



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 886.127

Classif. Internat.: C07D/A01N

Mis en lecture le: 13 -05- 1981

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

Vu le procès-verbal dressé le 13 novembre 1978 à 15 h. 00

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : SANDOZ S.A.,
Lichtstrasse 35, CH-4002 Bâle (Suisse),*

*élisant domicile chez Sandoz S.A., chaussée de Haecht 226
1030 Bruxelles,*

*un brevet d'invention pour : Nouveaux dérivés de l'imidazole, leur
préparation et leur application comme agents fongicides,*

*qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 13 novembre 1979,
n° 93.800 et le 18 juillet 1980, n° 170.982 au nom de
H.K. Spencer dont elle est l'ayant cause.*

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

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

Bruxelles, le 13 mai 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé a l'appui d'une demande
de

BREVET D'INVENTION

formée par
SANDOZ S.A.
pour

Nouveaux dérivés de l'imidazole, leur préparation
et leur application comme fongicides.

agents

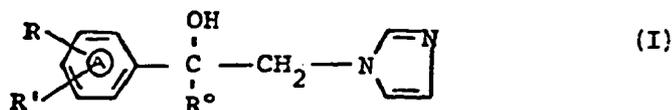
Invention de : Homer Kenneth SPENCER

Revendication des priorités des demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 13 novembre
1979 sous le n° 93,800 et le 18 juillet 1980 sous
le n° 170,982 en faveur de Homer Kenneth SPENCER

Case: 136-6877

La présente invention a pour objet de nouveaux dérivés de l'imidazole et leur préparation. Ces composés peuvent être utilisés comme agents fongicides.

L'invention concerne plus particulièrement les α -aryl-1H-imidazole-1-yl-éthanolis répondant à la formule I

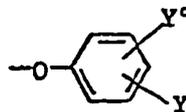
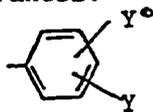


10

dans laquelle

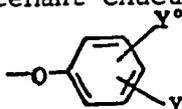
- R° représente un groupe alkyle contenant de 2 à 6 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyl-alkyle dont le reste cycloalkyle contient de 3 à 6 atomes de carbone et le reste alkyle de 1 à 3 atomes de carbone, ces groupes cycloalkyle et cycloalkyl-alkyle étant éventuellement substitués sur le cycle par 1 ou 2 groupes alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone,
- R signifie un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe nitro, et
- R' représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe nitro ou cyano, un groupe trifluorométhyle situé en position 3 du cycle benzénique A, un reste $COOR''$ où R'' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste répondant à l'une des formules suivantes:

35



où Y° et Y représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, ou un groupe alkyle ou alcoxy contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le reste

5



étant situé en position 4 du cycle benzénique A, ou bien R et R' sont fixés sur deux atomes de carbone adjacents du cycle benzénique A et forment ensemble un groupe méthylènedioxy ou éthylènedioxy, l'un au moins des symboles R ou R' devant être différent de l'hydrogène, ou

10

R ou R' devant avoir une signification différente de l'halogène lorsque R° représente un groupe n-butyle, et les sels et les complexes métallifères que forment ces composés.

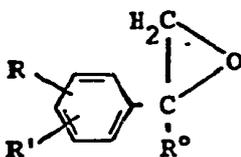
Par halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, on entend le fluor, le chlore et le brome.

Conformément au procédé de l'invention, pour préparer les composés de formule I

20

a) on fait réagir, dans un solvant organique inerte, un composé de formule II

25

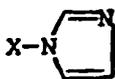


(II)

dans laquelle R° , R et R' ont les significations déjà données,

30

avec un composé de formule III



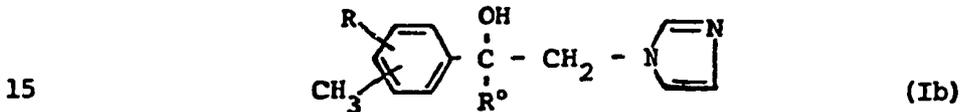
(III)

35

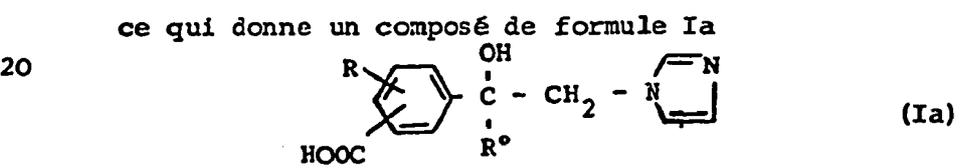
dans laquelle X représente un atome de métal alcalin.

La réaction est effectuée à une température comprise entre 0 et 180°, de préférence entre 40 et 120°, dans un solvant organique inerte habituel, par exemple un amide d'acide carboxylique organique tel que le diméthylformamide. On prépare de préférence le composé de formule III en faisant réagir l'imidazole avec une base forte telle qu'un hydrure de métal alcalin, par exemple l'hydrure de sodium, dans un solvant organique inerte; il est avantageux d'utiliser le même solvant que celui mis en jeu pour le procédé a).

b) On oxyde le groupe méthyle présent dans un composé de formule Ib



dans laquelle R° et R ont les significations déjà données,



dans laquelle R° et R ont les significations déjà données.

25 L'oxydation des composés de formule Ib est effectuée au moyen d'un agent oxydant susceptible d'oxyder un groupe méthyle en un groupe carboxy. Comme agents oxydants appropriés, on peut utiliser le permanganate de potassium, le dioxyde de manganèse etc..., de préférence le permanganate de potassium. On opère avantageusement dans une solution aqueuse, à une température comprise entre 20 et 150°, de préférence entre 60 et 120°.

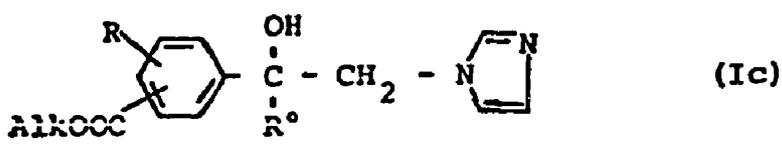
35 Selon les conditions de réaction et d'isolement, les composés de formule Ia peuvent être obtenus à l'état libre ou sous la forme d'un sel, le proton

du groupe carboxy pouvant être substitué par un cation. Les composés de formule Ia à l'état d'acides libres peuvent être transformés en sels; à partir des sels, on peut libérer les acides libres en procédant selon les méthodes habituelles. Les cations préférés des composés de formule Ia sous forme de sels sont ceux habituellement utilisés en agriculture, par exemple les cations sodium, potassium ou ammonium.

c) On estérifie un composé de formule Ia par réaction avec un alcool de formule IV



dans laquelle Alk représente un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou avec l'un de ses dérivés fonctionnels réactifs, ce qui donne un composé de formule Ic



dans laquelle Alk, R et R° ont les significations déjà données.

La réaction d'estérification peut être effectuée selon les méthodes d'estérification habituellement utilisées pour les composés contenant un groupe hydroxy réactif. On opère avantageusement à une température comprise entre 30° et 80°, de préférence sous des conditions anhydres et en présence d'un acide tel que l'acide chlorhydrique. Comme solvants appropriés pour cette réaction, on peut utiliser un solvant organique inerte ou un excès de l'alcool de formule IV.

Les dérivés fonctionnels réactifs appropriés de l'alcool de formule IV sont les diazoalcanes correspondants, par exemple un diazoalcane contenant de 1 à 3 atomes de carbone, ou un halogénure d'alkyle, en particulier un chlorure, un bromure ou un iodure. La réaction avec un diazoalcane est avantageusement effectuée sous des

conditions anhydres dans un solvant organique inerte. On opère avantageusement à une température comprise entre -20° et +40°, plus généralement entre -5° et +20°. Pour la réaction avec un halogénure d'alkyle, on met en jeu de préférence les composés de formule Ia sous la forme d'un sel, par exemple un sel de métal alcalin ou un sel d'argent. Cette réaction est avantageusement effectuée dans un solvant organique inerte à une température comprise entre 0 et 100°, plus généralement entre 40 et 90°.

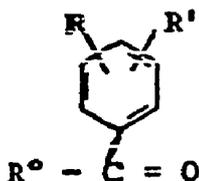
Les composés de formule I ainsi obtenus peuvent ensuite être isolés et purifiés selon les méthodes habituelles.

Les composés de formule I dans laquelle R' est différent d'un groupe COOH peuvent être transformés et utilisés sous forme de sels d'addition d'acides. Les composés de formule I étant des dérivés de l'éthanol, ces composés peuvent exister aussi bien sous forme libre que sous forme d'éthanolate par exemple d'éthanolate de sodium, ou de complexe métallifère, par exemple de complexe avec les métaux des groupes Ib, IIa, IIb, VIb, VIIb et VIII du tableau périodique tels que le cuivre ou le zinc, les anions pouvant être un chlorure, sulfate, nitrate, carbonate, acétate, citrate, diméthyl-dithiocarbamate etc...

Les sels préférés des composés de formule I sont ceux acceptables en agriculture. Les sels d'addition d'acides, les éthanolates et les complexes métallifères peuvent être préparés à partir des composés à l'état libre selon des méthodes connues; à partir de ces sels (sels d'addition d'acides ou éthanolates) ou de ces complexes métallifères, on peut libérer les composés de formule I en procédant de manière habituelle.

Pour préparer les composés de formule II, utilisés comme produits de départ, on fait réagir dans un solvant organique inerte un composé de formule V

5

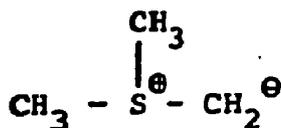


(V)

5

dans laquelle R°, R et R' ont les significations déjà données, avec le produit de réaction entre une base forte et l'iodure de triméthylsulfonium, ledit produit de réaction pouvant être représenté par la

10 formule VI



(VI)

15 On peut opérer selon les méthodes connues utilisées pour la préparation de dérivés époxy à partir de cétones.

20 Parmi les composés de formule V, un grand nombre est connu; ceux qui ne sont pas connus peuvent être préparés à partir de produits connus, selon des méthodes analogues à celles utilisés pour la préparation de produits connus. Beaucoup de composés de formule II sont également connus.

25 Les composés de formule I peuvent être utilisés comme agents fongicides. Ils exercent un effet fongicide sur les champignons phytopathogènes, en particulier les mildious poudreux et les rouilles provoquées par des champignons, comme il ressort des essais standard in vivo et in vitro décrits ci-après.

30 L'invention comprend également un procédé pour combattre les champignons phytopathogènes dans les plantes, les semences ou le sol, procédé selon lequel on applique sur les plantes, les semences ou le sol une quantité fongicide efficace d'un composé de formule I tel que défini ci-dessus.

35 La quantité de composés de formule I à appliquer dépend de différents facteurs, comme par exemple le composé utilisé, le fait si le traitement doit être

formulations prête à l'emploi contiennent généralement entre environ 0,01 et 10% en poids d'un composé de formule I comme substance active. Les compositions fongicides concentrées contiennent comme substance active généralement entre environ .2 et 80%, de préférence entre environ 5 et 70% en poids d'un composé de formule I. Les concentrés émulsifiables comprennent généralement entre environ 10 et 70%, de préférence entre environ 20 et 60% en poids de substance active. Les compositions solides, sous forme de particules, sont particulièrement préférées.

Les compositions destinées à la pulvérisation contiennent de préférence un agent tensio-actif tel qu'un éther polyglycolique liquide, un alkylsulfate gras ou un lignine sulfonate.

En plus des véhiculeurs habituels et des agents tensio-actifs, les compositions de l'invention peuvent encore contenir d'autres additifs, par exemple des agents de stabilisation, des agents de désactivation (pour les compositions solides à base de véhiculeurs à surface active), des agents pour améliorer l'adhérence sur les plantes, des inhibiteurs de corrosion, des agents anti-mousse et des colorants.

Outre les composés de formule I, les compositions de l'invention peuvent contenir d'autres substances actives, par exemple des agents fongicides, bactéricides ou insecticides. De telles formulations font également partie de l'invention.

Les exemples de formulation suivants n'ont bien entendu aucun caractère limitatif.

a) Poudre mouillable

On broie 50 parties d'un composé de formule I, par exemple l' α -tert.-butyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol avec 2 parties de laurylsulfate de sodium, 3 parties de lignine sulfonate de sodium et 45 parties de kaolinite finement

divisée, jusqu'à ce qu'on ait atteint une granularité moyenne inférieure à 5 microns. Avant l'emploi, on dilue avec de l'eau la poudre mouillable ainsi obtenue, de manière à obtenir une concentration en substance active comprise entre 0,01% et 5%. La liqueur résultante peut être appliquée aussi bien par pulvérisation sur les feuilles que par arrosage des racines.

b) Granulés

Dans un mélangeur à tambour, on pulvérise sur 94,5 parties de sable de silice 0,5 partie d'un liant (agent tensio-actif non ionique) et on mélange le tout soigneusement. Après addition de 5 parties en poids d'un composé de formule I, par exemple l' α -tert.-butyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol en poudre, on continue de mélanger soigneusement le tout jusqu'à ce qu'on obtienne un granulé dont la dimension des grains est comprise entre 0,3 et 0,7 mm. Ce granulé peut être incorporé dans le sol à proximité des plantes à traiter.

c) Concentré émulsifiable

On mélange 25 parties en poids d'un composé de formule I, par exemple l' α -tert.-butyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol, 30 parties en poids de l'éther octaglycolique de l'iso-octylphénol et 45 parties en poids d'un distillat du pétrole ayant un point d'ébullition compris entre 210-280° ($D_{20}=0,92$). Avant l'emploi, on dilue le concentré avec de l'eau jusqu'à la concentration voulue.

d) Poudre pour le traitement des semences

On mélange 45 parties en poids d'un composé de formule I, par exemple l' α -tert.-butyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol, avec 1,5 partie du produit d'addition de l'oxyde d'éthylène sur l'éther décaglycolique du dipentyl-phénol, 2 parties d'huile légère, 51 parties de talc finement divisé et 0,5 partie d'un colorant à la rhodamine

B. On broie ce mélange dans un broyeur Contraplex opérant à 10.000 tours/minute jusqu'à ce que l'on ait atteint une granularité moyenne inférieure à 20 microns.

La poudre ainsi obtenue présente une bonne adhérence et peut être appliquée sur les semences, par exemple en mélangeant la poudre et les semences pendant 2 à 5 minutes dans un tambour tournant à faible vitesse.

Les composés de formule I sont particulièrement indiqués pour combattre les champignons suivants :

- 10 A) les Basidiomycètes comprenant
 - A.1) les champignons de l'ordre des Uredinales tels que ceux du genre *Uromyces* dans des plantes comme le haricot, par exemple *Uromyces appendiculatus*, et dans les plantes ornementales, par exemple *Uromyces dianthi*, ceux du genre *Hemileia* dans des plantes telles que le caféier, par exemple *Hemileia vastatrix*, ceux du genre *Puccinia* dans des plantes telles que les céréales (par exemple le blé, l'avoine, l'orge) par exemple *Puccinia graminis*, *Puccinia recondita* et *Puccinia striiformis*, ou dans les plantes ornementales, par exemple *Puccinia pelargonizionalis* et *Puccinia antirrhini*, ceux du genre *Phakopsora* dans des plantes telles que le soja, par exemple *Phakopsora pachyrhizi*, ceux du genre *Melampsora* dans des plantes telles que le lin, par exemple *Melampsora lini*, et ceux du genre *Tranzschelia*, par exemple *Tranzschelia pruni* dans les prunes;
 - A.2) ceux de l'ordre de Ustilaginales tels que ceux du genre *Ustilago* dans des plantes comme l'orge, le blé, le maïs et la canne à sucre, par exemple *U. maydis* dans le maïs et *U. nuda* dans l'orge, et
 - A.3) ceux du genre *Stereum* dans les arbres fruitiers (fruits à pépins et à noyaux), par exemple *Stereum purpureum* dans les pommiers et les pruniers,

- B) les Ascomycètes comprenant
 - B.1) ceux de l'ordre des Erysiphales tels que ceux du genre Erysiphe dans des plantes comme le concombre, l'orge, le blé et la betterave à sucre, par exemple Erysiphe graminis f.sp. tritici dans le blé et Erysiphe cichoraceareum dans les concombres; ceux du genre Spohaeroteca dans les concombres et les roses, par exemple Spohaeroteca pannosa dans les roses; ceux du genre Podospaera dans les pommes, les poires et les prunes, par exemple Podospaera leucotricha dans les pommes; ceux du genre Uncinula dans des plantes telles que le raisin, par exemple Uncinula necator dans les vignes; ceux du "genre" Oidium pour une large variété de plantes; et ceux du genre Leveillula dans des plantes telles que le coton et autres malvacées, par exemple Leveillula taurica sur le coton ;
 - C) les Oomycètes comprenant
 - C.1) ceux du genre Phytophthora spp., par exemple Ph.cactorum, Ph.parasitica et Ph.cinamomi sur les plantes sensibles; et
 - C.2) ceux du genre Aphanomyces dans des plantes telles que les pois et la betterave à sucre, par exemple Aphanomyces euteiches dans la betterave sucrière, et
 - D) les Deutéromycètes comprenant
 - D.1) ceux du genre Helminthosporium dans des plantes telles que l'orge et le maïs, par exemple Helm.Sativum;
 - D.2) ceux du genre Septoria dans des plantes telles que le blé, la tomate et le céleri, par exemple Sept. tritici dans le blé;
 - D.3) ceux du genre Rhizoctonia dans des plantes telles que le coton et les pommes de terre, par exemple Rhiz.solani dans le coton;

- D.4) ceux du genre *Fusarium* spp, par exemple *F.oxysporum* f.sp. *lycopersici* dans la tomate, *F.oxysporum* f.sp. *vasinfectum* dans le coton, *F.oxysporum* f.sp. *cubense* dans la banane, *F.solani* dans les légumes, *F.culmorum* dans les céréales et *F.graminearum* dans les céréales;
- D.5) ceux du genre *Thielaviopsis* dans des plantes telles que le coton, le tabac etc., par exemple *Thielaviopsis basicola* dans le coton;
- 10 D.6) ceux du genre *Phoma* dans des plantes telles que la betterave à sucre, le colza etc., par exemple *Phoma betae* dans la betterave à sucre;
- D.7) ceux du genre *Piricularia* spp., par exemple *P.oryzae* dans le riz; et
- 15 D.8) ceux du genre *Colletotrichum* spp., par exemple *C.lindemuthianum* dans les haricots.

L'activité fongicide des composés de formule I a été mise en évidence par des méthodes connues, comme décrit ci-dessous:

- 20 Essai A : Essai in vivo sur la rouille du haricot (*Uromyces appendiculatus*).

On cultive pendant 9 jours des haricots grimpants (*Phaseolus vulgaris*) dans des pots en plastique de 6 cm de diamètre contenant un mélange de tourbe et de sable.

25 On pulvérise ensuite les plants avec une liqueur aqueuse contenant de 0,0008 à 0,05% (par exemple 0,0008%, 0,003%, 0,012% et 0,05%) de substance à essayer. Le traitement est effectué par pulvérisation des feuilles jusqu'au point d'égouttage ou par arrosage du

30 sol (28 ml de liquide de pulvérisation par pot). Après séchage, on inocule les plants par pulvérisation d'une suspension de spores d'*Uromyces appendiculatus* (500.000 à 700.000 spores/ml) et on laisse incubé pendant 7 jours à 21° dans une chambre d'incubation

35 sous une humidité relative de 100%. On détermine l'efficacité de la substance à essayer en comparant

- le nombre de pustules par feuille des plants traités et des plants témoins, (inoculés de la même manière mais non traités). Les composés de formule I, en particulier les composés des exemples ci-après, par
- 5 exemple les composés des exemples 1, 2A, 2Z-2 et 2Z-11, utilisés sous la forme d'une poudre mouillable telle que décrite ci-dessus, ont une action fongicide significative dans cet essai, aussi bien par contact que par action systémique sur les racines.
- 10 Lorsqu'on répète le même essai en infestant les cultures indiquées ci-après avec les champignons suivants, on obtient des résultats similaires.
- caféier : rouille de la feuille du caféier
(*Hemileia vastatrix*)
- 15 blé : rouille noire de la tige du blé
(*Puccinia graminis*)
- blé : rouille brune de la feuille
(*Puccinia recondita*)
- blé : rouille jaune (*Puccinia striiformis*)
- 20 lin : rouille du lin (*Melampsora Lini*)
- pélargonium: rouille du pélargonium (*Puccinia pelargonii-zonalis*)
- gueules-
de loup : rouille de l'antirrhinum (*Puccinia antirrhini*).
- 25 Essai B : Essai in vivo sur le mildiou poudreux du concombre (*Erysiphe cichoracearum*)
On cultive pendant 7 jours des concombres (*Cucumis sativus*) dans des pots en plastique de 6 cm de diamètre contenant un mélange de tourbe et de sable. On pulvérise ensuite sur
- 30 les plants une liqueur contenant de 0,0003 à 0,05% (par exemple 0,0008%, 0,003%, 0,012% et 0,05%) de substance à essayer. Le traitement est effectué par pulvérisation des feuilles jusqu'au point d'égouttage ou par arrosage du sol (28 ml de liquide de pulvérisation par pot). Après
- 35 séchage, on inocule les plants par pulvérisation de conidies fraîchement isolées et on laisse incuber

pendant 7 jours à 25-30° dans une chambre d'incubation sous une humidité relative de 60 à 80%. On détermine l'efficacité de la substance à essayer en comparant le degré d'infestation par *Erysiphe cichoracearum* observé chez les plants traités avec celui observé sur des plants non traités mais inoculés de la même manière. Les composés de formule I, en particulier les composés des exemples ci-après, par exemple les composés des exemples 1, 2A, 2C, 2D, 2G, 2J, 2Q, 2T, 2Z-1, 2Z-5, 2Z-6, 2Z-7, 2Z-9, 2Z-11 et 2Z-12, utilisés sous forme d'une poudre mouillable, présentent une activité fongicide significative, aussi bien par contact que par action systémique sur les racines.

Lorsqu'on répète le même essai en infestant les cultures indiquées ci-après, avec les champignons suivants, on obtient des résultats similaires :

blé : mildiou poudreux du blé (*Erys. gram. f. sp. tritici*)
 orge : mildiou poudreux de l'orge (*Erys. gram. f. sp. hordei*)
 pommier : mildiou poudreux du pommier (*Podos. leucotricha*)
 vigne : mildiou poudreux de la vigne (*Uncinula necator*)

On répète l'essai B en appliquant le composé préféré de l'exemple 1 par pulvérisation des feuilles et traitement du sol, mais à une concentration plus faible, à savoir 0,0002% et 0,00005%. Avec ce traitement, on obtient une inhibition respectivement de 100% et de 80% du mildiou poudreux du concombre, lors de l'application par pulvérisation, et une inhibition respectivement, de 55% et de 10% lors de l'application par traitement du sol, ce qui témoigne de la remarquable activité fongicide de ce composé.

Essai C : Essai in vitro contre le charbon du blé (*Ustilago maydis*)

On incorpore différentes concentrations de substance à essayer dans des plaques d'agar maltose de manière à obtenir des concentrations de 0,8 à 200 ppm de substance à essayer (par exemple 0,8, 3,2, 12,5, 50 et 200 ppm). On inocule ensuite ces plaques en y pulvérisant une suspension de spores de *U. maydis* ou en plaçant au milieu de la plaque un morceau d'agar contenant *U. maydis*. On incube ces plaques pendant 2 à 5 jours à la température ambiante. On détermine l'efficacité de la substance active en comparant le développement du champignon observé sur les plaques traitées et sur des plaques non traitées inoculées de la même manière. Dans cet essai, les composés de l'exemple 1, 2C et 2Z-8 ci-après, font preuve d'un bon effet fongicide à la concentration la plus élevée. Le composé de l'exemple 1 exerce également un bon effet fongicide aux concentrations inférieures et supérieures lors d'un essai analogue effectué avec *Fusarium oxysporum* f.sp.

Dans d'autres essais effectués de manière analogue à l'essai C, le composé de l'exemple 1 inhibe les champignons suivants à 100%, sauf indication contraire, lorsqu'il est appliqué à une concentration de 13, 50 et 200 ppm à raison d'au moins une dose :

Phytophthora cactorum (inhibition maximale de 85%);
Phytophthora cinamomi (inhibition maximale de 65%);
Aphanomyces euteiches; *Stereum purpureum*; *Thielaviopsis basicola* (inhibition maximale de 80%); *Piricularia oryzae* (inhibition maximale de 70%) et *Colletotrichum lindemuthianum* (inhibition maximale de 65%).

Les champignons des genres mentionnés ci-dessus causent des ravages considérables dans les cultures; leur prévention et leur destruction sont difficiles. En plus de leur aptitude à combattre de tels champignons, les composés de formule I ne sont pas phytotoxiques aux doses efficaces utilisées pour traiter les

plantes atteintes par de tels champignons; ces composés sont particulièrement intéressants car ils exercent également sur les champignons une action systémique comme déterminé, par exemple dans la lutte contre

5 *Uromyces appendiculatus* sur les haricots.

D'autres essais, effectués selon les méthodes A et B avec le composé de l'exemple 1 appliqué par pulvérisation à une dose de 32, 124 et 500 ppm ont mis en évidence une inhibition respectivement de 60, 80 et

10 90% de *Helminthosporium* sur l'orge sans phytotoxicité.

Essai D : Essai in vivo contre *Rhizoctonia solani*

On cultive *Rhizoctonia solani* pendant 14 jours à 25° dans un mélange stérile de zonolite et de farine de maïs (dans un rapport pondéral de 10:1) auquel

15 on a ajouté de l'eau dans un rapport pondéral d'environ 1:1. On incorpore ensuite le champignon dans un mélange semi-stérile de tourbe et de sable que l'on traite avec une suspension contenant la substance à essayer

de manière à obtenir une concentration de 10 à 160 ppm

20 (par exemple 10, 40 et 160 ppm), de substance par volume de terre.

On remplit des pots de 5 cm de diamètre avec cette terre dans laquelle on place des plants de coton (stade cotylédoné). On incube ces pots pendant

25 14 jours à 24° dans une chambre d'incubation sous une humidité relative de 60 à 70%. On détermine l'efficacité de la substance à essayer en comparant l'attaque du champignon sur les racines et l'hypocotyle des plants

traités et celle sur des plants non traités, mais

30 inoculés de la même manière. Dans cet essai D, les composés de formule I font preuve d'un bon effet fongicide. Le composé de l'exemple 1 ci-après,

utilisé sous forme de poudre mouillable telle que décrite ci-dessus, exerce par exemple une action fon-

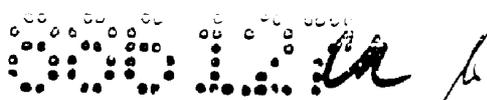
35 gicide de 100%, sans effet phytotoxique lorsqu'il est appliqué à la dose la plus faible.

En procédant comme décrit à l'essai D, on a déterminé l'effet fongicide des composés de formule I contre *Phoma betae* dans les betteraves à sucre; on obtient une inhibition de 100% de *Phoma betae* avec une phytotoxicité de 20% à la dose inférieure.

Il ressort de ce qui précède, qu'en plus de leur action fongicide sur les rouilles et les mildious poudreux, les composés de la présente invention sont également intéressants pour la lutte contre les champignons importants du sol et des semences comme par exemple *Helminthosporium*, *Phoma*, *Rhizoctonia* et *Thielaviopsis*.

L'activité fongicide du composé de l'exemple 1 est également illustrée par les propriétés suivantes :

- 1) une persistance de l'activité entraînant une inhibition à 70% de *Uromyces* app. sur les haricots grimpants lorsque le composé est appliqué par pulvérisation 8 jours avant l'inoculation, à une concentration de 0,012%;
- 2) une bonne stabilité des suspensions aqueuses de pulvérisation comme il ressort de l'inhibition à 100% d'*Uromyces* app. sur des haricots grimpants, obtenue après application d'une suspension préparée 3 jours auparavant (à une concentration de 0,012%);
- 3) Une pénétration rapide et durable de la substance active dans les feuilles des plantes à protéger, comme il ressort de l'inhibition à 80% obtenue par application d'une concentration de 0,012% après avoir lavé des feuilles de vigne pendant 15 minutes postérieurement à l'application de la substance active suivie d'une infestation par *Uncinula*;
- 4) une inhibition de 65% obtenue dans le cas suivant: deux heures après l'application de la substance active, simulation d'une averse tombant pendant 15 minutes sur des feuilles de caféiers à raison de 50 mm/h, séchage, simulation d'une deuxième pluie du même type sur ces



feuilles pendant 15 minutes, infestation de ces
caféiers par *Hemileia vastatrix*, et

5) une inhibition de 60% obtenue dans le cas suivant:

2 heures après l'application de la substance active,
5 simulation d'une averse tombant sur des feuilles de
haricots grimpants pendant 10 minutes à raison de
50 mm/h, puis l'infestation des plants de haricots par
Uromyces app.. Lorsqu'on applique le composé de
l'exemple 1 à une concentration de 0,012% sur des
10 plants de haricots infestés par *Uromyces* app., on ob-
serve une activité fongicide de 100% dans le cas où
l'application est effectuée 1 jour après l'infestation
et une inhibition de 60% dans le cas où l'application
est effectuée 2 jours après l'infestation.

15 D'autres composés de formule I, en particulier
les composés de l'exemple 2 ci-dessous font également
preuve d'une action fongicide très bonne à remarquable
lorsqu'ils sont soumis aux différents essais décrits ci-
dessus.

20 Les composés préférés de formule I sont ceux
ayant l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes,
de préférence toutes ces caractéristiques:

- a) R° signifie un groupe alkyle ramifié contenant de 3
à 6 atomes de carbone, en particulier un groupe
25 cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone ou
un groupe cycloalkylméthyle dont le reste cycloalkyle
contient de 3 à 6 atomes de carbone;
- b) R signifie un atome d'hydrogène, un atome d'halogène
ayant un nombre atomique de 9 à 35, ou un groupe
30 alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone;
- c) R' signifie un atome d'hydrogène, un atome d'halogène
ayant un nombre atomique de 9 à 35, ou un groupe alkyle,
alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes
de carbone,
- 35 d) R' représente l'un des restes de formule



5

situés en position para du cycle benzénique A.

Les composés particulièrement préférés de formule I sont ceux ayant l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, de préférence toutes ces caractéristiques:

- 10 a) R° représente un groupe alkyle ramifié contenant 4 ou 5 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone;
- b) R représente un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, et
- 15 c) R' signifie un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique compris entre 9 et 35, ou un groupe méthyle, éthyle, méthoxy ou éthoxy,
- d) ou bien R représente un atome d'hydrogène et R' signifie un reste répondant à l'une des formules
- 20



25

situés en position para du cycle benzénique A, Y° et Y signifiant chacun de préférence un atome d'hydrogène.

En général, R° représente de préférence un groupe propyle ou butyle ramifiés, par exemple un groupe n-propyle, isopropyle, sec.-butyle, isobutyle ou tert.-butyle, ou un groupe cyclopropyle ou cyclopentyle, R° signifie de préférence un groupe tert.-butyle.

D'une manière générale, il est préférable qu'au moins l'un des substituants R ou R' ait une signification autre que l'hydrogène et signifie en particulier un groupe

35

alkyle, par exemple un groupe méthyle situé en position para du cycle benzénique A, l'autre symbole signifiant un atome d'hydrogène ou d'halogène.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Les températures sont toutes indiquées en degrés Celsius.

Exemple 1

α -tert.-butyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol

On lave à trois reprises 0,82 g d'une suspension à 61,4% d'hydrure de sodium avec de l'éther de pétrole puis, tout en agitant, on y ajoute 10 ml de diméthylformamide. A la suspension ainsi obtenue, on ajoute lentement, sous agitation, 1,43 g d'imidazole dans 10 ml de diméthylformamide; il y a formation de bulles et la réaction est exothermique. Après 30 minutes de chauffage à 40° sous agitation, le dégagement de bulles cesse; on ajoute ensuite 4 g de 2-tert.-butyl-2-(4-méthylphényl)-oxirane, et on chauffe le tout à 70° pendant une heure et demie. Après avoir versé le mélange réactionnel sur de l'eau, on extrait avec de l'acétate d'éthyle, on lave la phase organique avec de l'eau, on la sèche et on l'évapore, ce qui donne une huile que l'on refroidit à la température ambiante. On recristallise dans un mélange à 10:90 d'hexane et de tétrachlorure de carbone le produit solide obtenu, ce qui donne le composé du titre fondant à 135-137°.

Exemple 2

En procédant comme décrit à l'exemple 1, on prépare les composés de formule I suivants:

- 30 A) 1' α -n-butyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 136-138°;
- B) 1' α -tert.-butyl- α -(p-chlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- C) 1' α -tert.-butyl- α -(2,4-dichlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 141-142°;
- 35 D) 1' α -tert.-butyl- α -phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il

- fond à 124-125°;
- E) 1'α-n-propyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 156-157°;
- F) 1'α-tert.-butyl-α-(p-fluorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 5 G) 1'α-tert.-butyl-α-(p-méthoxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 153-155°;
- H) 1'α-tert.-butyl-α-(m-nitrophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 10 I) 1'α-tert.-butyl-α-(m-trifluorométhylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- J) 1'α-tert.-butyl-α-(m-cyanophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 156-157°;
- K) 1'α-tert.-butyl-α-(3,4-méthylènedioxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 15 L) 1'α-tert.-butyl-α-(p-biphénylyl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 174-175°;
- M) 1'α-tert.-butyl-α-(p-phénoxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 20 N) 1'α-isopropyl-α-(p-chlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- O) 1'α-tert.-butyl-α-(3,4-dichlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- P) 1'α-isobutyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 25 Q) 1'α-n-propyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 119-120°;
- R) 1'α-éthyl-α-(p-chlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 167-168°;
- 30 S) 1'α-néopentyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 169-170°;
- T) 1'α-cyclopropyl-α-(p-chlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 132-134°;
- U) 1'α-n-pentyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 146-147°;
- 35 V) 1'α-cyclopropyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-



- éthanol;
- W) 1'α-cyclopentyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- X) 1'α-tert.-butyl-α-(p-méthylthiophényl)-1H-imidazole-
5 1-yl-éthanol;
- Y) 1'α-sec.-butyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- Z) 1'α-isobutyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 10 Z-1) 1'α-tert.-butyl-α-(m-bromo-p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 139-142°;
- Z-2) 1'α-tert.-butyl-α-(m-fluoro-p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 150-152°;
- Z-3) 1'α-tert.-butyl-α-(m-chloro-p-méthylphényl)-1H-
15 imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 152-156°;
- Z-4) 1'α-tert.-butyl-α-(m-chloro-3,5-méthoxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- Z-5) 1'α-n-butyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 138-139°;
- 20 Z-6) 1'α-cyclopentyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 144-145°;
- Z-7) 1'α-isopentyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 169-170°;
- Z-8) 1'α-n-butyl-α-(2,4-dichlorophényl)-1H-imidazole-1-
25 yl-éthanol;
- Z-9) 1'α-tert.-butyl-α-(3,5-dichlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 159-161°;
- Z-10) 1'α-tert.-butyl-α-(3,4-diméthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 145-146°;
- 30 Z-11) 1'α-tert.-butyl-α-(p-éthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 115-118°;
- Z-12) 1'α-tert.-butyl-α-(m-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 90-92°;
- Z-13) 1'α-tert.-butyl-α-(p-tert.-butylphényl)-1H-imidazole-
35 1-yl-éthanol; il fond à 155-157°;
- Z-14) 1'α-tert.-butyl-α-(p-méthoxyphényl)-1H-imidazole-1-

yl-éthanol; il fond à 153-155°;

Z-15) 1'α-tert.-butyl-α-(m-méthoxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 114-115°;

Z-16) 1'α-tert.-butyl-α-(p-cyanophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 143-145°;

Z-17) 1'α-isopentyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 104-105°; et

Z-18) 1'α-(1-méthylbutyl)-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; il fond à 119-122°.

10

Exemple 3

2-(tert.-butyl)-2-(4-méthylphényl)-oxiranne

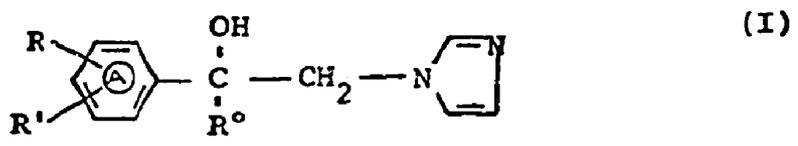
On lave à 3 reprises 2,2 g d'une suspension à 61,4% d'hydrure de sodium avec de l'éther de pétrole, on y ajoute 70 ml de diméthylsulfoxyde et on chauffe le tout à 70° sous agitation; la réaction étant exothermique, on laisse monter la température à 85° puis on chauffe le mélange à 75° pendant 40 minutes. Après avoir refroidi le mélange à 0° dans un bain de glace et de sel, on y ajoute goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, une solution de 7,0 g d'iodure de triméthylsulfonium dans 50 ml de diméthylsulfoxyde et 20 ml de tétrahydrofurane, tout en maintenant la température en-dessous de 18°. A ce mélange on ajoute, sous atmosphère d'azote et sous agitation, une solution de 3,0 g de tert.-butyl-p-méthylphénylcétone dans 30 ml de tétrahydrofurane, tout en maintenant la température en-dessous de 10°. On agite ensuite le mélange pendant 30 minutes à 0°, puis pendant 2 heures à la température ambiante. Après avoir versé le mélange réactionnel sur 400 ml d'eau, on l'extrait avec du chlorure de méthylène, on lave la phase organique avec de l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium, on la sèche et on l'évapore, ce qui donne le composé du titre sous forme d'une huile jaune.

005147

REVENDICATIONS

1.- Nouveaux dérivés de l'imidazole, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule I

5



dans laquelle

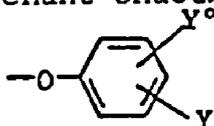
- 10 R° représente un groupe alkyle contenant de 2 à 6 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyl-alkyle dont le reste cycloalkyle contient de 3 à 6 atomes de carbone et le reste alkyle de 1 à 3 atomes de carbone,
- 15 ces groupes cycloalkyle et cycloalkyl-alkyle étant éventuellement substitués sur le cycle par 1 ou 2 groupes alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone,
- R signifie un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, un groupe
- 20 alkyle, alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe nitro, et
- R' représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes
- 25 de carbone, un groupe nitro ou cyano, un groupe trifluorométhyle situé en position 3 du cycle benzénique A, un reste COOR'' où R'' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste répondant à l'une des
- 30 formules suivantes:



35

où Y° et Y représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, ou un groupe alkyle ou alcoxy contenant chacun de 1 à 4 atomes de

5



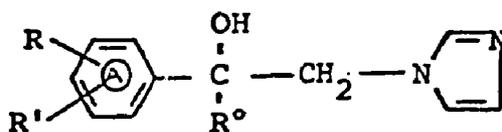
étant situé en position 4 du cycle benzénique A,

ou bien R et R' sont fixés sur deux atomes de carbone adjacents du cycle benzénique A et forment ensemble un groupe méthylènedioxy ou éthylènedioxy, l'un au moins des symboles R ou R' devant être différent de l'hydrogène, ou

R ou R' devant avoir une signification différente de l'halogène lorsque R° représente un groupe n-butyle, et les sels et les complexes métallifères que forment ces composés.

2.- Nouveaux dérivés de l'imidazole, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule I

20



(I)

25 dans laquelle

R° représente un groupe alkyle ramifié contenant de 3 à 6 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyl-méthyle dont le reste cycloalkyle contient de 3 à 6 atomes de carbone,

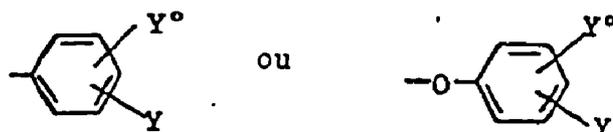
30

R signifie un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et

R' représente un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome, un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un

35

reste de formule



5

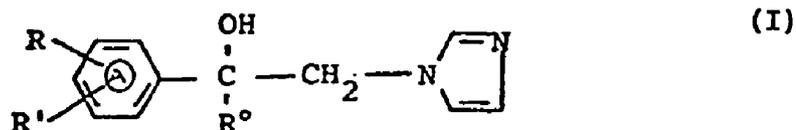
situés en position para du cycle benzénique A,
formules dans lesquelles Y et Y° représentent chacun,
indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène,
de fluor, de chlore ou de brome ou un groupe alkyle
ou alcoxy contenant chacun de 1 à 4 atomes de
carbone,

10

et les sels et les complexes métallifères que forment
ces composés.

3.- Nouveaux dérivés de l'imidazole, caracté-
risés en ce qu'ils répondent à la formule I

15



(I)

20

dans laquelle

R° représente un groupe alkyle ramifié contenant 4 ou 5
atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle contenant
de 3 à 6 atomes de carbone,

25 R signifie un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore,
et

R' représente un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore
ou de brome ou un groupe méthyle, éthyle, méthoxy ou
éthoxy,

30 ou bien R signifie un atome d'hydrogène et R' repré-
sente un reste de formule



35

situés en position para du cycle benzénique A, formules dans lesquelles Y et Y° représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome ou un groupe alkyle ou alcoxy contenant chacun de 1 à 4 atomes de

5 carbone, et les sels et les complexes métallifères que forment ces composés.

4.- L' α -tert.-butyl- α -(p-méthylphényl)-1H-
10 imidazole-1-yl-éthanol, et les sels et les complexes métallifères que forme ce composé.

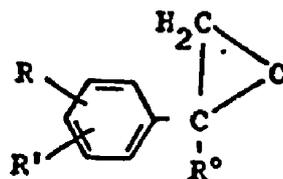
5.- Nouveaux dérivés de l'imidazole, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi

- 15 A) l' α -n-butyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- B) l' α -tert.-butyl- α -(p-chlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- C) l' α -tert.-butyl- α -(2,4-dichlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 20 D) l' α -tert.-butyl- α -phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- E) l' α -n-propyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- F) l' α -tert.-butyl- α -(p-fluorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 25 G) l' α -tert.-butyl- α -(p-méthoxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- H) l' α -tert.-butyl- α -(m-nitrophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- I) l' α -tert.-butyl- α -(m-trifluorométhylphényl)-1H-
30 imidazole-1-yl-éthanol;
- J) l' α -tert.-butyl- α -(m-cyanophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- K) l' α -tert.-butyl- α -(3,4-méthylènedioxyphényl)-1H-
imidazole-1-yl-éthanol;
- 35 L) l' α -tert.-butyl- α -(p-biphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;

- M) 1'α-tert.-butyl-α-(p-phénoxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-
éthanol; .
- N) 1'α-isopropyl-α-(p-chlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-
éthanol;
- 5 O) 1'α-tert.-butyl-α-(3,4-dichlorophényl)-1H-imidazole-1-
yl-éthanol;
- P) 1'α-isobutyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-
éthanol;
- Q) 1'α-n-propyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 10 R) 1'α-éthyl-α-(p-chlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- S) 1'α-néopentyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- T) 1'α-cyclopropyl-α-(p-chlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-
éthanol;
- U) 1'α-n-pentyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
- 15 V) 1'α-cyclopropyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-
éthanol;
- W) 1'α-cyclopentyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-
éthanol;
- X) 1'α-tert.-butyl-α-(p-méthylthiophényl)-1H-imidazole-
1-yl-éthanol;
- 20 Y) 1'α-sec.-butyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-
éthanol;
- Z) 1'α-isobutyl-α-(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-
éthanol;
- 25 Z-1) 1'α-tert.-butyl-α-(m-bromo-p-méthylphényl)-1H-imida-
zole-1-yl-éthanol;
- Z-2) 1'α-tert.-butyl-α-(m-fluoro-p-méthylphényl)-1H-
imidazole-1-yl-éthanol;
- Z-3) 1'α-tert.-butyl-α-(m-chloro-p-méthylphényl)-1H-
imidazole-1-yl-éthanol;
- 30 Z-4) 1'α-tert.-butyl-α-(m-chloro-3,5-méthoxyphényl)-1H-
imidazole-1-yl-éthanol;
- Z-5) 1'α-n-butyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-
éthanol;
- 35 Z-6) 1'α-cyclopentyl-α-phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol;

- Z-7) 1' α -isopentyl- α -phényl-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 Z-8) 1' α -n-butyl- α -(2,4-dichlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 Z-9) 1' α -tert.-butyl- α -(3,5-dichlorophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 5 Z-10) 1' α -tert.-butyl- α -(3,4-diméthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 Z-11) 1' α -tert.-butyl- α -(p-éthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 10 Z-12) 1' α -tert.-butyl- α -(m-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 Z-13) 1' α -tert.-butyl- α -(p-tert.-butylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 Z-14) 1' α -tert.-butyl- α -(p-méthoxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 15 Z-15) 1' α -tert.-butyl- α -(m-méthoxyphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 Z-16) 1' α -tert.-butyl- α -(p-cyanophényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol;
 20 Z-17) 1' α -isopentyl- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol; et
 Z-18) 1' α -(1-méthylbutyl)- α -(p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol,
 et les sels et les complexes métallifères que forment ces composés.

25 6.- Un procédé de préparation des dérivés de l'imidazole de formule I tels que spécifiés à la revendication 1, et de leurs sels et complexes métallifères, caractérisé en ce qu'on fait réagir, dans un solvant
 30 organique inerte, un composé de formule II



(II)

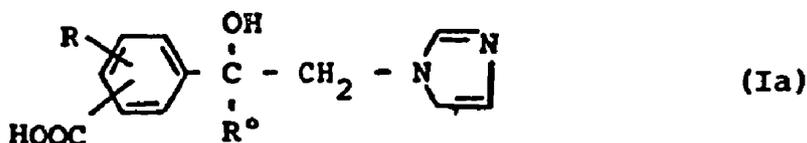
dans laquelle R°, R et R' ont les significations données à la revendication 1, avec un composé de formule III

5



dans laquelle X représente un atome de métal alcalin, et, le cas échéant, on transforme les composés de formule I ainsi obtenus, en leurs sels ou en leurs complexes métallifères.

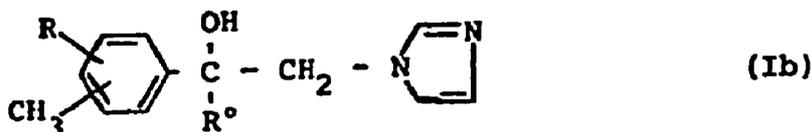
10 7.- Un procédé de préparation des composés répondant à la formule Ia



15

dans laquelle R et R° ont les significations données à la revendication 1, et de leurs sels et complexes métallifères, caractérisé en ce qu'on oxyde le groupe méthyle présent dans un composé de formule Ib

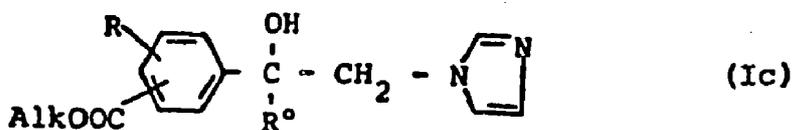
20



25 dans laquelle R et R° ont les significations données à la revendication 1, et, le cas échéant, on transforme les composés de formule Ia ainsi obtenus, en leurs sels ou en leurs complexes métallifères.

30 8.- Un procédé de préparation des composés répondant à la formule Ic

35



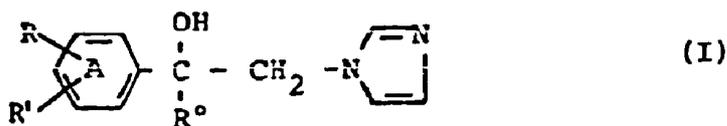
dans laquelle R et R° ont les significations données à la revendication 1 et Alk représente un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et de leurs sels et complexes métallifères, caractérisé en ce qu'on
 5 estérifie un composé de formule Ia, tel que spécifié à la revendication 7, par réaction avec un alcool de formule IV



dans laquelle Alk a la signification déjà donnée,
 10 ou avec l'un de ses dérivés fonctionnels réactifs, et, le cas échéant, on transforme les composés de formule Ic ainsi obtenus, en leurs sels ou en complexes métallifères.

9.- L'application des composés spécifiés
 15 à l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme agents fongicides.

10.- Un agent fongicide pour la lutte contre les champignons phytopathogènes, caractérisé en ce qu'il contient, comme substance active, un dérivé de l'imidazole répondant à la formule I
 20



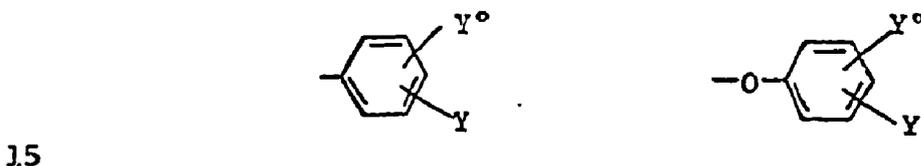
25

dans laquelle

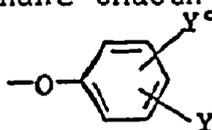
R° représente un groupe alkyle contenant de 2 à 6 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyl-alkyle dont
 30 le reste cycloalkyle contient de 3 à 6 atomes de carbone et le reste alkyle de 1 à 3 atomes de carbone, ces groupes cycloalkyle et cycloalkyl-alkyle étant éventuellement substitués sur le cycle par 1 ou 2 groupes alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone,
 35 R signifie un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, un groupe

alkyle, alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe nitro, et

R' représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe nitro ou cyano, un groupe trifluorométhyle situé en position 3 du cycle benzénique A, un reste COOR" où R" représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste répondant à l'une des formules suivantes:



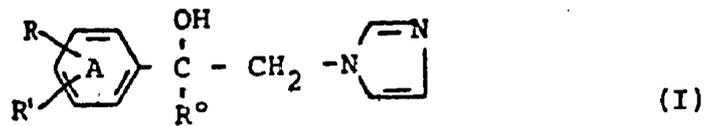
où Y° et Y représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ayant un nombre atomique de 9 à 35, ou un groupe alkyle ou alcoxy contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le reste



étant situé en position 4 du cycle benzénique A, ou bien R et R' sont fixés sur deux atomes de carbone adjacents du cycle benzénique A et forment ensemble un groupe méthylènedioxy ou éthylènedioxy, l'un au moins des symboles R ou R' devant être différent de l'hydrogène, ou

R ou R' devant avoir une signification différente de l'halogène lorsque R° représente un groupe n-butyle, à l'état libre ou sous forme d'un sel ou d'un complexe métallifère acceptable en agriculture.

11.- Un agent fongicide pour la lutte contre les champignons phytopathogènes, caractérisé en ce qu'il contient, comme substance active, un dérivé de l'imidazole répondant à la formule I



5

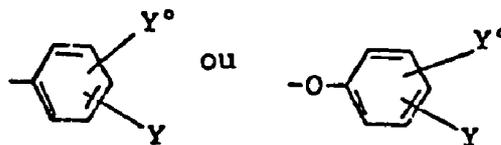
dans laquelle

R° représente un groupe alkyle ramifié contenant de 3 à 6 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyl-méthyle dont le reste cycloalkyle contient de 3 à 6 atomes de carbone,

R signifie un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et

R' représente un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome, un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste de formule

20



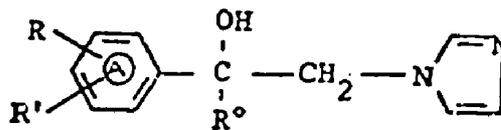
situés en position para du cycle benzénique A, formules dans lesquelles Y et Y° représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome ou un groupe alkyle ou alcoxy contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone,

à l'état libre ou sous la forme d'un sel ou d'un complexe métallifère acceptable en agriculture.

12.- Un agent fongicide pour la lutte contre les champignons phytopathogènes, caractérisé en ce qu'il contient, comme substance active, un dérivé de l'imidazole répondant à la formule I

35

5



(I)

dans laquelle

R° représente un groupe alkyle ramifié contenant 4 ou 5
atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle contenant
10 de 3 à 6 atomes de carbone,

R signifie un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore,
et

R' représente un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore
ou de brome ou un groupe méthyle, éthyle, méthoxy ou
15 éthoxy,

ou bien R signifie un atome d'hydrogène et R' repré-
sente un reste de formule

20



25

situés en position para du cycle benzénique A,
formules dans lesquelles Y et Y° représentent chacun,
indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène,
de fluor, de chlore ou de brome ou un groupe alkyle
ou alcoxy contenant chacun de 1 à 4 atomes de
carbone,

30

à l'état libre ou sous la forme d'un sel ou d'un
complexe métallifère acceptable en agriculture.

35

13.- Un agent fongicide pour la lutte contre
les champignons phytopathogènes, caractérisé en ce qu'il
contient, comme substance active, l'un au moins des
dérivés de l'imidazole tels que spécifiés à la revendica-
tion 5, à l'état libre ou sous la forme d'un sel ou d'un

ou d'un complexe métallifère acceptable en agriculture.

14.- Un agent fongicide pour la lutte contre les champignons phytopathogènes, caractérisé en ce qu'il contient, comme substance active, l' α -tert.-butyl- α -
5 (p-méthylphényl)-1H-imidazole-1-yl-éthanol, à l'état libre ou sous la forme d'un sel ou d'un complexe métallifère acceptable en agriculture.

15.- Un procédé pour combattre les champignons phytopathogènes dans les plantes, les semences ou le
10 sol, caractérisé en ce qu'on applique sur les plantes, les semences ou le sol une quantité fongicide efficace d'un agent tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 10 à 14.

16.- Un procédé pour combattre les champignons phytopathogènes sur les plantes ou dans le sol,
15 caractérisé en ce qu'on applique sur les plantes ou dans le sol de 0,01 à 5 kg/ha d'un agent tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 10 à 14.

17.- Un procédé pour combattre les champignons phytopathogènes dans les semences, caractérisé en ce
20 qu'on applique sur les semences de 0,05 à 0,5 g d'un agent tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 10 à 14, par kg de semences.

18.- Une composition fongicide, caractérisée
25 en ce qu'elle contient, l'une au moins des substances actives spécifiées à l'une quelconque des revendications 10 à 14, en association avec des supports solides et/ou liquides acceptables en agriculture.

19.- Une composition fongicide selon
30 la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,01 à 90% en poids d'un agent fongicide tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 10 à 14.

20.- Une composition fongicide selon la
35 revendication 19, caractérisée en ce qu'elle se

présente sous une forme prête à l'emploi contenant de 0,01 à 10% en poids d'un agent fongicide tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 10 à 14.

- 5 21.- Produits et procédés en substance
comme ci-dessus décrit avec référence aux exemples cités.

le 7 novembre 1980

S A N D O Z S.A.

Fellini il. 6/4/80