



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 07 D 233/90
A 01 N 43/50



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

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

630 615

⑰ Numéro de la demande: 2344/78

⑰ Titulaire(s):
May & Baker Limited, Dagenham/Essex (GB)

⑳ Date de dépôt: 03.03.1978

㉓ Priorité(s): 04.03.1977 GB 9277/77

⑳ Inventeur(s):
James Gilmour, Dagenham/Essex (GB)
Leslie Roy Hatton, Harold Wood/Essex (GB)
Edgar William Parnell, Hornchurch/Essex (GB)
Dennis Warburton, Brentwood/Essex (GB)
William George Leeds, London (GB)

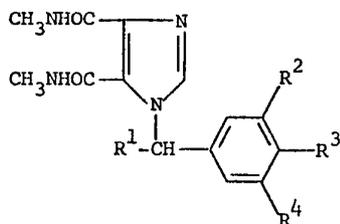
㉔ Brevet délivré le: 30.06.1982

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 30.06.1982

㉕ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

⑥④ Dérivés d'imidazole à propriétés herbicides.

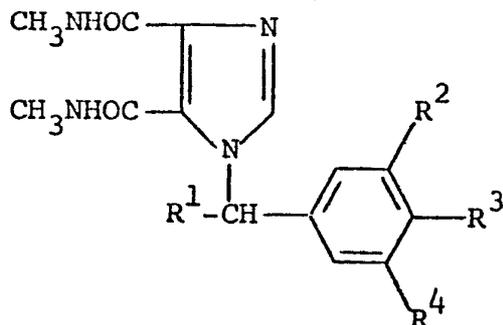
⑥⑦ Les composés de formule générale I, dont les symboles sont définis dans la revendication 1, sont utilisables comme herbicides sélectifs ou totaux. On les obtient par les procédés classiques d'alcoylation ou d'acylation d'une amine.



I

REVENDEICATIONS

1. Dérivés d'imidazole, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale:



dans laquelle R¹ représente un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₁₀ ou un groupe alkényle ou alkynyle à chaîne droite ou ramifiée en C₂-C₁₀, R², R³ et R⁴, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe trifluorométhoxy, ou un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, ou l'un des symboles R², R³ et R⁴ représente un groupe méthoxy, et au moins l'un des autres symboles R², R³ et R⁴ représente un atome d'halogène, un groupe trifluorométhoxy ou un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor.

2. Dérivés d'imidazole selon la revendication 1, caractérisés en ce que R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₆ et R², R³ et R⁴ ont la même signification que dans la revendication 1.

3. Dérivés d'imidazole selon la revendication 1, caractérisés en ce que R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, R² et R³ ont la même définition que dans la revendication 1, et R⁴ représente un atome d'hydrogène ou de chlore ou un groupe trifluorométhyle, ou l'un des symboles R², R³ et R⁴ représente un groupe méthoxy et au moins l'un des autres symboles R², R³ et R⁴ représente un atome d'halogène, un groupe trifluorométhoxy ou un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor.

4. Dérivés d'imidazole selon la revendication 1, caractérisés en ce que R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, propyle ou butyle, R² et R³ représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe trifluorométhoxy, méthyle, éthyle, isopropyle ou trifluorométhyle, et R⁴ représente un atome de chlore ou d'hydrogène ou un groupe trifluorométhyle, ou l'un des symboles R², R³ et R⁴ représente un groupe méthoxy et au moins un des autres symboles R², R³ et R⁴ représente un atome d'halogène, un groupe trifluorométhoxy ou un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor.

5. 1-(4-Bromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

6. 1-(4-Iodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

7. 1-(4-Trifluorométhoxybenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

8. 1-(4-Trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

9. 1-[1-(4-Trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

10. 1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

11. 1-[1-(3,4-Dichlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

12. 1-(3,4-Dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

13. 1-(4-Chloro-3-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

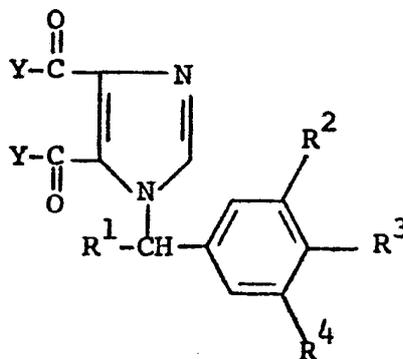
14. 1-(3,4-Diiodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

15. 1-(3,4,5-Trichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide en tant que composé selon la revendication 1.

16. 1-(4-Chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(4-chlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(4-iodophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)propyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)butyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)pentyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dibromophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-bromo-3-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3-chlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-fluorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3,5-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide et 1-[1-[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, en tant que composés selon la revendication 1.

17. 1-(4-Fluorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-bromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-iodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-éthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-isopropylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3,4-diméthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-chloro-4-méthoxybenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-bromo-4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-chloro-4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[3,5-bis(trifluorométhyl)benzyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)hexyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)heptyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide et 1-[1-(3,4-dichlorophényl)nonyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, en tant que composés selon la revendication 1.

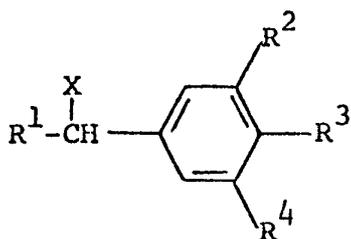
18. Procédé pour la préparation des dérivés d'imidazole selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé de la formule générale:



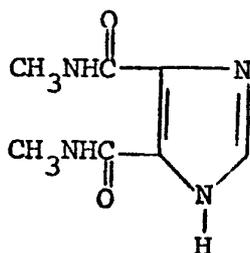
dans laquelle Y représente un atome de chlore ou de brome, et R¹, R², R³ et R⁴ ont la même définition que dans la revendication 1, avec de la méthylamine en présence d'un agent de liaison acide et un solvant organique inerte à une température comprise entre 0 et 30° C.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la réaction s'effectue en présence d'un excès de méthylamine en tant qu'accepteur d'acide, et à température ambiante.

20. Procédé pour la préparation des dérivés d'imidazole selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé de la formule générale:

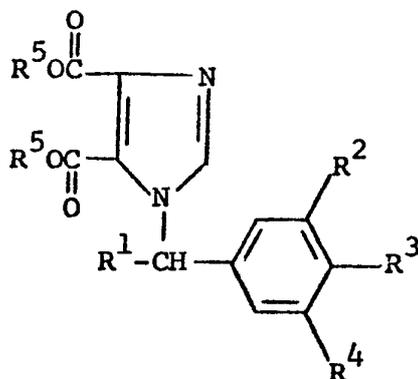


dans laquelle X représente un atome d'halogène, et R¹, R², R³ et R⁴ ont la même définition que dans la revendication 1, avec un sel de métal alcalin d'imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide de formule:



21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la réaction s'effectue en présence d'un solvant organique inerte à une température comprise entre 50 et 150° C.

22. Procédé pour la préparation des dérivés d'imidazole selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé de la formule générale:



dans laquelle R¹, R², R³ et R⁴ ont la même définition que dans la revendication 1, et R⁵ représente un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₆ avec de la méthylamine en présence d'un solvant organique inerte et à une température comprise entre 0 et 100° C.

23. Composition herbicide, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active au moins l'un des dérivés d'imidazole définis dans l'une des revendications 1 à 17 en combinaison avec un ou plusieurs diluants ou charges compatibles avec ladite matière active.

24. Composition herbicide selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'elle contient un agent tensio-actif.

25. Composition herbicide selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de poudre mouillable, de granulés ou de poudre.

26. Composition herbicide selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de solutions aqueuses, organiques ou aqueuses/organiques, de suspensions ou d'émulsions.

27. Composition herbicide selon l'une des revendications 23, 24 ou 26, caractérisée en ce que le diluant est de l'eau.

28. Composition herbicide selon l'une des revendications 23 à 27,

caractérisée en ce qu'elle contient de 0,05 à 90% en poids de dérivé d'imidazole.

29. Composition herbicide selon l'une des revendications 23 à 28, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs composés pesticides.

30. Composition herbicide selon l'une des revendications 23 à 29, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un ou plusieurs herbicides, insecticides, fongicides, régulateurs de croissance ou engrais.

31. Composition herbicide selon l'une des revendications 23 à 30, caractérisée en ce que le dérivé d'imidazole incorporé dans la composition est un composé revendiqué dans l'une des revendications 5 à 15.

32. Composition herbicide selon l'une des revendications 23 à 30, caractérisée en ce que le dérivé d'imidazole incorporé dans la composition est un composé tel que décrit dans la revendication 16.

33. Composition herbicide selon l'une des revendications 23 à 30, caractérisée en ce que le dérivé d'imidazole incorporé dans la composition est un composé tel que décrit dans la revendication 17.

34. Procédé de traitement pour le contrôle de la croissance des mauvaises herbes, caractérisé en ce que l'on utilise une quantité efficace d'un dérivé d'imidazole selon l'une des revendications 1 à 17.

35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que la composition herbicide est efficace sur une ou plusieurs mauvaises herbes suivantes: *Avena* spp., *Alopecurus* spp., *Setaria* spp., *Echinochloa* spp., *Eleusine* spp., *Digitaria* spp., *Poa* spp., *Agropyron repens*, *Agrostis* spp., *Cynodon dactylon*, *Abutilon theophrasti*, *Amsinckia intermedia*, *Anthemis arvensis*, *Ipomea purpurea*, *Chenopodium* spp., *Amaranthus* spp., *Polygonum* spp., *Stellaria* spp., *Galium* spp., *Lamium* spp., *Matricaria* spp., *Portulaca* spp., *Sinapis* spp., *Raphanus raphanistrum*, *Veronica* spp., *Chrysanthemum segetum*, *Datura stramonium*, *Descurainia sophia*, *Emex australis*, *Erysimum cheiranthoides*, *Euphorbia helioscopia*, *Galeopsis tetrahit*, *Myosotis arvensis*, *Spergula arvensis*, *Urtica urens*, *Viola arvensis*, *Viola tricolor*, *Anagallis arvensis*, *Capsella bursa-pastoris*, *Papaver rhoeas*, *Solanum nigrum*, *Xanthium strumarium*, *Rumex obtusifolius*, *Tussilago farfara*, *Cirsium arvense* et *Caperus rotundus*.

36. Procédé de traitement selon la revendication 34, caractérisé en ce que la composition herbicide est efficace sur la *Monochoria vaginalis* et/ou la *Rotala indica*.

37. Procédé de traitement selon l'une des revendications 34 ou 35, caractérisé en ce que la composition herbicide est appliquée à une dose suffisante pour permettre le contrôle de la croissance des mauvaises herbes sans causer de dommage important et permanent à la culture.

38. Procédé de traitement selon l'une des revendications 34, 35 ou 37, caractérisé en ce que la dose de dérivé d'imidazole est comprise entre 0,25 et 20 kg/ha.

39. Procédé selon l'une des revendications 34, 35 ou 37, caractérisé en ce qu'il contrôle sélectivement la croissance des mauvaises herbes dans des zones cultivées.

40. Procédé selon la revendication 39, caractérisé en ce que le dérivé d'imidazole est appliqué à une dose comprise entre 0,25 et 8 kg/ha.

41. Procédé selon l'une des revendications 39 ou 40, caractérisé en ce que la culture est une culture de graminées, de soja, pois des champs ou nains, canne à sucre, betterave fourragère, betterave rouge, coton, arachide, pommes de terre, lin, oignons, carottes, pâturages.

42. Procédé selon la revendication 41, caractérisé en ce que la culture de graminées est du blé, orge, avoine, riz, maïs, seigle ou sorgho.

43. Procédé selon l'une des revendications 34, 35 ou 37, caractérisé en ce qu'il permet un contrôle sélectif des dicotylédones annuelles.

44. Procédé selon la revendication 43, caractérisé en ce que la composition herbicide contient comme matière active du 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, du 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide ou

du 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

45. Procédé selon l'une des revendications 43 ou 44, caractérisé en ce que les mauvaises herbes sont contrôlées par une application en postémersion de la composition herbicide de façon non directionnelle sur des cultures de graminées, betterave sucrière, betterave fourragère, betterave rouge, oignons, pâturages.

46. Procédé selon la revendication 45, caractérisé en ce que les cultures de graminées sont du blé, avoine, seigle, maïs, riz ou sorgho.

47. Procédé selon l'une des revendications 43 à 46, caractérisé en ce que le dérivé d'imidazole est appliqué à une dose comprise entre 0,25 et 4 kg/ha.

48. Procédé selon l'une des revendications 34, 35 ou 37, caractérisé en ce qu'il permet de contrôler sélectivement les mono- et dicotylédones annuelles.

49. Procédé selon la revendication 48, caractérisé en ce que la composition herbicide contient comme matière active du 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide ou du 1-[1-(3,4-dichlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

50. Procédé selon l'une des revendications 48 ou 49, caractérisé en ce que les mauvaises herbes sont contrôlées par une application en préémersion d'une façon non directionnelle sur des cultures de graminées ou de dicotylédones avant l'émergence de la culture au-dessus de la surface du sol.

51. Procédé selon la revendication 49, caractérisé en ce que la culture de graminées est du blé, avoine, orge, seigle, maïs, riz ou sorgho et la culture de dicotylédones est du coton, soja, pommes de terre.

52. Procédé selon l'une des revendications 48 à 51, caractérisé en ce que le dérivé d'imidazole est appliqué à une dose comprise entre 0,25 et 4 kg/ha.

53. Procédé selon l'une des revendications 34, 35 ou 37, caractérisé en ce qu'il permet de contrôler les mauvaises herbes dans des vergers et autres surfaces plantées d'arbres.

54. Procédé selon la revendication 53, caractérisé en ce que les vergers et les zones plantées d'arbres sont des forêts, clairières, parcs, plantations et buissons.

55. Procédé selon l'une des revendications 53 ou 54, caractérisé en ce que la composition herbicide contient comme matière active du 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(4-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide ou du 1-(3,4-dichlorobenzyl)-imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

56. Procédé selon l'une des revendications 53 à 55, caractérisé en ce que la composition herbicide est appliquée sur les mauvaises herbes ou sur le sol où elles sont censées apparaître à une dose comprise entre 0,25 et 10 kg de matière active par hectare.

57. Procédé selon l'une des revendications 53 à 56, caractérisé en ce qu'il permet de contrôler les dicotylédones annuelles dans des plantations de canne à sucre par une application en postémersion de la composition herbicide à une dose comprise entre 0,25 et 8 kg de matière active par hectare.

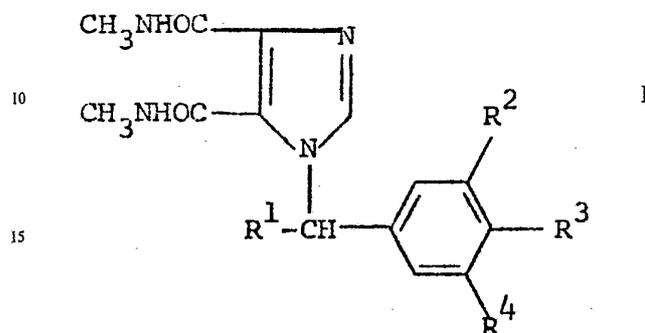
58. Procédé selon la revendication 57, caractérisé en ce que la dose de matière active appliquée est comprise entre 0,25 et 4 kg/ha.

59. Procédé selon l'une des revendications 34 ou 35, pour le contrôle de la croissance des mauvaises herbes dans un lieu non cultivé, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ledit lieu une quantité efficace d'un dérivé d'imidazole dans une composition herbicide telle que définie selon l'une des revendications 23 à 33.

60. Procédé selon la revendication 59, caractérisé en ce que le lieu est un champ d'aviation, site industriel, voies de chemin de fer, bordures de route, rivières, berges de fleuves, terrains broussailleux ou non cultivés.

L'invention concerne de nouveaux produits chimiques dérivés de l'imidazole, des procédés permettant de les obtenir, l'utilisation de ces composés comme herbicides et des compositions herbicides contenant ces composés comme matières actives.

Les nouveaux dérivés selon l'invention répondent à la formule générale:



Dans cette formule:

R¹ représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₀ ou un groupement alkényle ou alkynyle en C₂-C₁₀;

R², R³, R⁴ sont identiques ou différents et représentent chacun H ou un halogène (c'est-à-dire D, Cl, Br ou I) ou un groupe trifluorométhoxy ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, par exemple un radical CF₃, ou bien l'un des symboles R², R³ et R⁴ représente un radical méthoxy, et au moins un des autres symboles R², R³ et R⁴ représente un halogène, un radical trifluorométhoxy ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor.

Comme il sera évident pour les spécialistes du domaine technique, les composés de formule générale I peuvent exister sous forme d'isomères optiques, c'est-à-dire sous forme de stéréo-isomères.

L'invention comprend toutes les formes isomères des composés de formule générale I ainsi que les mélanges, notamment racémiques, de ces isomères.

Les composés selon l'invention possèdent des propriétés herbicides et sont utilisables pour le désherbage, c'est-à-dire la lutte contre les espèces végétales dont la présence n'est pas souhaitable en un endroit donné, qui consiste à appliquer à l'emplacement désiré une quantité herbicide d'un composé de formule générale I. Pour ce type d'application, les composés de formule générale I seront normalement utilisés sous forme de compositions herbicides, c'est-à-dire en association avec des charges ou diluants convenables comme il sera décrit ultérieurement.

Les composés de formule générale I possèdent une activité herbicide contre les monocotylédones (ou graminées) et les dicotylédones (ou herbes à feuilles larges) dans des applications de pré- ou de postémersion. Par l'expression préémersion, on désigne une application sur le sol dans lequel sont présentes les semences ou les graines, avant l'émergence des mauvaises herbes au-dessus de la surface du sol. Par le terme postémersion, on désigne une application sur les parties aériennes des mauvaises herbes ayant émergé au-dessus de la surface du sol. Les composés de formule générale I peuvent ainsi être utilisés pour contrôler la croissance des graminées annuelles telles que *Avena* spp. (par exemple *Avena fatua*), *Alopecurus* spp. (par exemple *Alopecurus myosuroides*), *Setaria* spp. (par exemple *Setaria viridis*), *Echinochloa* spp. (par exemple *Echinochloa crus-galli*), *Eleusine* spp. (par exemple *Eleusine indica*), *Digitaria* spp. (par exemple *Digitaria sanguinalis*) et *Poa* spp. (par exemple *Poa annua*), des graminées pérennes telles que *Agropyron repens*, *Agrostis* spp. (par exemple *Agrostis stolonifera*), et *Cynodon dactylon*, des graminées annuelles à larges feuilles telles que *Abutilon theophrasti*, *Amsinkia intermedia*, *Anthemis arvensis*, *Ipomea purpurea*, *Chenopodium* spp. (par exemple *Chenopodium album*), *Amaranthus* spp. (par exemple *Amaranthus retroflexus*), *Polygonum* spp. (par exemple *Polygonum lapathifolium*, *Polygonum convolvulus*, *Polygonum persi-*

caria et *Polygonum aviculare*), *Stellaria* spp. (par exemple *Stellaria media*), *Galium* spp. (par exemple *Galium aparine*), *Lamium* spp. (par exemple *Lamium purpureum*), *Matricaria* spp. (par exemple *Matricaria inodora*), *Portulaca* spp. (par exemple *Portulaca oleracea*), *Sinapis* spp. (par exemple *Sinapis arvensis*), *Raphanus raphanistrum*, *Veronica* spp. (par exemple *Veronica persica* et *Veronica hederifolia*), *Chrysanthemum segetum*, *Datura stramonium*, *Descurainia sophia*, *Emex australis*, *Erysimum cheiranthoides*, *Euphorbia helioscopia*, *Galeopsis tetrahit*, *Myosotis arvensis*, *Spergula arvensis*, *Urtica urens*, *Viola arvensis*, *Viola tricolor*, *Anagallis arvensis*, *Capsella bursa-pastoris*, *Papaver rhoeas*, *Solanum nigrum* et *Xanthium strumarium*, et des graminées à larges feuilles pérennes telles que *Rumex obtusifolius*, *Tussilago farfara* et *Cirsium arvense*, et des cypéracées telles que *Cyperus rotundus*. La croissance de ces graminées peut être contrôlée par une application en préémergence et/ou postémergence. Les composés de formule générale I possèdent également une activité herbicide contre les plantes aquatiques telles que *Monochoria vaginalis* et *Rotala indica*, par application sur les feuilles de cesdites plantes ou dans l'eau où elles croissent et, de ce fait, peuvent être ainsi utilisés pour contrôler la croissance de ces plantes.

Les quantités de composés de formule générale I appliquées varient selon la nature des graminées, les compositions utilisées, le temps d'application, les conditions climatiques et édaphiques et (lorsqu'ils sont utilisés pour contrôler la croissance des graminées dans des zones de culture) la nature de ces cultures. Lorsque les produits seront appliqués dans des zones cultivées, la dose d'emploi devra être suffisante pour contrôler la croissance des mauvaises herbes sans causer de dommage notable à la culture. En général, et compte tenu de ces facteurs, les doses comprises entre 0,25 et 20 kg/ha de matière active donneront de bons résultats. Cependant des doses plus élevées ou plus basses pourront être nécessaires selon le type particulier de problèmes herbicides rencontrés.

Les composés de formule générale I peuvent être utilisés pour lutter sélectivement contre les mauvaises herbes, par exemple du type de celles précédemment citées, dans des traitements de pré- ou de postémergence localisés ou généralisés dans des cultures de graminées telles que: blé, orge, avoine, riz, maïs, sorgho, seigle, soja, haricots, pois, betterave sucrière, betterave rouge et autres variétés de betterave, coton, cacahuète, pomme de terre, lin, oignon, carotte, pâturage, etc., avant ou après le semis ou l'émergence de la culture. Pour ce type d'application en tant qu'herbicide sélectif, les doses de matière active comprises entre 0,25 et 8 kg/ha seront en général des doses optimales.

Plus particulièrement, les composés de formule générale I et, en particulier, le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide et 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, peuvent être utilisés pour contrôler sélectivement la croissance des mauvaises herbes à feuilles larges, par exemple de celles mentionnées précédemment, par des applications de postémergence généralisées dans des cultures telles que blé, orge, avoine, seigle, maïs, riz, sorgho, betterave sucrière ou autre, oignon, pâturage, avant ou après la levée de la culture. Pour ce type d'application, des doses comprises entre 0,25 et 4 kg/ha de matière active apparaissent comme des doses optimales.

Les composés de formule générale I et, en particulier, le 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide et le 1-(3,4-dichlorophényléthyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, peuvent être utilisés pour contrôler sélectivement la croissance des graminées annuelles et des dicotylédones, par exemple de celles précédemment citées, par des traitements de préémergence en pleine surface sur des zones utilisées pour faire pousser des cultures telles que blé, orge, avoine, seigle, maïs, riz et sorgho, coton, soja et pomme de terre, avant la levée de la culture. Pour ce type d'application, des doses comprises entre 0,25 et 4 kg/ha paraissent optimales.

Les composés de formule générale I et, notamment, le 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide,

1-(4-trifluorométhylphényléthyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide et 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peuvent aussi être utilisés pour lutter sélectivement contre les mauvaises herbes, par exemple du type de celles précédemment décrites, dans des traitements de pré- ou de postémergence sur des vergers en place ou d'autres zones où poussent des arbres telles que forêts, bois et parcs, ou des plantations de canne à sucre, ananas, hévéa, et des arbres-buissons tels que groseilliers, cassissiers, framboisiers, mûriers, etc. Pour ce type d'application, les composés selon l'invention peuvent être appliqués en pleine surface ou en traitement localisé soit sur les herbes, soit sur le sol, avant ou après la plantation, à des doses comprises entre 0,25 et 10 kg/ha, et plus particulièrement, dans le cas de la canne à sucre, à des doses comprises entre 0,25 et 8 kg/ha et, de préférence, entre 0,25 et 4 kg/ha pour lutter contre des adventices dicotylédones en traitement de postémergence.

Les composés de formule générale I peuvent être également utilisés pour le désherbage total de zones non cultivées, mais où la présence de mauvaises herbes n'est pas souhaitable; des exemples de telles zones comprennent les aéroports, les sites industriels, les voies de chemin de fer, les bordures de routes, les berges des rivières ou des canaux et, d'une manière générale, chaque fois que l'on désire éviter les risques d'incendie. Pour ce type d'application, dans lequel on recherche un effet herbicide total, les doses utilisées sont en général supérieures à celles employées en désherbage sélectif. La dose exacte dépendra de la nature de la végétation traitée et de l'effet recherché. L'application se fera en pré- ou en postémergence, en traitement en pleine surface ou localisé, à des doses comprises entre 2 et 20 kg/ha.

Lorsqu'ils sont utilisés en traitement herbicide de préémergence, les composés de formule générale I peuvent être incorporés dans le sol dans lequel sont présentes les mauvaises herbes. Il est bien évident que, lorsque les composés de formule générale I sont utilisés en postémergence, c'est-à-dire en traitement de la partie aérienne des feuilles, une partie d'entre eux tombe sur le sol où elle pourra exercer une action herbicide de préémergence sur les mauvaises herbes à germination tardive présentes dans le sol.

Si l'on désire un effet herbicide particulièrement prolongé, on pourra procéder à une seconde application des composés selon l'invention.

L'intérêt des composés selon l'invention est renforcé par le fait que ces produits sont relativement inoffensifs pour les mammifères ainsi qu'il ressort des tests suivants.

Des souris sont traitées par voie orale avec des composés de formule générale I et placées sous observation pendant au moins 3 d sans constater de cas mortel; à partir de ces expérimentations, on détermine les DL₅₀ qui, pour les différents produits essayés, se situent entre 500 et plus de 1000 mg/kg.

Les composés préférés selon l'invention sont ceux de formule générale I dans lesquels R¹ représente H, ou un groupe alkyle linéaire en C₁-C₈, R² et R³ ont la valeur définie ci-dessus, et R⁴ représente H, Cl ou CF₃, ou l'un des symboles R², R³ et R⁴ représente un radical méthoxy et au moins un des autres symboles est différent de H; sont particulièrement intéressants les composés pour lesquels R¹ représente H, méthyle, éthyle, propyle ou butyle, R² et R³ représentent chacun H, halogène, CF₃I, méthyle, éthyle, isopropyle ou CF₃ et R⁴ représente H ou Cl ou CF₃, ou bien l'un des symboles R², R³ et R⁴ représente un radical méthoxy et au moins l'un de ces symboles est différent de H.

Des composés de formule générale I particulièrement intéressants sont les suivants: 1-(4-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(4-chlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(4-iodophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)propyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide,

1-[1-(3,4-dichlorophényl)butyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)pentyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dibromophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-bromo-3-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3-chlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-fluorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3,5-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, et 1-{1-[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]éthyl}imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide et, plus particulièrement, 1-(4-bromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-iodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-trifluorométhoxybenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(4-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)-éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-chloro-3-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3,4-diiodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide et 1-(3,4,5-trichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

D'autres composés de formule générale I intéressants sont: 1-(4-fluorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-bromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-iodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-éthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(4-isopropylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3,4-diméthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-chloro-4-méthoxybenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-bromo-4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-(3-chloro-4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[3,5-bis(trifluorométhyl)benzyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)hexyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, 1-[1-(3,4-dichlorophényl)heptyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide et 1-[1-(3,4-dichlorophényl)nonyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

La mise en évidence des propriétés herbicides des composés selon l'invention a été réalisée au moyen des tests suivants:

a) Test général

Les composés identifiés A à KK (tels que définis ci-après) sont dissous dans l'acétone. L'application est réalisée au moyen d'un pulvérisateur standard de laboratoire délivrant l'équivalent de 530 l de pulvérisation/ha sous une pression de 2,81 kg/cm². Les solutions des composés à tester A à KK furent préparées en dissolvant 0,513 g de chaque composé dans l'acétone et en ajustant le volume à 34 ml (1,5% pds/v) par addition d'acétone, de manière à obtenir un taux d'application équivalent à 8 kg de matière active/ha. A partir de cette solution de base, on prépare par additions successives des solutions équivalentes à des doses de 4, 2, 1, 0,5, 0,25 et 0,125 kg/ha des produits à tester A à KK.

b) Test herbicide de préémergence

Des graines sont semées à la surface de pots remplis d'un compost John Innes N° 1 (7 parties en volume de terreau stérilisé, 3 parties en volume de tourbe et 2 parties en volume de sable fin), les pots sont en papier bitumé et ont un diamètre de 9 cm. La quantité de graines par pot est la suivante:

Type de mauvaises herbes	Volume graines/pot (ml)	Nombre approximatif de graines/pot
1) <i>Dicotylédones</i>		
<i>Sinapis arvensis</i>	0,14	30
<i>Polygonum lapathifolium</i>	0,3	30
<i>Stellaria media</i>	0,01	60
2) <i>Monocotylédones</i>		
<i>Avena fatua</i>	—	15
<i>Alopecurus myosuroides</i>	1,7	150
<i>Echinochloa crus-galli</i>	0,3	30

Les composés à tester furent appliqués sur les graines non recouvertes de terre par une solution de matière active telle que préparée en a à des doses allant de 0,125 à 8 kg/ha, puis les graines furent recouvertes avec 25 ml de sable fin, après pulvérisation. Pour chaque traitement, on utilisa un seul pot, un témoin non pulvérisé et un témoin pulvérisé avec l'acétone seule. Après le traitement, on plaça les pots dans une serre où ils subirent un arrosage. Une évaluation visuelle de l'activité herbicide fut faite 21 d après la pulvérisation; on exprime les résultats au moyen de la dose minimale efficace (MED) en kg/ha qui donne 90% de la réduction de croissance ou de la destruction de l'espèce végétale par comparaison avec le témoin. Les résultats obtenus figurent dans le tableau I.

c) Contrôle des mauvaises herbes: application en postémergence

On fait pousser différentes espèces végétales et on les transplante lorsqu'elles sont à l'état de plantules dans des pots identiques en contenu et en contenant à ceux de l'exemple précédent; les plants sont alors placés dans des serres jusqu'à ce qu'ils atteignent la hauteur prévue pour la pulvérisation. Le nombre de plants par pot et leur niveau de croissance au moment de la pulvérisation sont les suivants:

Type de mauvaises herbes	Nombre de plants/pots	Niveaux de croissance à la pulvérisation
1) <i>Dicotylédones</i>		
<i>Polygonum lapathifolium</i>	5	2-3 feuilles
<i>Stellaria media</i>	5	4-5 paires de feuilles
<i>Abutilon theophrasti</i>	3	2-3 paires de feuilles
2) <i>Monocotylédones</i>		
<i>Avena fatua</i> *	10	1-2 feuilles
<i>Alopecurus myosuroides</i>	5	1-3 feuilles
<i>Echinochloa crus-galli</i>	5	3 feuilles

* *Avena fatua* fut plantée directement dans le pot et non repiquée.

Les composés à tester sont appliqués aux mêmes doses et avec les mêmes témoins que pour les essais de préémergence; après pulvérisation, les pots sont arrosés, le premier arrosage prenant place 24 h après la pulvérisation. L'évaluation du contrôle de la croissance des plantes est effectuée 21 d après la pulvérisation en notant le nombre de plants détruits et la réduction de la croissance. Les résultats sont exprimés au moyen de la dose efficace minimale (MED) en kg/ha qui donne 90% de réduction de la croissance ou de la destruction par comparaison avec les témoins. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.

Les abréviations utilisées pour les mauvaises herbes sont les suivantes:

- 65 a) *Monocotylédones*:
Am = *Alopecurus myosuroides*
Af = *Avena fatua*
Ec = *Echinochloa crus-galli*

- b) *Dicotylédones*:
 Sm = *Stellaria media*
 Pl = *Polygonum lapathifolium*
 Sa = *Sinapis arvensis*
 At = *Abutilon theophrasti*

- JJ 1-[3,5-bis(trifluorométhyl)benzyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide
 KK 1-(3,4,5-trichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide

5

Les abréviations utilisées pour les composés à tester sont les suivantes:

Tableau I

Composé à tester	Préémergence MED (kg/ha)					
	Sm	Pl	Sa	Af	Am	Ec
A 1-(4-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	1	0,5	1-2	2	1-2
B (±)-1-[1-(4-chlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,25	0,5	0,25-0,5	1	1	1
C 1-(4-bromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,25	0,5-1	0,5	1-2	2	1
D 1-(4-fluorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	2	1	2	4	4
E 1-(4-iodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	2-4	1	8	4-8	2
F (±)-1-[1-(4-iodophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	1	0,5	4	2	1
G 1-(4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	1	2	1-2	4	4
H 1-(4-éthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	1	4	8	4-8	>8	4
I 1-(4-isopropylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	1-2	4	>8	4	8	2
J 1-(4-trifluorométhoxybenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,25	0,5	0,25	0,5-1	1	0,5-1
K (±)-1-[1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	0,5	0,25	1	1	0,5
L 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,125	0,25	0,25-0,5	1	1	0,5-1
M (±)-1-[1-(4-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,125	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5
N 1-3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	0,5	0,25-0,5	1-2	1-2	1
O (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	0,25	0,25	0,5	0,5-1	0,5
P (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)propyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	1	0,25	1	1	0,5
Q (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)butyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	1	2	1	2-4	2	2
R (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)pentyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	4	>8	1	>>8	8	>8
S 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	0,5	1	4	4	2
T (±)-1-[1-(3,4-dibromophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	0,5	0,5	1	1	1
U 1-(4-bromo-3-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	1	0,5	2-4	4	2
V 1-(3-chloro-4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	1	1	4	4	2
W 1-(4-chloro-3-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,25	0,5	0,5	2	2	-1
X 1-(3-bromo-4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	1	1	2	4	4	2-4
Y 1-(3-chloro-4-méthoxybenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	1-2	1	2	4	2
Z 1-(3,4-diméthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	1	4	2	8	8	4
AA 1-(3-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	0,5-1	0,5	1	2	1
BB (±)-1-[1-(3-chlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	0,25	0,5	1	1	1
CC 1-(3-bromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5-1	1	1	2	2	2
DD 1-(3-iodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	1	1	2	4-8	4-8	4-8
EE 1-(3-fluorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	2-4	0,5	4	4	4
FF 1-(3-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	2-4	4	2-4	8	4-8	8
GG 1-(3-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	0,5-1	0,5	2	2	2
HH 1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	1	0,5	0,5	1	1	2
II (±)-1-[1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	0,5	2-4	0,5	2	2	1
KK 1-(3,5-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	2	4-8	2	8	2-4	8
II 1-(3,5-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	1	>8	2	4	1	4

Tableau II

Composé à tester	Préémergence MED (kg/ha)					
	Sm	Pl	Sa	Af	Am	Ec
A	0,5	0,25-0,5	1-2	2	4	4
B	0,5	0,25-0,5	0,125	2	4	2
C	0,25	1	0,5	4	8	1
D	1	1	2	4	4	8
E	0,25	0,5	0,5	>8	»8	4-8
F	0,25	0,125	<0,125	8	>8	8
G	2	2	8	4	4	4-8
H	2	1	2	4	>8	4
I	1-2	1	1	8	>8	4-8
J	0,5	0,25	0,125	2	8	2
K	0,125	0,125	<0,125	1	2	2
L	0,125	0,25	<0,125	»8	>8	>8
M	0,25	0,125	0,25	·1	2	2
N	0,25	0,25-0,5	0,25*	2-4	>8	8
O	0,5	0,25	<0,125	2	2-4	2-4
P	0,5	0,5	0,25	2	8	4-8
Q	<0,125	0,125	<0,125	>8	>8	2
R	0,25-0,5	0,25	<0,125	NR	NR	NR
S	0,125	<0,125	<0,125	»8	>8	>8
T	0,5	1	0,5	2	8	>8
U	0,25	0,5	0,25	8	NR	>8
V	0,5	0,5	1	NR	NR	4
W	0,5	0,25	0,5	>8	>8	>8
X	2	2	4	»8	»8	NR
Y	1	1	1	8	>8	8
Z	2	0,5-1	2-4	>8	>8	8
AA	0,5	0,5-1	1	4	8	1-2
BB	0,25	0,25	<0,125	2	2	1-2
CC	1	1	2	8	8	8
DD	4	1	4	>8	>8	>8
EE	0,5	0,5	1	4	4	8
FF	4	2	2-4	8	>8	8
GG	0,5	1	0,5	2	2	4
HH	0,5	0,5	0,25	1	2	2
II	<0,125	0,25	<0,125	4	>8	4
JJ	2	2	4	NR	NR	NR
KK	<0,125	0,25	<0,125	NR	NR	NR

* *Galeopsis tetrahit* au lieu d' *Abutilon theophrasti*.

Les symboles qui apparaissent dans les tableaux ont la signification suivante:

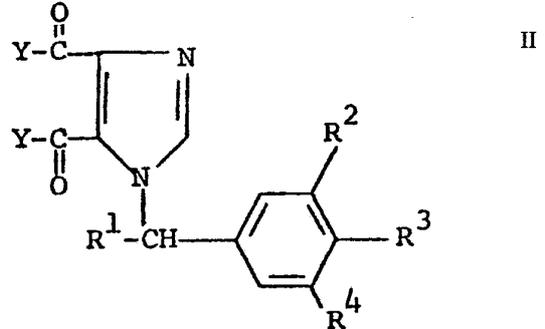
- » = très supérieur à
- > = supérieur à
- < = inférieur à

NR = aucune réduction à toutes les doses.

Les composés de formule générale I dans lesquels R¹, R², R³, R⁴ ont la définition donnée ci-dessus peuvent être préparés par les procédés suivants, qui font l'objet de la présente invention:

Procédé 1:

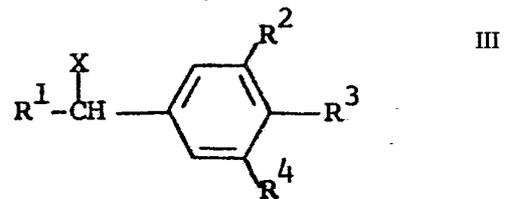
Réaction d'un composé de formule générale:



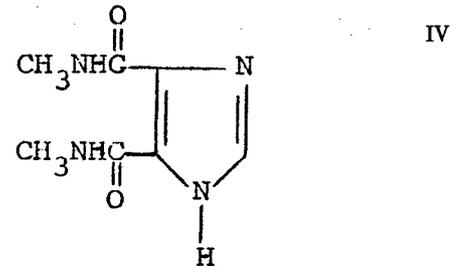
dans laquelle Y représente le brome ou de préférence le chlore avec la méthylamine en présence d'un agent de fixation des acides qui est de préférence un excès de méthylamine, et d'un solvant organique inerte tel que le toluène, à une température comprise entre 0 et 30° C et, de préférence, à température ambiante.

Procédé 2:

Réaction d'un composé de formule générale:



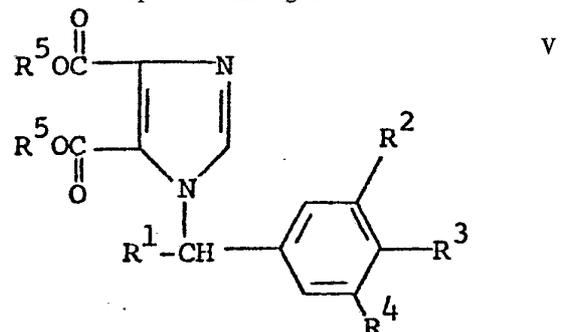
dans laquelle X est un halogène, de préférence Cl ou Br, avec le sel d'un métal alcalin, de préférence de sodium, d'un imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide de formule:



La réaction peut être effectuée en présence d'un solvant organique inerte tel que le diméthylformamide ou le t-butanol à une température comprise entre 50 et 150° C et de préférence entre 60 et 110° C.

Procédé 3:

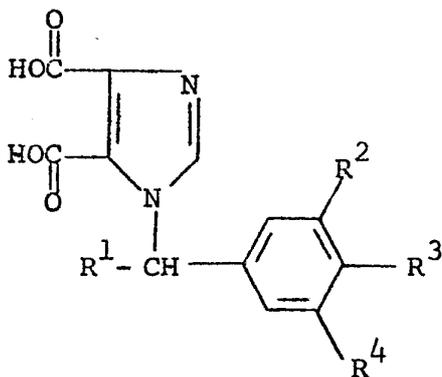
Réaction d'un composé de formule générale:



dans laquelle R⁵ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, avec la méthylamine en présence d'un solvant organique inerte tel que le toluène ou l'éthanol, à une température comprise entre 0 et 100° C.

Les composés de formule générale II peuvent être préparés par l'application ou l'adaptation de procédés connus utilisés pour la préparation de chlorures ou de bromures d'acides à partir d'acides carboxyliques.

On obtiendra par exemple ces composés par réaction d'un produit de formule générale VI

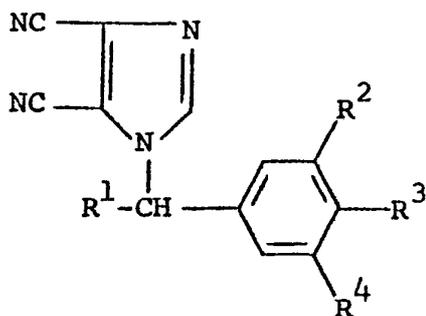


avec du chlorure ou du bromure de thionyle, éventuellement en excès.

La réaction peut éventuellement être effectuée en présence d'un solvant organique inerte et, éventuellement, en présence d'une quantité catalytique de diméthylformamide ou de pyridine, à la température de reflux du mélange réactionnel.

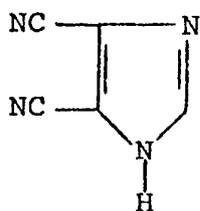
Les composés de formule II ainsi obtenus peuvent, après ou sans purification, être mis à réagir avec la méthylamine, conformément au procédé I déjà décrit.

Les composés de formule générale VI peuvent être préparés par application ou adaptation des procédés connus utilisés pour l'obtention d'acides carboxyliques à partir de nitriles, par exemple par réaction d'un composé de formule générale:



avec une solution hydroalcoolique, par exemple éthanolique, d'un hydroxyde de métal alcalin à la température de reflux du mélange réactionnel.

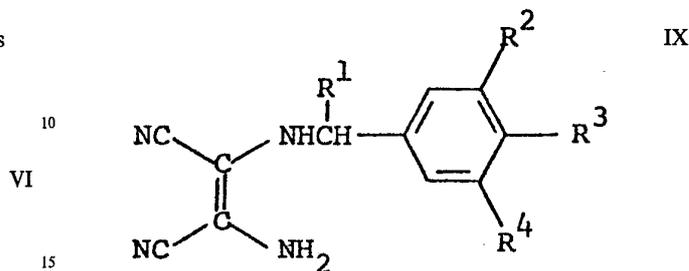
Les composés de formule générale VII peuvent être préparés par application ou adaptation de méthodes connues pour la préparation de N-benzylimidazoles à partir d'imidazoles, par exemple par réaction d'un sel alcalin, de préférence de sodium, d'un 4,5-dicyanoimidazole de formule:



VIII

avec un composé de formule générale III. La réaction peut être effectuée de manière similaire à celle décrite ci-dessus pour le procédé 2.

Les composés de formule générale VII peuvent aussi être préparés par action d'un composé de formule générale:



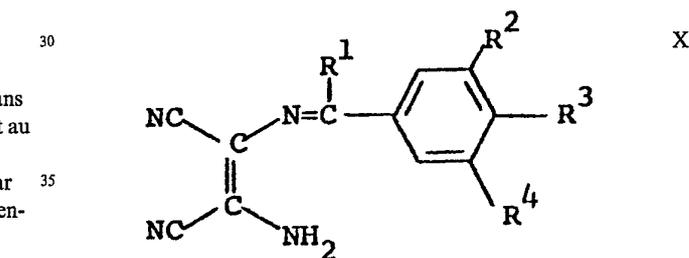
VI

avec le triéthylorthoformate ou l'acide formique.

Si la réaction met en œuvre le triéthylorthoformate, elle sera réalisée en présence d'un solvant organique inerte, par exemple l'éthanol, en présence d'un catalyseur acide, à une température comprise entre 80 et 100° C.

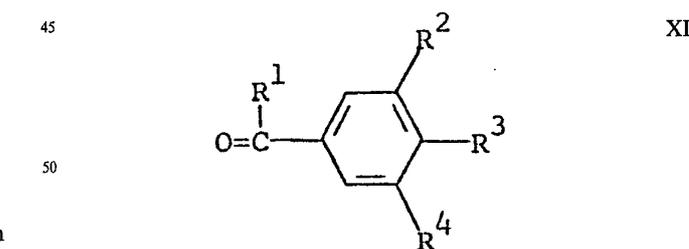
La réaction mettant en œuvre l'acide formique pourra être réalisée en présence de diéthylèneglycoldiméthyléther et à la température de reflux du mélange réactionnel.

Les composés de formule générale IX peuvent être préparés en utilisant ou en adaptant des méthodes connues pour la réduction des azométhines, par exemple par traitement d'un composé de formule générale:

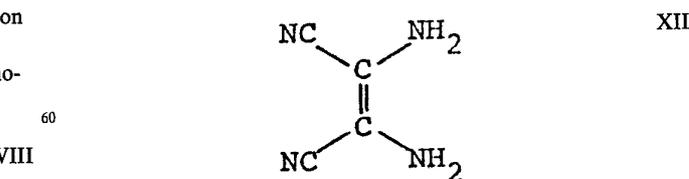


avec un borohydride de sodium dans un mélange de méthanol et de tétrahydrofurane à température ambiante.

Les composés de formule générale X peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale:



avec le diaminomalonitrile de formule:



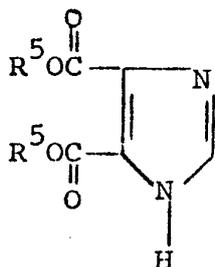
VIII

en présence d'un solvant organique inerte, par exemple le tétrahydrofurane ou l'éthanol, éventuellement en présence d'acide sulfurique, à la température de reflux du mélange réactionnel.

Les composés de formule générale VIII peuvent être préparés à partir des composés de formule générale XII par un procédé similaire

à celui précédemment décrit pour la préparation des composés de formule générale VII à partir des composés de formule IX.

Les composés de formule IV peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule générale:



XIV

dans laquelle R⁵ a la même définition que ci-dessus avec la méthylamine. La réaction peut être effectuée de manière similaire à celle décrite pour le procédé 3.

Les composés de formule générale XIV peuvent être préparés par action du composé de formule XV avec un alcool en C₁-C₆, par exemple l'éthanol, en présence d'un catalyseur acide, par exemple HCl.

Les composés de formule générale V peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale III avec un sel alcalin, de préférence du potassium, d'un composé de formule générale XIV. La réaction peut être effectuée de manière similaire à celle précédemment décrite dans le procédé 2.

Les sels alcalins des composés de formule IV, de formule VIII et de formule générale XIV peuvent éventuellement être préparés *in situ* en appliquant ou adaptant des méthodes connues; par exemple, les sels de sodium seront préparés par action des composés de formule IV, VIII et XIV avec de l'hydrure de sodium en présence de diméthylformamide.

Les sels de potassium des composés de formule générale XIV peuvent être préparés par action d'un composé de formule générale XIV avec du t-butoxyde de potassium en présence de diméthylformamide.

Par le terme procédé connu, on désigne des procédés déjà utilisés ou décrits dans la littérature chimique.

Les exemples suivants et les exemples de référence illustrent la préparation des composés selon l'invention.

Exemple 1:

On chauffe à température de reflux, sous agitation, 1060 g d'acide 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique avec 2,5 l de chlorure de thionyle en présence de 5 ml de diméthylformamide sec pendant 4 h. On enlève l'excès de thionyle par évaporation et l'on élimine les traces finales par évaporation répétée en présence de toluène sec (4 × 1,25 l). On dissout dans 1 l de toluène sec le chlorure de 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarbonyle obtenu sous forme de sirop orange. On ajoute pendant 2 h, à 0-10° C, la solution à une solution saturée sous agitation de méthylamine dans du toluène (5 l) tout en maintenant un courant de méthylamine gazeux. On agite le mélange pendant 6 h à température ambiante et, après filtration, l'on obtient un solide blanc que l'on fait dissoudre dans 2 l de chloroforme. On lave la solution de chloroforme avec 500 ml d'eau, on la sèche sur sulfate de magnésium, on la filtre et, après évaporation, l'on obtient 516 g de 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, sous forme d'un solide jaune pâle, ayant un point de fusion de 126-128° C. On lave avec 500 ml d'eau le filtrat organique provenant du mélange réactionnel, on le sèche sur du sulfate de sodium, on le filtre et, après évaporation, l'on obtient une poudre jaune qui est triturée avec 400 ml de toluène pour donner 355 g de produit sous la forme d'un solide blanc. Point de fusion: 126-129° C.

En procédant de façon similaire, mais en remplaçant l'acide 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique par les acides

imidazole-4,5-dicarboxyliques substitués convenables, on prépare les composés suivants:

- 5 1-(3-fluorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 103,5-104° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(3-fluorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 10 1-(4-fluorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 94-95° C (après cristallisation dans l'hexane), à partir de l'acide 1-(4-fluorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 15 1-(3-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 121-121,5° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(3-chlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 20 1-(4-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 131-132° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(4-chlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 25 1-(3-bromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 114-115° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(3-bromobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 30 1-(4-bromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 149-150° C à partir de l'acide 1-(4-bromobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 35 1-(3-iodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 112-114° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(3-iodobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 40 1-(4-iodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 150-151° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(4-iodobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 45 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 118-119° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 50 1-(3,5-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 135-136° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(3,5-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 55 1-(3-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 84-85° C (après cristallisation dans l'éther) à partir de l'acide 1-(3-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 60 1-(4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 115-116° C (après cristallisation dans l'éthanol aqueux), à partir de l'acide 1-(4-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 65 1-(4-éthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 68-69° C (après cristallisation dans le cyclohexane) à partir de l'acide 1-(4-éthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 1-(4-isopropylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 54-56° C (après cristallisation dans l'hexane) à partir de l'acide 1-(4-isopropylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 1-(3,4-diméthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 168-170° C (après cristallisation dans un mélange de toluène et d'éther de pétrole, point d'ébullition 60-80° C) à partir de l'acide 1-(3,4-diméthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 1-(3-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 108-110° C (après cristallisation dans un mélange d'hexane et d'éthanol) à partir d'acide 1-(3-trifluorométhylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 131-132° C (après cristallisation dans du cyclohexane) à partir de l'acide 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 1-(4-trifluorométhoxybenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 110,5° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(4-trifluorométhoxybenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique
- 1-(3-chloro-4-méthoxybenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 122-123° C (après cristallisation dans un mélange de toluène et de cyclohexane) à partir de l'acide 1-(3-chloro-4-méthoxybenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 124-126° C (après cristallisation dans le méthanol) à partir de l'acide (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique.

Les acides benzyldicyano-4,5-dicarboxyliques utilisés comme produit de départ dans les préparations ci-dessus sont obtenus de la façon suivante:

On chauffe pendant 48 h à température de reflux, sous agitation, 2180 g de 1-(3,4-dichlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole dans une solution de soude (1260 g) dans un mélange de 5 l d'éthanol et 4,4 l d'eau. On dilue le mélange refroidi avec 20 l d'eau, on le lave avec 2 l de diéthyléther et, tout en le maintenant sur un bain de glace, on l'acidifie avec 3,5 l d'acide chlorhydrique concentré. On filtre le précipité, sous forme de solide jaune pâle, on le lave avec de l'eau, puis on le fait dissoudre par fractions dans 150 l d'eau contenant 4700 g de bicarbonate de sodium. On filtre la solution, puis on l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'on obtient 1157 g d'acide 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, sous la forme d'une poudre blanchâtre, point de fusion 258° C avec décomposition.

En procédant de façon similaire, mais en remplaçant le 1-(3,4-dichlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole par les benzyldicyanoimidazoles appropriés, on prépare les composés suivants:

acide 1-(3-fluorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 224° C avec décomposition, à partir du 1-(3-fluorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-fluorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 248-252° C avec décomposition, à partir du 1-(4-fluorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3-chlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 248-249° C avec décomposition, à partir du 1-(3-chlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-chlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 258-258,5° C avec décomposition, à partir du 1-(4-chlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3-bromobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 223-226° C avec décomposition, à partir du 1-(3-bromobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-bromobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 245-246° C avec décomposition, à partir du 1-(4-bromobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3-iodobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 211° C avec décomposition, à partir du 1-(3-iodobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-iodobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 241° C avec décomposition, à partir du 1-(4-iodobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 224° C avec décomposition, à partir du 1-(3,4-dibromobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3,5-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 267-269° C avec décomposition, à partir du 1-(3,5-dichlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 185° C avec décomposition, à partir du 1-(3-méthylbenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 248-250° C avec décomposition, à partir du 1-(4-méthylbenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-éthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 211-212° C avec décomposition, à partir du 1-(4-éthylbenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-isopropylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 189-191° C avec décomposition, à partir du 1-(4-isopropylbenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3,4-diméthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 258-260° C avec décomposition, à partir du 1-(3,4-diméthylbenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3-trifluorométhylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 226-227° C avec décomposition, à partir du 1-(3-trifluorométhylbenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 223° C avec décomposition, à partir du 1-(4-trifluorométhylbenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(4-trifluorométhoxybenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 214-215° C avec décomposition, à partir du 1-(4-trifluorométhoxybenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide 1-(3-chloro-4-méthoxybenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 223° C avec décomposition, à partir du 1-(3-chloro-4-méthoxybenzyl)-4,5-dicyanoimidazole

acide (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 169° C avec décomposition, à partir du (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)éthyl]-4,5-dicyanoimidazole.

Les benzyldicyanoimidazoles utilisés comme produits de départ dans les préparations ci-dessus sont obtenus de la façon suivante:

On dissout dans 500 ml de diméthylformamide sec sous agitation 93 g de 4,5-dicyanoimidazole (décrit par Woodward, dans le brevet américain N° 2534331, 1950). On ajoute 20 g d'hydrure de sodium à la solution, par fraction, à un taux tel que la température, après l'addition, soit de 90° C. Lorsque l'effervescence cesse, on chauffe la solution sur un bain de vapeur pendant 15 min, puis on la laisse refroidir à 60° C. Durant 30 min, on ajoute à la solution 230 g de chlorure de 3,4-dichlorobenzyl (décrit par Beilstein & Kuhlberg, «Ann.», 146, 326, 1867); on chauffe cette solution sur un bain de vapeur pendant 6 h puis à 150° C pendant 10 min. On verse le mélange réactionnel refroidi dans 2 l d'eau et, après filtration, l'on obtient un solide brun que l'on lave avec de l'eau. Après recristallisation dans 1 l d'éthanol du solide humide, l'on obtient 114 g de 1-(3,4-dichlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 132-134° C, sous forme de cristaux blanchâtres.

En procédant de manière similaire, mais en remplaçant le chlorure de 3,4-dichlorobenzyle par l'halogénure de benzyle substitué convenable, on prépare les composés suivants:

1-(3-fluorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 97,5-98° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du chlorure de 3-fluorobenzyl [décrit par Jerumanis & Bruylants, «Bull. Soc. Chim. Belge», 69, 312 (1960)]

1-(4-fluorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 142-144° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux) à partir du chlorure de 4-fluorobenzyle [décrit par Olah, Pavlath & Kuhn, «Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.», 7, 85 (1955)]

1-(3-chlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 110-111° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux) à partir du chlorure de 3-chlorobenzyle [décrit par Franzen & Rosenberg, «J. Prakt. Chem.», (2), 101, 334 (1867)]

1-(4-chlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 119,5-120° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du chlorure de 4-chlorobenzyle [décrit par Olivier, «Réc. Trav. Chim.», 41, 308 (1922)]

1-(3-bromobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 101,5-102,5° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du chlorure de 3-bromobenzyle [décrit par Olivier, «Réc. Trav. Chim.», 41, 649 (1922)]

1-(4-bromobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 118-119° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux) à partir du chlorure de 4-bromobenzyl [décrit par Boeseken, «Réc. Trav. Chim.», 28, 99 (1904)]

1-(3-iodobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 96-98° C (après cristallisation dans l'éthanol), à partir du bromure de 3-iodobenzyle [décrit par Olivier, «Réc. Trav. Chim.», 42, 520 (1923)]

1-(4-iodobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 111-112° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du bromure de 4-iodobenzyle [décrit par Olivier, «Réc. Trav. Chim.», 42, 519 (1923)]

1-(3,4-dibromobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion 135-138° C, à partir du chlorure de 3,4-dibromobenzyle

1-(3,5-dichlorobenzyl)-4,5-dicyanoimidazole, point de fusion

134-135,5° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du chlorure de 3,5-dichlorobenzyle [décrit par Fuchs & Carlton, «JACS», 85, 107 (1963)]

1-(3-méthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, sous la forme d'une huile brune, non distillée, à partir du chlorure de 3-méthylbenzyle [décrit par Olivier, «Réc. Trav. Chim.», 41, 307 (1922)]

1-(4-méthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 158-161° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux), à partir du chlorure de 4-méthylbenzyle (décrit par Olivier, «Réc. Trav. Chim.», 41, 405 (1922))

1-(4-éthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, sous la forme d'un semi-solide brun, à partir du chlorure de 4-éthylbenzyle [décrit par Blanc, «Bull. Soc. Chim.», (4), 33, 317 (1923)]

1-(4-isopropylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, sous la forme d'une huile brune, à partir du chlorure de 4-isopropylbenzyle [décrit par Blanc, «Bull. Soc. Chim.», (4), 33, 317 (1923)]

1-(3,4-diméthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 113-115° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du chlorure de 3,4-diméthylbenzyle [décrit par Sommelet, «Compte Rendu», 157, 1445 (1913)]

1-(3-trifluorométhylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 64-65° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux) à partir du chlorure de 3-trifluorométhylbenzyle [décrit par Benjamin & Pecherer, brevet américain N° 3465051 (1966)]

1-(4-trifluorométhylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 101-102° C (après cristallisation dans de l'éthanol) à partir du chlorure de 4-trifluorométhylbenzyle [décrit par Sarett & Shen, brevet américain N° 3196162 (1959)]

1-(4-trifluorométhoxybenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 62,5-63° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du chlorure de 4-trifluorométhoxybenzyle

1-(3-chloro-4-méthoxybenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 144-146° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du chlorure de 3-chloro-4-méthoxybenzyle (décrit par Naik & Wheeler, «J.C.S.», 1938, 1780)

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 166-168° C (après cristallisation dans le toluène), à partir du chlorure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)éthyle [décrit par Manuel *et al.*, «JACS», 68, 861 (1946)].

Le chlorure de 3,4-dibromobenzyle utilisé dans l'une des préparations ci-dessus est obtenu de la façon suivante:

On met en suspension dans 150 ml de toluène à 50° C sous agitation 28 g d'acide 3,4-dibromobenzoïque [décrit par Miller, «J.C.S.», 61, 1033 (1892)]. On ajoute pendant 30 min à 50° C du dihydrobis-(2-méthoxyéthoxy)aluminat de sodium (70% p/v dans le toluène, 52 ml). On chauffe le mélange sur un bain de vapeur pendant 1 h, on le refroidit à 20° C, puis on l'hydrolyse par addition de 150 ml d'acide chlorhydrique 6N sous refroidissement. On sépare le mélange et l'on extrait la phase aqueuse avec 100 ml de diéthyléther. Avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et d'eau, on lave les extraits organiques mélangés, on les sèche sur du sulfate de sodium, on les filtre et, après évaporation, l'on obtient 19 g d'alcool de 3,4-dibromobenzyle sous forme d'huile rouge pâle. On dissout l'alcool non purifié dans 60 ml de chloroforme et l'on chauffe la solution à température de reflux. On ajoute pendant 10 min 20 ml de chlorure de thionyle par fraction, puis l'on chauffe la solution pendant 1 h à température de reflux. Après évaporation du mélange réactionnel, on obtient un résidu légèrement huileux, qui est dilué plusieurs fois dans 3 x 50 ml de chloroforme; on laisse évaporer les solutions de chloroforme. On dissout le résidu dans du diéthyléther, on le lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, on le sèche sur du sulfate de sodium, on le filtre et on le laisse évaporer. On obtient ainsi 20 g de chlorure de 3,4-dibromobenzyle, sous la forme d'une huile mobile claire assez pure pour de nouvelles réactions.

En procédant de façon semblable, mais en remplaçant l'acide 3,4-dibromobenzoïque par de l'acide 4-trifluorométhoxybenzoïque [décrit par Sheppard, «J. Org. Chem.», 1 (1964)], on obtient du chlorure de 4-trifluorométhoxybenzyle, également utilisé dans l'une des préparations ci-dessus, sous la forme d'une huile mobile claire.

Exemple 2:

Dans un récipient fermé, on chauffe à 100° C pendant 24 h une solution de 0,9 g de 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylate de diéthyle dans 12 ml de méthylamine éthanolique (5% v/v). On dilue avec 20 ml d'eau le mélange réactionnel refroidi; après précipitation, l'on obtient 0,5 g de 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 125-126° C, sous forme de cristaux blanchâtres.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylate de diéthyle nécessaire à la préparation ci-dessus est obtenu de la façon suivante:

on ajoute 10,9 g de t-butoxyde de potassium, sous agitation, à une solution de 20 g d'imidazole-4,5-dicarboxylate de diéthyle [décrit par Jones, «JACS», 74, 1085 (1952)] dans 300 ml de diméthylformamide à température ambiante, et l'on place le mélange sous agitation pendant 40 min. On ajoute 20,4 g de chlorure de 3,4-dichlorobenzyle et l'on chauffe le mélange à reflux pendant 11 h. On verse le mélange réactionnel dans 500 ml d'eau glacée, puis on l'extrait avec 2 x 200 ml de chloroforme. On lave les extraits mélangés avec 3 x 300 ml d'eau, on les sèche sur du sulfate de magnésium, on les filtre et on les fait évaporer jusqu'à siccité. Après cristallisation du résidu solide dans 100 ml de méthanol, on obtient 13 g de 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylate de diéthyle, point de fusion 105-107° C, sous forme de solide incolore.

Exemple 3:

On fait dissoudre partiellement 1,8 g d'imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide [décrit par Vinogradova & Khromov-Borisov, «Zhurr. Obschi Khim.», 31, 1466 (1961)] dans 10 ml de diméthylformamide sous agitation. On ajoute au mélange 0,24 g d'hydrure de sodium et la température s'élève à 60° C. On maintient cette température par un chauffage externe jusqu'à obtention d'une complète solution (15 min). On ajoute à la solution 1,95 g de chlorure de 3,4-dichlorobenzyle et l'on chauffe à 70° C pendant 6 h. On dilue le mélange réactionnel refroidi avec 50 ml de chloroforme, on lave la solution avec 100 ml d'eau, on la sèche sur du sulfate de magnésium et, après évaporation, l'on obtient une huile incolore qui se solidifie par trituration avec de l'eau. Après séchage et recristallisation dans un mélange 15/15 ml de toluène/hexane du produit solide, on obtient 2 g de cristaux incolores de 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 128-129° C.

Exemple 4:

En procédant de façon semblable à celle précédemment décrite dans l'exemple 1, mais en remplaçant l'acide 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique par les acides imidazole-4,5-dicarboxyliques substitués convenables, on obtient les composés suivants:

1-(4-bromo-3-chlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 127-128° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(4-bromo-3-chlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique

1-(3-bromo-4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 121,5-122° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(3-bromo-4-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique

1-(3-chloro-4-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 110,5-111° C (après cristallisation dans un mélange de toluène/pétrole léger, point d'ébullition 60-80° C) à partir de l'acide 1-(3-chloro-4-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique

1-(4-chloro-3-méthylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 149-151° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide 1-(4-chloro-3-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique

(±)-1-[1-(3-chlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 86-88° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide (±)-1-[1-(3-chlorophényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique

(±)-1-[1-(4-chlorophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 129-130° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir de l'acide (±)-1-[1-(4-chlorophényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique

(±)-1-[1-(3,4-dibromophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 118-120° C (après cristallisation dans le cyclohexane), à partir de l'acide (±)-1-[1-(3,4-dibromophényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique

(±)-1-[1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point d'ébullition 197-199° C/0,3 mm Hg, à partir de l'acide (±)-1-[1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique

(±)-1-[1-(4-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 95-97° C (après cristallisation dans le cyclohexane) à partir de l'acide (±)-1-[1-(4-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)propyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 91-93° C (après cristallisation dans le cyclohexane) à partir de l'acide (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)propyl]imidazole-4,5-dicarboxylique

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)butyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 134-135° C (après cristallisation dans le toluène) à partir de l'acide (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)butyl]imidazole-4,5-dicarboxylique.

Les acides benzylimidazole-4,5-dicarboxylique utilisés comme produits de départ dans les préparations ci-dessus sont préparés de façon similaire à celle précédemment décrite dans l'exemple 1 pour la préparation de l'acide 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique mais en remplaçant le 1-(3,4-dichlorobenzyl)-4,5-dicyano-imidazole par les benzylidicyano-imidazoles convenables. On obtient ainsi les composés suivants:

acide 1-(4-bromo-3-chlorobenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 262° C avec décomposition, à partir du 1-(4-bromo-3-chlorobenzyl)-4,5-dicyano-imidazole

acide 1-(3-bromo-4-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 259° C avec décomposition, à partir du 1-(3-bromo-4-méthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole

acide 1-(3-chloro-4-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 251-253° C avec décomposition, à partir du 1-(3-chloro-4-méthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole

acide 1-(4-chloro-3-méthylbenzyl)imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 266° C avec décomposition, à partir du 1-(4-chloro-3-méthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole

acide (±)-1-[1-(3-chlorophényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 173° C avec décomposition, à partir du (±)-1-[1-(3-chlorophényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole

acide (±)-1-[1-(4-chlorophényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 185° C avec décomposition, à partir du (±)-1-[1-(4-chlorophényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole

acide (±)-1-[1-(3,4-dibromophényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 179-189° C avec décomposition, à partir du (±)-1-[1-(3,4-dibromophényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole

acide (±)-1-[1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 183° C avec décomposition, à partir du (±)-1-[1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole

acide (±)-1-[1-(4-trifluorométhylphényl)éthyl]imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 195° C avec décomposition, à partir du (±)-1-[1-(4-trifluorométhylphényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole

acide (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)propyl]imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 185° C avec décomposition, à partir du (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)propyl]-4,5-dicyano-imidazole

acide (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)butyl]imidazole-4,5-dicarboxylique, point de fusion 173-174° C avec décomposition à partir du (±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)butyl]-4,5-dicyano-imidazole.

Les benzylidicyano-imidazoles utilisés comme produits de départ dans les préparations ci-dessus sont obtenus de façon semblable à celle précédemment décrite dans l'exemple 1 pour la préparation du 1-(3,4-dichlorobenzyl)-4,5-dicyano-imidazole mais en remplaçant le

chlorure de 3,4-dichlorobenzyle par l'halogénure de benzyle substitué convenable. On obtient ainsi les composés suivants:

1-(4-bromo-3-chlorobenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 138-139° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du bromure de 4-bromo-3-chlorobenzyle

1-(3-bromo-4-méthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 113-114,5° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux) à partir du chlorure de 3-bromo-4-méthylbenzyle

1-(3-chloro-4-méthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 120-121° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux) à partir du chlorure de 3-chloro-4-méthylbenzyle [décrit par Stephen *et al.*, «J. Chem. Soc.», 117, 524 (1920)]

1-(4-chloro-3-méthylbenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 82,5-83,5° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux) à partir du chlorure de 4-chloro-3-méthylbenzyle [décrit par Horvath, brevet américain N° 2965682 (1960)]

(±)-1-[1-(3-chlorophényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 74-77° C, à partir du chlorure de (±)-1-(3-chlorophényl)éthyl [décrit par Usui *et al.*, «Japanese Kokai», 73-67, 228 (1973)]

(±)-1-[1-(4-chlorophényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 92-93° C, à partir du chlorure de (±)-1-(4-chlorophényl)éthyle [décrit par Protva *et al.*, «Collection Czech. Chem. Commun.», 27, 2102 (1962)]

(±)-1-[1-(3,4-dibromophényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 175-177° C (après cristallisation dans le toluène) à partir du chlorure de (±)-1-(3,4-dibromophényl)éthyle

(±)-1-[1-(3-trifluorométhylphényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole point d'ébullition 188-190° C/0,15 mm Hg à partir du bromure de (±)-1-(3-trifluorométhylphényl)éthyle

(±)-1-[1-(4-trifluorométhylphényl)éthyl]-4,5-dicyano-imidazole point d'ébullition 182-184° C/0,1 mm Hg, à partir du bromure de (±)-1-(4-trifluorométhylphényl)éthyle

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)propyl]-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 95-97° C (après cristallisation dans du pétrole léger, point d'ébullition 100-120° C, à partir du chlorure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)propyle

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)butyl]-4,5-dicyano-imidazole sous la forme d'une huile brune, à partir du chlorure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)butyle.

Les halogénures de benzyle utilisés comme produits de départ dans les préparations ci-dessus sont obtenus:

a) D'une façon similaire à celle précédemment décrite dans l'exemple 1 pour la préparation du chlorure de 3,4-dibromobenzyle mais en remplaçant l'alcool 3,4-dibromobenzyle par l'alcool benzyle approprié:

chlorure de 3-bromo-4-méthylbenzyle, sous la forme d'une huile mobile claire, à partir de l'alcool 3-bromo-4-méthylbenzyle chlorure de (±)-1-(3,4-dibromophényl)éthyle, point d'ébullition 90-100° C/0,25 mm Hg, à partir du (±)-1-(3,4-dibromophényl)éthanol [décrit par Koton *et al.*, «Zhur. Priklad. Khim.», 26, 666 (1953)]

chlorure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)propyl, point d'ébullition 82-85° C/0,25 mm Hg, à partir du (±)-1-(3,4-dichlorophényl)propanol [décrit par Shell Oil Co., brevet américain N° 3840579 (1974)]

chlorure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)butyle, sous la forme d'une huile brun clair, à partir du (±)-1-(3,4-dichlorophényl)butanol.

b) On ajoute pendant 15 min 32,5 g \approx 10,4 ml de brome à un mélange sous agitation de 38 g de (±)-1-(3-trifluorométhylphényl)éthanol [décrit par Overberger *et al.*, «Org. Synth. Coll.», 3, 200 (1955)], de 56 g de triphénylphosphine et de 200 ml de diméthylformamide sec dans une atmosphère d'azote. On maintient la température du mélange à 40-50° C en le refroidissant par de la glace.

On ajoute de nouveau goutte à goutte du brome pour obtenir une couleur permanente et, après agitation pendant 15 min, on verse le mélange dans un mélange composé de 1 l d'eau/glace et de 500 ml d'hexane. On filtre, puis on lave soigneusement le solide avec de

l'hexane. Les solutions d'hexane sont mélangées, lavées avec 4 × 100 ml d'eau, séchées sur du sulfate de sodium, puis distillées. L'on obtient ainsi du bromure de (±)-1-(3-trifluorométhylphényl)éthyle, point d'ébullition 98-105° C/15 mm Hg, sous la forme d'une huile mobile claire.

En procédant de façon semblable, mais en remplaçant le (±)-1-(3-trifluorométhylphényl)éthanol par l'alcool benzylique approprié, on obtient :

bromure de (±)-1-(4-trifluorométhylphényl)éthyle, point d'ébullition 81-84° C/13 mm Hg, à partir du (±)-1-(4-trifluorométhylphényl)éthanol [décrit par Novotny *et al.*, «J. Pharm. Sci.», 1973, 62, 910].

c) On chauffe à reflux pendant 10 h 31,8 g de 4-bromo-3-chlorotoluène [décrit par Cohen et Raper, «J. Chem. Soc.», 85, 1267 (1904)] avec 27,5 g de N-bromosuccinimide et 3,6 g de peroxyde de benzoyle dans 75 ml de tétrachlorure de carbone. On filtre la solution refroidie, on la lave avec une solution aqueuse de sulfate ferreux, on la sèche sur du sulfate de magnésium, on la filtre, puis on la laisse évaporer jusqu'à siccité. On obtient ainsi 44 g de bromure de 4-bromo-3-chlorobenzyle sous la forme d'une huile orange pâle.

Les alcools benzyliques utilisés comme produits de départ en a et b ci-dessus sont obtenus de la façon suivante :

a) D'une façon semblable à celle précédemment décrite dans l'exemple 1 pour la préparation de l'alcool 3,4-dibromobenzyle, mais en remplaçant l'acide 3,4-dibromobenzoïque par l'acide 3-bromo-4-méthylbenzoïque [décrit par Jannasch et Dieckmann, «Ann.», 171, 83 (1874)], l'on obtient de l'alcool 3-bromo-4-méthylbenzylique, sous la forme d'une huile orange clair suffisamment pure pour de nouvelles réactions.

b) On ajoute, par fractions, pendant 30 min, 14,9 g de borohydrure de sodium à une solution sous agitation de 65,3 g de 3,4-dichlorobutyrophénone [décrit par Foerster *et al.*, brevet RDA N° 45721 (1966)] maintenue à 0-10° C. On chauffe le mélange à reflux pendant 2 h, puis on le refroidit ; on ajoute 300 ml d'une solution de soude 2N et l'on chauffe le mélange à reflux pendant 30 min. On enlève le méthanol par évaporation et l'on extrait la solution aqueuse avec 5 × 200 ml de diéthyléther. On lave les extraits mélangés avec 200 ml d'eau, 200 ml d'acide chlorhydrique 2N et 5 × 200 ml d'eau ; après séchage sur du sulfate de magnésium, on laisse évaporer jusqu'à siccité. On obtient ainsi 65 g de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)butanol sous la forme d'une huile brun clair suffisamment pure pour de nouvelles réactions.

Exemple 5 :

En procédant de façon similaire à celle précédemment décrite dans l'exemple 3, mais en remplaçant le chlorure de 3,4-dichlorobenzyle par l'halogénure de benzyle approprié, on prépare les composés suivants :

1-(3,4-diiodobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 155-156° C (après cristallisation dans l'éthanol) à partir du bromure de 3,4-diiodobenzyle

1-(3,4,5-trichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 128-130° C (après cristallisation dans l'éthanol), à partir du chlorure de 3,4,5-trichlorobenzyle [préparé comme décrit par Chiavarelli, «Gazz. Chim. Ital.», 85, 1405 (1955)]

1-3,5-bis(trifluorométhyl)benzyl imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 142-144° C (après cristallisation dans le cyclohexane) à partir du bromure de 3,5-bis(trifluorométhyl)benzyle [décrit par Ambrus, brevet américain N° 3625970]

(±)-1-[1-(4-iodophényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 132-134° C (après cristallisation dans de l'éthanol aqueux), à partir du bromure de (±)-1-(4-iodophényl)éthyle

(±)-1-[1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 78-79° C (après cristallisation dans du pétrole léger, point d'ébullition 60-80° C), à partir du bromure de (±)-1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthyle

(±)-1-[1-3,5-bis(trifluorométhyl)phényléthyl]imidazole-N,N'-di-

méthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 132-134° C (après cristallisation dans le cyclohexane) à partir du bromure de 1-3,5-bis(trifluorométhyl)phényléthyle

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)pentyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 142-143° C (après cristallisation dans un pétrole léger, point d'ébullition 60-80° C) à partir du bromure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)pentyle

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)hexyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 114-115° C (après cristallisation dans un pétrole léger, point d'ébullition 60-80° C) à partir du bromure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)hexyle

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)heptyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 97,5-99° C (après cristallisation dans un pétrole léger, point d'ébullition 60-80° C), à partir du chlorure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)heptyle

(±)-1-[1-(3,4-dichlorophényl)nonyl]imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, point de fusion 79-79,5° C (après cristallisation dans un pétrole léger, point d'ébullition 60-80° C) à partir du chlorure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)nonyle

Les halogénures ci-dessus sont obtenus de la façon suivante :

a) Par le même procédé que celui décrit dans l'exemple 1 pour la préparation du chlorure de 3,4-dibromobenzyle, mais en remplaçant l'alcool 3,4-dibromobenzyle par le (±)-1-(3,4-dichlorophényl)heptanol :

chlorure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)heptyle sous la forme d'une huile incolore.

b) En utilisant le même procédé que celui décrit précédemment dans l'exemple 4b pour le préparation du bromure de (±)-1-(3-trifluorométhylphényl)éthyle, mais en remplaçant le (±)-1-(3-trifluorométhylphényl)éthanol par l'alcool approprié :

bromure de (±)-1-(4-iodophényl)éthyle, sous la forme d'une huile orange, à partir du (±)-1-(4-iodophényl)éthanol

bromure de (±)-1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthyle, sous la forme d'une huile orange, à partir du (±)-1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthanol

bromure de (±)-1-[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]éthyle, point d'ébullition 97-98° C/10 mm Hg, à partir du (±)-1-3,5-bis(trifluorométhyl)phényl éthanol [décrit par McBee & Sanford, «JACS», 72, 4054 (1950)]

bromure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)pentyle, sous la forme d'une huile orange clair, à partir du (±)-1-(3,4-dichlorophényl)pentanol

bromure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)hexyle, sous la forme d'une huile jaune, à partir du (±)-1-(3,4-dichlorophényl)hexanol

bromure de (±)-1-(3,4-dichlorophényl)nonyle, sous la forme d'une huile jaune, à partir du (±)-1-(3,4-dichlorophényl)nonanol.

c) En utilisant le même procédé que celui précédemment décrit dans l'exemple 4c pour la préparation du bromure de 4-bromo-3-chlorobenzyle, mais en remplaçant le 4-bromo-3-chlorotoluène par le 3,4-diiodotoluène [décrit par Willgerodt et Simonis, «Ber.», 39, 279 (1906)] :

bromure de 3,4-diiodobenzyle, point de fusion 85-87° C.

Certains des alcools benzyliques utilisés comme produits de départ dans les préparations ci-dessus sont obtenus de façon similaire à celle précédemment décrite dans l'exemple 4b' pour la préparation du (±)-1-(3,4-dichlorophényl)butanol, mais en remplaçant le 3,4-dichlorobutyrophénone par l'alkanophénone approprié :

(±)-1-(4-iodophényl)éthanol, sous la forme d'une huile orange, à partir du 4-iodoacétophénone [décrit par Campaigne *et al.*, «J. Org. Chem.», 24, 1229 (1959)]

(±)-1-(3,4-dichlorophényl)pentanol, à partir du 3',4'-dichlorovalérophénone

(±)-1-(3,4-dichlorophényl)hexanol, sous la forme d'une huile jaune pâle, à partir du 3',4'-dichlorohexanophénone

(±)-1-(3,4-dichlorophényl)heptanol, sous la forme d'une huile pratiquement incolore, à partir du 3',4'-dichloroheptanophénone

(±)-1-(3,4-dichlorophényl)nonanol, sous la forme d'une huile pratiquement incolore, à partir du 3',4'-dichlorononophénone.

Le (\pm)-1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthanol est préparé de la façon suivante:

De l'iode de méthylmagnésium (préparé avec 3,5 g de magnésium et 20,5 g d'iode de méthyle dans 50 ml de diéthyléther) est traité avec une solution de 20 g de 4-trifluorométhoxybenzaldéhyde [décrit par Yagupolskii et Troitskaya, «Zhur. Obschii Khim.», 30, 3129 (1960)] dans 25 ml de diéthyléther, à température de reflux, sous agitation. Après l'addition, on chauffe le mélange à reflux pendant 6 h. On traite la solution refroidie avec une solution de 35 g de chlorure d'ammonium dans 100 ml d'eau à 0-5° C. On sépare la couche organique, et on lave la couche aqueuse avec 2 x 100 ml d'eau et, après séchage sur du sulfate de sodium, on laisse évaporer jusqu'à siccité. On obtient ainsi 20,3 g de (\pm)-1-(4-trifluorométhoxyphényl)éthanol sous la forme d'une huile incolore suffisamment pure pour de nouvelles réactions.

Le 3,4-dichlorovalérophénone utilisé dans l'une des préparations ci-dessus est préparé de la façon suivante:

On ajoute 60,3 g de chlorure de valéryle à une solution sous forte agitation de 70 g de chlorure d'aluminium dans 73,5 g d'o-dichlorobenzène. La température s'élève de 25 à 47° C. On chauffe soigneusement la solution sur un bain de vapeur pendant 3 h, on la refroidit, puis on la verse dans un mélange de 500 g de glace et de 100 ml d'acide chlorhydrique concentré. On sépare les phases et l'on extrait la phase aqueuse avec 3 x 250 ml de diéthyléther.

La phase organique et les extraits éthers sont mélangés, lavés avec 2 x 250 ml, une solution aqueuse saturée de 4 x 100 ml de carbonate de sodium et 3 x 250 ml d'eau, séchés sur du sulfate de sodium, puis évaporés jusqu'à siccité. Après cristallisation du résidu solide dans un pétrole léger (point d'ébullition 60-80° C; 150 ml), on obtient 41 g de 3',4'-dichlorovalérophénone, point de fusion 40-41° C, sous forme de cristaux brun clair.

En procédant de façon similaire, mais en remplaçant le chlorure de valéryle par le chlorure d'alkanoyle convenable, on prépare les composés suivants:

3',4'-dichlorohexanophénone, point d'ébullition 115-150° C/0,2 mm Hg < 35° C, à partir du chlorure d'hexanoyle

3',4'-dichloroheptanophénone, point d'ébullition 140-200° C/0,3 mm Hg, à partir du chlorure d'heptanoyle

3',4'-dichlorononanophénone, point d'ébullition 155-157° C/0,25 mm Hg, à partir du chlorure de nonanoyle.

Exemple de référence 1:

Des benzyldicyano-imidazoles utiles comme produits de départ dans la préparation d'intermédiaires du stade final du procédé 1 décrit précédemment sont également préparés de la façon suivante:

On chauffe pendant 1 h sur un bain de vapeur 10,7 g de 2-amino-3-(3,4-dichlorobenzylamino)maléonitrile dans un mélange de 4 ml d'éthanol et de 12 g de triéthylorthoformate contenant 0,02 ml d'acide sulfurique concentré. On laisse évaporer la solution jusqu'à siccité pour obtenir un semi-solide, qui est cristallisé dans 50 ml d'éthanol; on obtient ainsi 3 g de 1-(3,4-dichlorobenzyl)-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 131-132,5° C, sous forme de cristaux jaune pâle.

En procédant de façon similaire, mais en remplaçant le 2-amino-3-(3,4-dichlorobenzylamino)maléonitrile par du (\pm)-2-amino-3-1-(4-chlorophényl)éthylaminomaléonitrile, on prépare du (\pm)-1-1-(4-chlorophényl)éthyl-4,5-dicyano-imidazole, point de fusion 95-96° C (après cristallisation dans un mélange 100/100 ml de diéthyléther/hexane).

Les 2-amino-3-benzylaminomaléonitriles utilisés dans les préparations ci-dessus sont préparés de la façon suivante:

On fait dissoudre 53 g de 2-amino-3-(3,4-dichlorobenzylidène-amino)maléonitrile dans un mélange de 300 ml de méthanol et de 500 ml de tétrahydrofurane, puis l'on traite la solution avec des fractions de 7,6 g de borohydrure de sodium pendant 1 h à température ambiante. On laisse reposer la solution pendant 1 h, puis on la verse dans 3 l d'eau. Après séparation du solide brun, on filtre et on le cristallise dans un mélange de 600 ml de toluène et de 50 ml

d'éthanol; l'on obtient ainsi 28,5 g de 2-amino-3-(3,4-dichlorobenzylamino)maléonitrile, point de fusion 158-160° C, sous forme de cristaux fauves.

En procédant de façon similaire, mais en remplaçant le 2-amino-3-(3,4-dichlorobenzylidène-amino)maléonitrile par du 2-amino-2-1-(4-chlorophényl)éthylidène-amino maléonitrile, on obtient du (\pm)-2-amino-3-1-(4-chlorophényl)éthylaminomaléonitrile, point de fusion 145-146° C (après cristallisation dans le toluène).

Les azométhines nécessaires comme produits de départ dans les préparations précédentes sont préparées de la façon suivante:

On traite une solution de 27 g de diaminomaleonitrile dans 250 ml de tétrahydrofurane contenant 10 gouttes d'acide sulfurique concentré avec du 3,4-dichlorobenzaldéhyde. On laisse reposer le mélange pendant une nuit, puis on le dilue avec un pétrole léger (point d'ébullition 60-80° C, 250 ml) et on le refroidit à 0° C. On obtient par filtration 53 g de cristaux jaunes de 2-amino-3-(3,4-dichlorobenzylidène-amino)maléonitrile, point de fusion 237-240° C.

En procédant de façon similaire, mais en remplaçant le 3,4-dichlorobenzaldéhyde par du 4-chloroacétophénone, on obtient du 2-amino-3-1-(4-chlorophényl)éthylidène-aminomaléonitrile, point de fusion 154-156° C (après cristallisation dans 200 ml de diéthyléther).

Une autre caractéristique de l'invention est de fournir des compositions herbicides comprenant un ou plusieurs des dérivés d'imidazole de la formule générale I en association avec, et de préférence en dispersion homogène, un ou plusieurs diluants ou charges herbicidement acceptables compatibles (c'est-à-dire des diluants ou des charges du type généralement accepté dans l'art comme étant utilisables dans les compositions herbicides et étant compatibles avec des composés de formule générale I). Le terme dispersion homogène désigne des compositions dans lesquelles les composés de formule générale I sont dissous dans les autres composants. Le terme compositions herbicides est employé dans un sens large et s'applique non seulement à des compositions prêtes à l'emploi comme herbicides, mais également à des concentrés qui doivent être dilués avant emploi. Les compositions contiennent, de préférence, de 0,05 à 90% en poids de l'un ou plusieurs des composés de formule générale I.

Les compositions herbicides peuvent contenir à la fois un diluant et une charge et un agent tensio-actif (par exemple un agent mouillant, dispersant ou émulsionnant). Les agents tensio-actifs éventuellement présents dans les compositions herbicides de l'invention peuvent être de type ionique ou non ionique, par exemple des sulforcinolates, des dérivés d'ammonium quaternaires, des produits basés sur des condensats d'oxyde d'éthylène avec des nonyl- ou octylphénols, ou des esters d'acide carboxylique avec des anhydrosorbitols rendus solubles par éthérisation des groupes hydroxy libres par condensation avec de l'oxyde d'éthylène, des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'esters d'acide sulfurique et d'acides sulfoniques tels que des sulfonosuccinates de dinonyl- et dioctylsodium, et des sels de métaux alcalins et alcalino-terreux de dérivés d'acide sulfonique à poids moléculaire élevé tels que des lignosulfates de sodium et de calcium. Des exemples de diluants solides ou de charges convenables sont le silicate d'aluminium, talc, magnésie calcinée, kieselguhr, phosphate de tricalcium, poudre de liège, charbon noir adsorbant et argiles telles que kaolin et bentonite. Les compositions solides, qui peuvent être sous forme de poudres, de granulés ou de poudres mouillables, sont préparées de préférence en broyant les compositions de formule générale I avec des diluants solides ou en imprégnant les diluants solides ou charges avec des solutions des composés de formule générale I dans des solvants volatils, en évaporant les solvants et, si nécessaire, en broyant les produits de façon à obtenir des poudres. Des formulations granulaires peuvent être préparées par absorption des composés de formule générale I (dissous dans des solvants volatils) sur les diluants solides ou les charges sous forme de granules et en évaporant les solvants, ou par granulation des compositions sous la forme d'une poudre obtenue comme précédemment décrit. Des compositions herbicides solides,

particulièrement des poudres mouillables, peuvent contenir des agents dispersants ou mouillants (par exemple du type précédemment décrit) qui peuvent également, lorsqu'ils sont solides, servir de diluants ou de charges.

Des compositions liquides selon l'invention peuvent prendre la forme de solutions aqueuses, organiques, ou aqueuses/organiques, de suspensions et d'émulsions pouvant incorporer un agent tensio-actif. Des diluants liquides convenables pouvant être incorporés dans les compositions liquides comprennent l'eau, l'acétophénone, la cyclohexanone, l'isophorone, le toluène, le xylène et les huiles minérales, animales et végétales (et des mélanges de ces diluants). Des agents tensio-actifs pouvant être présents dans les compositions liquides peuvent être ioniques ou non ioniques (par exemple du type décrit ci-dessus) et peuvent, lorsqu'ils sont liquides, servir également de diluants ou de charges. Des poudres mouillables et des compositions liquides sous forme de concentrés peuvent être diluées avec de l'eau ou autres diluants convenables, par exemple des huiles minérales ou végétales, particulièrement dans le cas de concentrés liquides où le diluant ou la charge est une huile, pour donner des compositions prêtes à l'emploi. Si on le désire, des compositions liquides du composé de formule générale I peuvent être utilisées sous forme de concentrés autoémulsionnants contenant les substances actives dissoutes dans les agents émulsionnants ou dans des solvants contenant des agents émulsionnants compatibles avec les matières actives, la simple addition d'eau à de tels concentrés produisant des compositions prêtes à l'emploi.

Des compositions herbicides selon l'invention peuvent également contenir, si nécessaire, des adjuvants classiques tels que des adhésifs, des agents colorants et des inhibiteurs de corrosion. Ces adjuvants peuvent également servir de charges ou de diluants.

Les compositions herbicides selon l'invention peuvent aussi comprendre les composés de formule générale I en association avec, et de préférence en dispersion homogène, un ou plusieurs autres composés pesticides et, si nécessaire, un ou plusieurs diluants ou charges pesticides acceptables compatibles, des agents tensio-actifs et des adjuvants classiques ainsi que précédemment décrit. Des exemples d'autres composés pesticides qui peuvent être inclus, ou utilisés en combinaison, avec les compositions herbicides de l'invention comprennent des herbicides tels que: alachlor [α -chloro-2,6-diéthyl-N-(méthoxyméthyl)acétanilide], asulam [méthyl(4-amino-benzènesulphonyl)carbamate], atrazine [2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine], barban [4-chlorobut-2-ynyl N-(3-chlorophényl)carbamate], benzoilpropéthyl[éthyl N-benzoil-N-(3,4-dichlorophényl-2-aminopropionate), bromoxynil [3,5-dibromo-4-hydroxybenzonnitrile butachlor [N-(butoxyméthyl) α -chloro-2,6-diéthylacétanilide], butylate [S-éthyl N,N-diisobutyl(thiocarbamate)], carbétamide [D-N-éthyl-2-(phényl-carbamoyloxy)propionamide], chlorfenpropméthyl[méthyl 2-chloro-3-(4-chlorophényl)propionate], chlorpropham [isopropyl N-(3-chlorophényl)carbamate], chlortoluron [N'-(3-chloro-4-méthylphényl)-N,N'-diméthylurée], cyanazine [2-chloro-4-(1-cyano-1-méthyléthylamino)-6-éthylamino-1,3,5-triazine], cycloate [N'-cyclohexyl-N-éthyl-S-éthyl(thiocarbamate)], 2,4-D acide[2,4-dichlorophénoxyacetic acid], dalapon [2,2-dichloropropionic acid], 2,4-DB [4-(2,4-dichlorophénoxy)butyric acid], desmedipham [3-(éthoxycarbonylamino)phényl N-phénylcarbamate], diallate [S-2,3-dichloroallyl-N,N-diisopropyl(thiocarbamate)], dicamba [3,6-dichloro-2-méthoxybenzoic acid], dichlorprop [(\pm)-2-(2,4-dichlorophénoxy)propionic acid], difenzoquat [1,2-diméthyl-3,5-diphényl-pyrazolium salts], dimefuron {4-[2-chloro-4-(3,3-diméthyl-uréido)phényl]-2-t-butyl-1,3,4-oxadiazolin-5-one}, dinitramine [N¹, N¹-diéthyl-2,6-dinitro-4-trifluorométhyl-m-phénylènediamine], diuron [N'-(3,4-dichlorophényl)-N,N-diméthylurée], EPTC [S-éthyl N,N-dipropyl(thiocarbamate)], éthofumesate [2-éthoxy-2,3-dihydro-3,3-diméthylbenzofuran-5-yl méthylsulfonate, flampropisopropyl [isopropyl (\pm)-2-(N-benzoil-3-chloro-4-fluoro-anilino)propionate], flamprométhyl [méthyl (\pm)-2-(N-benzoil-3-chloro-4-fluoroanilino)propionate], fluometuron [N'-(3-

trifluorométhylphényl)-N,N-diméthylurée], ioxynil [4-hydroxy-3,5-diiodobenzonnitrile], isoproturon [N'-(4-isopropylphényl)-N,N-diméthylurée], linuron [N-(3,4-dichlorophényl)-N-méthoxy-N-méthylurée], MCPA [4-chloro-2-méthylphénoxyacetic acid], MCPB [4-(4-chloro-2-méthylphénoxy)butyric acid], mecoprop [(\pm)-2-(4-chloro-2-méthylphénoxy)propionic acid], metamitron [4-amino-3-méthyl-6-phényl-1,2,4-triazin-5(4H)-one], methabenzthiazuron [N-(benzothiazol-2-yl)-N,N'-diméthylurée], metribuzin [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-isopropoxyphényl)-5-t-butyl-1,3,4-oxadiazolin-2-one], paraquat [1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridylium salts], pebulate [S-propyl N-butyl-N-éthyl(thiocarbamate)], phenmedipham [3-(méthoxycarbonylamino)phényl N-(3-méthylphényl)carbamate], prometryne [4,6-bis(isopropylamino)-2-méthylthio-1,3,5-triazin], propachlor [α -chloro-N-isopropylacétanilide], propanil [N-(3,4-dichlorophényl)propionamide], propham [isopropyl N-phénylcarbamate], pyrazone [5-amino-4-chloro-2-phénylpyridazin-3-(2H)-one], simazine [2-chloro-4,6-biséthylamino-1,3,5-triazine], TCA (trichloroacetic acid), thiobencarb [S-(4-chlorobenzyl)-N,N-diéthylthiolcarbamate], triallate [S-2,3,3-trichloroallyl N,N-diisopropyl(thiocarbamate)] et trifluralin [2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluorométhylaniline]; des insecticides, tels que naph-1-yl-1-N-méthylcarbamate; et des fongicides, par exemple: 2,6-diméthyl-4-tridécylmorpholine, N-(1-butylcarbamoylbenzimidazol-2-yl) de méthyle et 1,2-bis-(3-méthoxycarbonyl-2-thio-uréido)benzène. D'autres produits biologiquement actifs pouvant être incorporés ou utilisés en combinaison avec les compositions herbicides de l'invention sont des régulateurs de croissance des plantes, tels que l'hydrazide maléique, l'acide N-diméthylaminosuccinamique, le chlorure de (2-chloro-éthyl)triméthylammonium et l'acide 2-chloroéthane phosphonique; ou des fertilisants, par exemple contenant de l'azote, du potassium et du phosphore, ainsi que des éléments connus comme étant essentiels à la vie de la plante, c'est-à-dire fer, magnésium, zinc, manganèse, cobalt et cuivre.

Des composés pesticides et autres produits biologiquement actifs pouvant être incorporés, ou utilisés en combinaison avec les compositions herbicides de l'invention, par exemple ceux précédemment mentionnés, et qui sont acides, peuvent, si nécessaire, être utilisés sous la forme de dérivés classiques, par exemple des métaux alcalins, des sels aminés et des esters.

Les exemples de compositions herbicides selon l'invention sont les suivants:

Exemple 6:

On prépare un concentré de suspension aqueuse avec les composants suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	30% p/v
Agriplan A (un émulsifiant anionique/ non ionique)	5% p/v
Eau distillée	100% en vol.

On mélange intimement les composants, puis on les passe dans un broyeur pendant 24 h. Le concentré ainsi obtenu peut être dispersé dans de l'eau et appliqué à un taux de 2 kg de dérivé d'imidazole dans 200 l de liquide à pulvériser par hectare sur des cultures de maïs pour contrôler la croissance des mauvaises herbes: *Abutilon theophrasti*, *Ipomea purpurea*, *Chenopodium album*, *Amaranthus retroflexus*, *Datura stramonium*, *Xanthium strumarium* et *Polygonum convolvulus*; le traitement s'effectue par une application en postémurgence sur les feuilles des mauvaises herbes après l'émergence de celles-ci et de la culture.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si nécessaire, être remplacé dans le concentré de suspension aqueuse ci-dessus par tout autre composé de formule générale I, par exemple le 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide ou le 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

Exemple 7:

On prépare un concentré de poudre mouillable à partir des composants suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	50% p/p
Ethylan BCP (un condensat de nonylphényl/oxyde d'éthyle contenant 9 mol d'oxyde d'éthylène/mol de phénol)	2,5% p/p
Clarcelflo SAS 132 (charge synthétique de silicate de magnésium)	47,5% p/p

On fait dissoudre l'imidazole et l'Ethylan BCP dans le volume minimal d'acétone et l'on ajoute la solution au Clarcelflo dans un mélangeur. Après évaporation de l'acétone, le produit est broyé dans un broyeur-marteleur pour obtenir une poudre mouillable qui peut être diluée avec de l'eau et appliquée à un taux de 4 kg de dérivé d'imidazole dans 400 l de liquide à pulvériser par hectare de culture de soja pour contrôler la croissance des mauvaises herbes: *Amaranthus retroflexus*, *Chenopodium album*, *Setaria viridis*, *Echinochloa crus-galli* et *Digitaria sanguinalis*; le traitement s'effectue par une application en préémergence à la surface du sol après que la culture a été semée, mais avant l'émergence des mauvaises herbes.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si on le désire, être remplacé, dans le concentré de poudre mouillable ci-dessus, par tout autre composé de formule générale I, par exemple le 1-(3,4-dichlorophényléthyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide, le 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide ou le 1-(4-trifluorométhylphényléthyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

Exemple 8:

On prépare un concentré émulsionnable à partir des composants suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	10% p/v
Atlox 4855 (un mélange émulsifiant de triglycérade de polyoxyéthylène/alkylarylsulfonate)	4% p/v
Tween 20 (polyoxyéthylène (20) monolaurate de sorbitan, agent émulsifiant)	1% p/v
Méthylphényléther	100% en vol.

On fait dissoudre le dérivé d'imidazole, Atlox 4855 et Tween 20 dans une partie du méthylphényléther, si nécessaire en chauffant, puis l'on ajoute sous agitation le reste du méthylphényléther. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu peut être dilué avec de l'eau et appliqué à la dose de 1 kg de dérivé d'imidazole dans 100 l de liquide à pulvériser par hectare sur des cultures de blé pour contrôler la croissance des mauvaises herbes: *Stellaria media*, *Sinapis arvensis*, *Chenopodium album*, *Spergula arvensis*, *Urtica ureus*, *Amsinkia intermedia*, *Polygonum convolvulus*, *Galeopsis tetrahit* et *Lamium purpureum*; le traitement s'effectue par une application en postémergence sur les feuilles de ces mauvaises herbes après l'émergence de ces dernières et du blé.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si on le désire, être remplacé par tout autre composé de formule générale I, par exemple le 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide ou le 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

Exemple 9:

On prépare un concentré de suspension émulsionnable à partir des composants suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	30% p/v
Atlox 4855	5% p/v
Agrilan A	5% p/v
HF Naphta CW	100% en vol.

On mélange intimement les ingrédients et on les place pendant 24 h dans un broyeur à boulets.

Le concentré de suspension émulsionnable ainsi obtenu peut être dilué avec de l'eau et appliqué à la dose de 10 kg de dérivé d'imidazole dans 300 l de liquide à pulvériser par hectare sur un verger nouvellement planté pendant une période prolongée par application directe à la base des arbres avant ou après l'émergence des mauvaises herbes.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si on le désire, être remplacé par tout autre composé de formule générale I.

Exemple 10:

On prépare des granules à partir des composants suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	5% p/p
Waxoline Red OS (4-orthotolylasoorthotoluidine-2-naphtol, colorant rouge)	0,2% p/p
30/60 Attaclay (argile de silice) granules	100% en p.

On fait dissoudre le dérivé d'imidazole et la Waxoline Red OS dans suffisamment d'acétone pour obtenir une complète imprégnation des granules, puis l'on pulvérise ou l'on verse goutte à goutte la solution d'acétone sur les granules et on laisse évaporer l'acétone sous agitation constante.

Les granules ainsi formées peuvent être étendues de façon égale à la dose de 20 kg de granules (correspondant à 1 kg de dérivé d'imidazole) par hectare sur des cultures de riz bien irriguées pour contrôler les dicotylédones et les plantes aquatiques par application sur les feuilles de ces mauvaises herbes ou dans le milieu aqueux où elles poussent.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si besoin est, être remplacé par tout autre composé de formule générale I.

Exemple 11:

On prépare une poudre à partir des composants suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	2 à 10% p/p
Oxyde de fer finement divisé	1% p/p
Talc superfin (charge synthétique de silicate de magnésium)	100% p/p.

On micronise le dérivé d'imidazole, puis l'on mélange intimement le dérivé d'imidazole, l'oxyde de fer et le talc.

La poudre finement divisée ainsi obtenue peut être mélangée avec des granules fertilisées, c'est-à-dire des granules contenant de l'azote, du phosphore et du potassium, puis étendue de façon égale manuellement à raison de 2 kg de dérivé d'imidazole par hectare sur des zones cultivées pour contrôler la croissance des dicotylédones annuelles avant émergence et préalablement à la plantation du maïs.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si nécessaire, être remplacé par tout autre composé de formule générale I.

Exemple 12:

On prépare un concentré dispersable dans l'eau à partir des composants suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	10% p/v
Ethylan KED (un condensat de nonylphénol/oxyde d'éthylène contenant 10 mol d'oxyde d'éthylène/mol de phénol)	20% p/v
Diméthylformamide	100% en vol.

On fait dissoudre le dérivé d'imidazole et l'Ethylan KED dans une partie du diméthylformamide, en chauffant si nécessaire, puis l'on ajoute sous agitation le reste du diméthylformamide. Le concentré dispersable dans l'eau ainsi obtenu peut être dilué avec de l'eau pour donner une suspension de particules finement divisées qui peut être appliquée à la dose de 1,5 kg de dérivé d'imidazole dans 150 l de liquide à pulvériser par hectare sur des cultures d'oignons

pour contrôler la croissance des mauvaises herbes suivantes: *Polygonum convolvulus*, *Chenopodium album* et *Sinapis arvensis*; le traitement se fait par postémergence sur les feuilles des mauvaises herbes après émergence des oignons et de cesdites mauvaises herbes.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si on le désire, être remplacé dans le concentré ci-dessus par tout autre composé de formule générale I.

Exemple 13:

Un concentré d'huile est préparé à partir des composants suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	10% p/v
Isophorone	100% en vol.

On fait dissoudre l'imidazole dans l'isophorone sous agitation. Le concentré d'huile ainsi obtenu peut être appliqué, éventuellement après dilution avec une huile convenable servant de charge (telle que kérosène), sur les bordures des routes et des pistes d'atterrissage à raison de 20 kg de dérivé d'imidazole dans 400 l de liquide à pulvériser par hectare pour contrôler la croissance des mauvaises herbes annuelles et perennes par application directe avant ou après émergence de celles-ci.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si on le désire, être remplacé dans le concentré ci-dessus par tout autre composé de formule générale I.

Exemple 14:

On peut obtenir des mousses en incorporant 1% v/v de Perlankrol ESD-60 (sel de sodium de sulfate-éther-alcool primaire synthétique) dans les liquides à pulvériser obtenus par la dilution avec de l'eau des concentrés décrits dans les exemples 6, 7, 8 et 12 et l'application du liquide à pulvériser s'effectue à l'aide de buses convenables pour obtenir des mousses.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si on le désire, être remplacé par tout autre produit de formule générale I.

Ces mousses peuvent être utilisées pour appliquer les composés de formule générale I comme herbicides dans les cas où il est nécessaire de réduire les risques de déviations de pulvérisation. Ainsi, ces mousses peuvent être utilisées pour contrôler la croissance des mauvaises herbes dans des surfaces cultivées où les cultures tolèrent les composés de formule générale I à la dose d'application en question, ladite culture se trouvant à proximité d'une autre culture à laquelle le traitement herbicide pourrait être préjudiciable.

On utilisera par exemple une mousse contenant du 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide à la dose de 1 kg/ha pour désherber sur le rang, en postémergence, des plants de maïs en vue de lutter contre les dicotylédones sans que ce traitement ne présente de risques sensibles pour des cultures de tomates et de choux poussant entre les rangées de maïs, lesdites cultures étant plus sensibles que le maïs à la matière active utilisée.

Exemple 15:

On prépare un concentré émulsionnable à partir des composés suivants:

1-(3,4-Dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	10% p/v
Duoterics MB1/MB2 (mélange émulsionnant anionique contenant de l'alkylarylsulfonate de calcium et un condensat alkylphénol/oxyde d'éthyle)	10% p/v
Un mélange 1/1 en volume de cyclohexanone/Aromasol H (solvant aromatique composé essentiellement de triméthylbenzènes isomères)	100% en vol.

On fait dissoudre le dérivé d'imidazole et le Duoterics MB1/MB2 dans une partie du mélange 1/1 cyclohexanone/Aromasol H, en chauffant si nécessaire, puis l'on ajoute sous agitation le reste de cyclohexanone/Aromasol H. Le concentré émulsionnable ainsi obtenu peut être dilué avec de l'eau et appliqué à la dose de 1 kg de dérivé d'imidazole dans 200 l de liquide à pulvériser par hectare à des cultures de betteraves pour contrôler la croissance des mauvaises herbes suivantes: *Chenopodium album*, *Stellaria media*, *Polygonum convolvulus*, *Polygonum persicaria*, *Sinapis arvensis*, *Matricaria inodora* et *Solanum nigrum*; l'application s'effectue en postémergence sur le feuillage de cesdites mauvaises herbes après émergence de celles-ci et de la culture.

Le 1-(3,4-dichlorobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si on le désire, être remplacé par tout autre composé de formule générale I, par exemple le 1-(3,4-dibromobenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide ou le 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.

Exemple 16:

On prépare un concentré de suspension aqueuse à partir des composés suivants:

1-(4-Trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide	40% p/v
Ethylan BCP (produit de condensation de nonylphénol/oxyde d'éthylène contenant 9 mol d'oxyde d'éthylène/mol de phénol)	5% p/v
Fluide de silicone (DC 200/1000 cPs) (diméthylsilicone/1000 cPo viscosité)	1% p/v
Eau distillée	100% en vol.

On mélange intimement les ingrédients et on les place dans un broyeur à boulets pendant 24 h. Le concentré ainsi obtenu peut être dispersé dans de l'eau et appliqué à la dose de 3 kg de dérivé d'imidazole dans 300 l de liquide à pulvériser par hectare sur des cultures de canne à sucre pour contrôler la croissance des dicotylédones: *Amaranthus* spp., *Physalis* spp., *Portulaca oleracea* et *Ipomea* spp., et des monocotylédones: *Echinochloa crus-galli*, *Digitaria sanguinalis* et *Bracharia plantaginea*; le traitement s'effectue en pré- ou postémergence avant ou après l'émergence de la culture et des mauvaises herbes.

Le 1-(4-trifluorométhylbenzyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide peut, si on le désire, être remplacé par tout autre composé de la formule générale I, par exemple le 1-(4-trifluorométhylphényléthyl)imidazole-N,N'-diméthyl-4,5-dicarboxamide.