule générale :



15

20

dans laquelle R^a , R^b , R^c , R^d et R^f sont comme définis à la revendication 1 et R^9 et R^{10} , identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 3 atomes de carbone, R^9 et R^{10} ne contenant ensemble pas plus de 3 atomes de carbone, et B représente un groupe de formule générale V dans laquelle R^g , R^h , R^j , R^k et R^n sont comme définis à la revendication 1.

Dessins : 1 planches

154 pages dont 1 page de garde

129 pages de description

23 pages de revendication

1 abrégé descriptif

Luxembourg, le 14 JUL. 1983.

Le mandataire :

Me Alain Rukavina

Société dite : RHONE-POULENC AGROCHIMIE

5

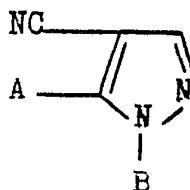
ABREGE DESCRIPTIF

DERIVES DU N-PHENYLPYRAZOLE HERBICIDES

10

Dérivé du N-phénylpyrazole de formule générale :

15



II

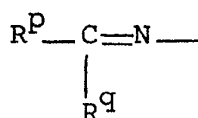
avec A étant

- 20 - R^1 , R^2 N (avec R_1 : C_{1-8} alcoyle, C_{2-8} alcényle ou alcynyle, substitué ou non par CN, OH, alcoxy C_{1-6} , carboxy, alcoxy carbonyle C_{2-5} , aminocarbonyl éventuellement substitué par au moins un alcoyle C_{1-8} ou C_{2-8} alcényle ou alcynyle, alcoxyaminocarbonyl C_{1-8} , alcane-sulfonamido carbonyle, $-C(=Het)$ avec Het = hétérocycle azoté, ou au moins un atome d'hydrogène,

ou R_1 : cycloalcoyle C_{3-6} éventuellement substitué par au moins un alcoyle C_{1-4} ;

et R_2 : H ou R_1

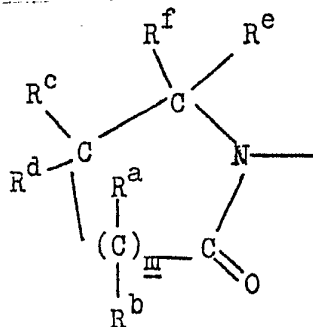
- 30 ou bien R^1 est alcoylthio C_{1-4} et R_2 est H,
- ou un groupe de formule générale :



IIIA

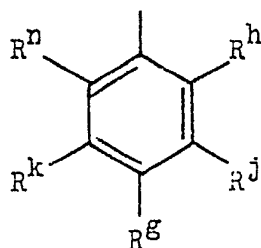
35

avec R^p : alcoxy C_1-C_4 , amino substitué par un ou deux alcoyles C_1-4 , et R^q est H ou alcoyle C_1-4 ,
- ou un groupe de formule générale :



IV

(avec R^a à R^b : H ou alcoyle C_1-6 et $m = 0, 1$ ou 2)
- ou un alcénylcarbonylamino à chaîne ouverte
et B étant un groupe de formule générale :



V

(avec R^g : F, Cl, B_r , alcoyle C_1-4 éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (ex : CF_3),
alcényle ou alcynyle C_2-4 ; R^h : F, Cl, B_r , NO_2 ,
25 CH_3 , C_2H_5 ; ou R^j , R^k et R^l chacun = H, F, Cl,
 B_r , NO_2 , CH_3 , C_2H_5 ; ou R^h et R^j chacun Cl et
 R^g , R^k et R^l chacun H.

et les sels avec des bases acceptables en agriculture.

- Composés de formule

30 - Composés utiles comme herbicides.

Signature