

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 02227

⑮ Dérivés de l'aniline, leur préparation et produits microbicides en contenant.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 233/61; A 01 N 47/38; C 07 D 249/08, 405/12.

⑰ Date de dépôt..... 5 février 1981.

⑱ ⑳ ㉑ Priorité revendiquée :

㉒ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 6-8-1982.

㉓ Déposant : CIBA-GEIGY AG, résidant en Suisse.

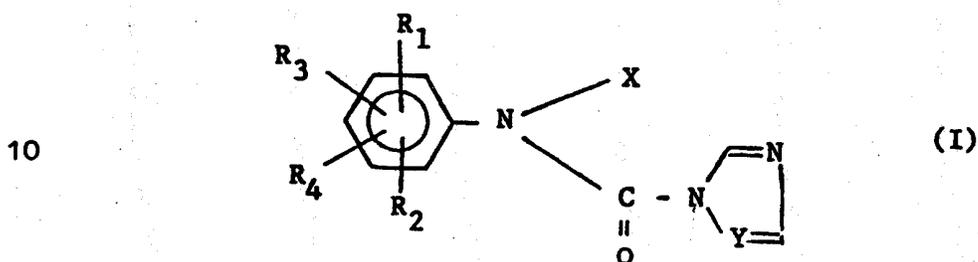
㉔ Invention de : Wolfgang Eckhardt, Adolf Hubele et Walter Kunz.

㉕ Titulaire : *Idem* ㉓

㉖ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à des dérivés de l'aniline, à leur préparation et à des produits microbicides qui contiennent ces composés.

Les composés selon l'invention répondent à la
5 formule I



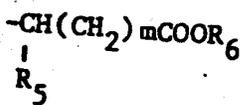
dans laquelle

15 R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent chacun, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle en C 1-C 4, un groupe alcoxy en C 1-C 8 éventuellement substitué par des halogènes ou des groupes alcoxy en C 1-C 4, un groupe alcényloxy en C 3-C 6

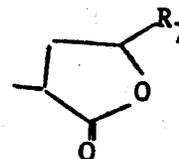
20 éventuellement substitué par des halogènes, ou un groupe benzyloxy ou phénoxy éventuellement substitué par des halogènes, des groupes cyano, alkyle en C 1-C 4 ou alcoxy en C 1-C 4,

Y représente CH ou N,

25 X représente



ou



m est égal à 0 ou 1,

30 R_5 représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1-C 3 ou phényle,

R_6 représente un groupe alkyle en C 1-C 6 éventuellement substitué par des halogènes, des groupes alcoxy en C 1-C 4 ou phényle ou un groupe alcényle en C 3-C 6, alcynyle en
35 C 3-C 6 ou cycloalkyle en C 3-C 6 éventuellement substitué

par des halogènes et

R₇ représente l'hydrogène ou le groupe méthyle.

L'invention comprend également des procédés pour
préparer ces composés ainsi que des produits contenant
5 ces composés et qu'on peut utiliser pour combattre des
microorganismes.

Lorsqu'on parle d'un groupe alkyle ou de la
partie alkyle d'un groupe alcoxy il faut entendre par
là, selon le nombre indiqué pour les atomes de carbone,
10 les groupes ci-après : méthyle, éthyle, propyle, butyle,
pentyle, hexyle, heptyle ou octyle et leur isomères, et
par exemple isopropyle, iso-, sec.- ou tert.-butyle,
1-méthylbutyle, etc.

Les groupes alcényles sont par exemple les
15 suivants : propényle, allyle, méthallyle, butényle,
4-pentényle ou hexényle.

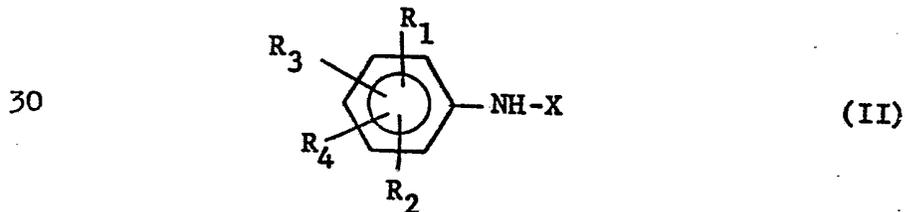
Lorsqu'on parle d'un halogène, il s'agit du
fluor, du chlore, du brome ou de l'iode.

Les groupes cycloalkyles sont des groupes cyclo-
20 propyle, cyclobutyle, cyclopentyle et cyclohexyle.

Parmi les groupes alcynyles en C 3-C 6, il faut
citer principalement le groupe propa-2-ynyle (propargyle)
et le groupe buta-2-ynyle.

Les composés répondant à la formule I peuvent
25 être préparés conformément à l'invention par l'un des
procédés ci-après :

a) on acyle un composé de formule II



au moyen d'un composé de formule III

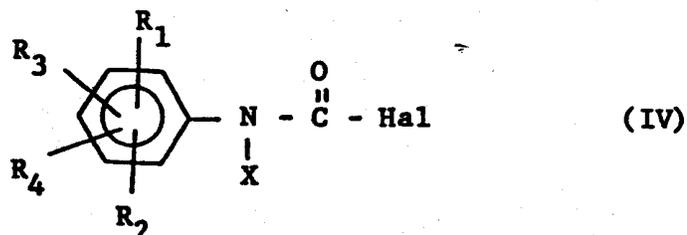


5

ou bien

b) on fait réagir un composé de formule IV

10



15

avec un composé de formule V



20

Dans les formules II à V ci-dessus, les symboles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X et Y ont les significations indiquées en référence à la formule I, Hal représente un halogène, de préférence le chlore ou le brome et W représente l'hydrogène ou un atome de métal, de préférence de sodium ou de potassium.

25

Les réactions peuvent être effectuées en présence ou en l'absence de solvants ou diluants inertes à l'égard des réactifs. On citera par exemple les suivants :

30 les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques tels que le benzène, le toluène, les xylènes, l'éther de pétrole ;
les hydrocarbures halogénés comme le chlorobenzène, le chlorure de méthylène, le chlorure d'éthylène, le chloroforme ; les éthers et composés analogues tels que les

35 éthers alkyliques, le dioxanne, le tétrahydrofuranne ; les

nitriles comme l'acétonitrile ; les N,N-dialkylamides comme le diméthylformamide ; le diméthylsulfoxyde ; les cétones comme la méthyléthylcétone et les mélanges de ces solvants entre eux.

5 Les températures de réaction se situent entre -20 et 160°C, de préférence entre -10 et 120°C. L'utilisation d'agents fixant les acides ou agents de con-
10 densation présente des avantages dans ces réactions. On citera des amines tertiaires comme les trialkylamines (par exemple triéthylamine), la pyridine et les bases pyri-
15 diques ou des bases minérales comme les oxydes, hydroxydes et hydrures, bicarbonates et carbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux, ou encore l'acétate de sodium. En outre, dans le premier procédé a) on peut uti-
20 liser comme agent fixant les acides un excès du dérivé d'aniline de formule II ; dans le procédé b) (lorsque W représente l'hydrogène), on peut utiliser comme agent fixant les acides un excès du composé de formule V. Bien entendu, le composé V ne peut servir d'agent fixant les
25 acides que s'il présente une basicité suffisante.

Pour la préparation des produits de départ de formule II, on pourra utiliser les procédés généraux de préparation des esters anilino-alcanoïques décrits en
30 détails dans les publications ci-après :

25 J.Org. Chem. 30, 4101 (1965),
Tetrahedron 1967, 487,

Les composés de formule I portent dans le groupe X (en position voisine de l'azote d'anilide) un cen-
30 tre d'asymétrie (sauf dans le cas où $R_5 = H$) et peuvent être obtenus directement à l'état d'antipodes optiques se-
35 lon des techniques usuelles (par exemple en utilisant des produits de départ déjà résolus). Les deux configura-
tions d'un tel composé de formule I ont des activités microbicides d'intensité différente. D'autres centres
éventuels d'asymétrie dans la molécule et l'isomérisation

atropique autour de l'axe phényl— N < n'ont
qu'une faible influence sur l'activité microbicide
de la molécule totale. Si l'on ne prend pas des dispo-
sitions spéciales pour isoler des isomères purs des com-
posés de formule I ou des produits de départ mis en oeuvre,
5 on obtient normalement un mélange d'isomères.

Les composés de formule I ont un spectre d'ac-
tivité microbicide très favorable à l'égard des besoins
pratiques de la protection des végétaux cultivés.
10 Dans le cadre de l'invention, ces végétaux cultivés sont
par exemple des céréales, le maïs, le riz, les cultures
potagères, la betterave à sucre, le soja, l'arachide,
les arbres fruitiers, les végétaux décoratifs et surtout
la vigne, le houblon, les cucurbitacées (courgettes,
15 potirons, melons), les solanacées telles que les pommes
de terre, le tabac et les tomates mais également les
cultures d'avocats, de bananes, de cacao et de caout-
chouc naturel. Les substances actives de formule I
permettent de détruire les mycètes ou d'empêcher la
20 profilération des mycètes infestant les végétaux ou
parties de végétaux (fruits, fleurs, feuillages, tiges,
boutons, racines) des cultures mentionnées et des cul-
tures apparentées, et les parties de végétaux qui pous-
sent ultérieurement sont alors protégées contre ces
25 mycètes. Les composés selon l'invention sont actifs sur
les mycètes phytopathogènes appartenant aux classes ci-
après : ascomycètes (par exemple Erysiphacear et Fusarium
spp.), basidiomycètes, surtout les mycètes des rouilles
(par exemple Puccinia) ; Fungi imperfecti (par exemple
30 Moniliales entre autres Cercospora et Piricularia) ;
mais également contre les Peronosporales appartenant à la
classe des oomycètes, comme Phytophthora, Pythium ou
Plasmopara. Ils peuvent encore être utilisés comme désin-
fectants pour le traitement des semences (fruits, boutons,
35 graines) et des plants qu'on veut protéger contre les my-

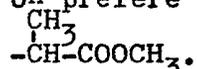
cètes, et contre les mycètes phytopathogènes du sol.

Parmi les composés de formule I qui présentent de l'intérêt, on citera par exemple ceux pour lesquels R_1 représente un groupe 2-méthyle, R_2 représente l'hydrogène ou le groupe méthyle, R_3 représente l'hydrogène et R_4 l'hydrogène, un groupe 4-(alcoxy en C 3-C 8) ou 4-méthyle.

Parmi ces composés, on préfère ceux pour lesquels R_2 représente l'hydrogène et R_4 un groupe 4-(alcoxy en C 3-C 8) ramifié, et par exemple s-butoxy, ou le groupe 4-méthyle.

Les composés répondant à la formule I dans laquelle R_1 et R_4 sont des halogènes et R_2 et R_3 des atomes d'hydrogène sont également intéressants. R_1 et R_2 se trouvent de préférence tous les deux en position ortho de l'azote.

A l'intérieur des groupes mentionnés ci-dessus, on préfère les composés pour lesquels X représente



Pour Y, on préfère la signification =CH-. Des combinaisons de ces groupes de composés préférés doivent également être considérées comme préférées.

Parmi les composés individuels préférés, on mentionnera la N-(1'-méthoxycarbonyl-éthyl)-N-(imidazole-carbamoyl)-2-méthyl-4-sec.-butoxy-aniline.

Les composés de formule I peuvent être utilisés seuls ou accompagnés de véhicules et/ou d'autres additifs appropriés. Les véhicules et additifs appropriés peuvent être solides ou liquides ; ce sont les substances usuelles dans les techniques de formulation et par exemple des substances minérales naturelles ou régénérées, des solvants, des agents dispersants, des agents mouillants, des adhésifs, des agents épaississants, des liants ou engrais. Ces produits sont préparés de manière connue en soi par mélange intime et broyage des constituants. Pour l'ap-

plication, les composés de formule I peuvent être mis sous les formes ci-après (les indications de % en poids figurant entre parenthèses sont les proportions avantageuses de substance active).

5 Formes d'application solides : poudres fines, produits à épandre (jusqu'à 10%), granules, granulés, granulés enrobés, granulés imprégnés et granulés homogènes ; pellets (granules) (1 à 80%).

Formes d'application liquides :

10 a) concentrés de matière active dispersables dans l'eau : poudres pour bouillies (poudres mouillables), pâtes, 25 à 90% dans le produit du commerce, 0,01 à 15% dans la solution prête à l'emploi, émulsions ; concentrés en solution (10 à 50% ; 0,01 à 15% dans la solution prête
15 à l'emploi)

b) solutions : aérosols.

La teneur en substance active de ces produits se situe entre 0,1 et 95% en poids.

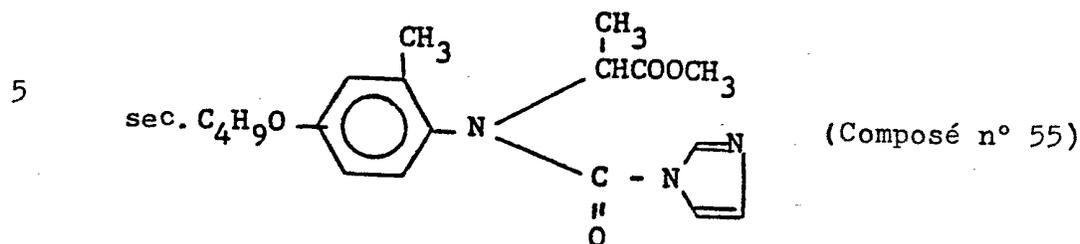
20 Naturellement, pour les adapter aux circonstances particulières et en particulier pour élargir leur spectre d'activité, on peut utiliser les composés de formule I avec d'autres pesticides appropriés et par exemple des fongicides, des bactéricides, des insecticides, des acaricides, des herbicides ou des substances
25 actives agissant sur la croissance des végétaux.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf
30 mention contraire. D'autre part, lorsqu'on parle d'une substance active de formule I, sauf mention contraire, il s'agit toujours du mélange racémique des isomères possibles.

Exemples de préparation

35 Préparation de la N-(1'-méthoxycarbonyléthyl)-N-(imidazole-carbamoyl)-2-méthyl-4-sec.-butoxy-aniline de

formule I



10

On dissout à température ambiante 550 g (1,68 moles) de chlorure de N-(1'-méthoxycarbonyl-éthyl)-N-2-méthyl-4-sec.-butoxy-aniline-carbamoyle dans 500 ml de tétrahydrofuranne et on ajoute cette solution goutte à goutte au sel de sodium de l'imidazole dispersé dans 3 litres de tétrahydrofuranne. Ce sel de sodium a été préparé en atmosphère d'azote par addition goutte à goutte d'une solution de 143 g (2,1 moles) d'imidazole dans 2 litres de tétrahydrofuranne à une suspension de 82,5 g (1,9 moles) de dispersion d'hydrure de sodium à 55% dans l'huile, dans un litre de tétrahydrofuranne. On agite le mélange de réaction pendant 24 heures à température ambiante, on filtre et on concentre sous vide. On dissout le résidu huileux dans l'éther et on lave à l'eau. On sèche la solution étherée sur sulfate de sodium, on filtre et on évapore. Après séparation de l'huile de paraffine à l'ampoule à décanter, on obtient 452 g de produit, $n_D^{25} = 1,5295$.

25

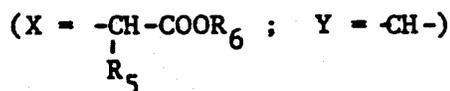
30 En opérant de cette manière ou par l'un des procédés décrits ci-dessus, on peut préparer par exemple les composés de formule I ci-après.

Tableau I (X = $\begin{array}{c} \text{CH-COOR}_6 \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$ Y = N)

Composé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Constantes physiques
1	2-CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 98-99°C
2	2-CH ₃	6-CH ₃	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 152-158°C
3	2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 82-85°C
4	2-1-C ₃ H ₇	6-1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ^{32,5} 1,5041
5	2-1-C ₃ H ₇	6-1-C ₃ H ₇	4-Br	H	CH ₃	CH ₃	n _D ^{24,5} 1,4311
6	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 61-65°C
7	2-CH ₃	4-OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ^{32,5} 1,5224
8	2-CH ₃	4-OCH ₂ C(=CH ₂) CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 70-74°C
9	2-CH ₃	4-OCH ₂ CH=C(CH ₃) Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ³⁴ 1,5450
10	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 90-92°C
11	2-CH ₃	4-OCH ₂ C(=CH) Cl Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁹ 1,4819
12	2-CH ₃	4-OCH ₂ CH=CHCl	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
13	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
14	2-CH ₃	4-OC ₃ H ₇ (i)	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 93-95°C
15	2-CH ₃	4-OC ₅ H ₁₁ (n)	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 68-73°C
16	2-CH ₃	4-OC ₈ H ₁₇ (n)	H	H	CH ₃	CH ₃	

Composé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Constantes physiques
17	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	CH ₃	CH ₃	
18	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	CH ₃	CH ₃	
19	2-CH ₃	4-OCH ₃ - 	H	H	CH ₃	CH ₃	
20	2-Cl	4-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
21	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 89-92°C
22	2-CH ₃	4-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ²¹ 1,5342
23	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
24	2-CF ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
25	3-CF ₃	5-CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
26	2-CH ₃	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	
27	2-OCH ₃	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
28	H	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	
29	H	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	
30	H	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	
31	2-CH ₃	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
32	2-CH ₃	4-O-C ₄ H ₉ (s)	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	
33	2-CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
34	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	P.F. 98-100°C
35	2-Cl	4-Cl	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	
36	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	
37	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
38	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	CH ₂ - 	

Compo- sé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Constantes physiques
39	2-Cl	4-Cl	H	H	CH ₃	- 	
40	2-CH ₃	4-Cl	H	H	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	
41	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	-CH ₂ C=CH	
42	H	4-O- 	H	H	CH ₃	-CH ₂ - 	
43	2-Cl	4-Cl	H	H	CH ₃	-C ₃ H ₇ (1)	
44	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	H	-C ₂ H ₅	
45	2-Cl	4-Cl	H	H	H	-CH ₃	
46	H	4-O- 	H	H	C ₆ H ₅	-C ₃ H ₇ (1)	n _D ²¹ 1,5580
47	2-CH ₃	4-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇ (1)	P.F. 117-119°C
48	2-Cl	4-Cl	H	H	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇ (1)	P.F. 38-39°C
49	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇ (1)	

20 Tableau II

Compo- sé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Constantes physiques
50	2-CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 118-122°C
51	2-CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 120-124°C
52	2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 67-68°C
53	2-C ₃ H ₇ (i)	6-C ₃ H ₇ (i)	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 123-126°C
54	2-C ₃ H ₇ (i)	6-C ₃ H ₇ (i)	4-Br	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 169-174°C
55	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1,5295
56	2-CH ₃	4-OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ^{32,5} 1,5180
57	2-CH ₃	4-OCH ₂ C=CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ^{32,5} 1,5373

Compo- sé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Constantes physiques
58	2-CH ₃	4-OCH ₂ CH=CCH ₃ Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁹ 1,5382
59	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ^{32,5} 1,5542
60	2-CH ₃	4-OCH ₂ C = CH Cl Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
61	2-CH ₃	4-OCH ₂ CH=CHCl	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
62	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
63	2-CH ₃	4-OC ₃ H ₇ (i)	H	H	CH ₃	CH ₃	P.F. 65-68°C
64	2-CH ₃	4-OC ₅ H ₁₁ (n)	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
65	2-Cl	4-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
66	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
67	2-CH ₃	4-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	n _D ²¹ 1,5397
68	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
69	2-CF ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
70	3-CF ₃	5-CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
71	2-CH ₃	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	
72	H	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	
73	H	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	
74	2-OCH ₃	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
75	2-OCH ₃	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃	huile
76	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	

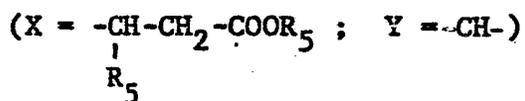
Composé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Constantes physiques		
							n _D ²¹		
5	77	2-CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	1,5566		
	78	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	C ₆ H ₅			
	79	2-Cl	4-Cl	H	H	C ₆ H ₅			
	80	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃			
	81	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃			
	82	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃			
	10	83	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H			CH ₃
		84	2-Cl	4-Cl	H	H			CH ₃
		85	2-CH ₃	4-Cl	H	H			CH ₃
		86	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H			CH ₃
15	87	H	4-O- 	H	H	CH ₃			
	88	2-Cl	4-Cl	H	H	CH ₃			
	89	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	H			
	90	2-Cl	4-Cl	H	H	H			
	20	91	H	4-O- 	H	H	H		
		92	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	C ₃ H ₇ (i)		
	25	93	H	4-O- 	H	H	C ₆ H ₅		
		94	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	C ₆ H ₅		
		95	H	4-C ₄ H ₉ (t)	H	H	CH ₃		
		96	H	4-C ₄ H ₉ (t)	H	H	C ₆ H ₅		
97		H	4-C ₄ H ₉ (t)	H	H	CH ₃			
98		H	4-C ₄ H ₉ (t)	H	H	H			
30		99	2-C ₃ H ₇ (i)	6-C ₃ H ₇ (i)	H	H	H		
		100	2-C ₃ H ₇ (i)	6-C ₃ H ₇ (i)	H	H	CH ₃		
	101	2-C ₃ H ₇ (i)	6-C ₃ H ₇ (i)	H	H	H			
35	102	2-CH ₃	6-CH ₃	4-Cl	H	CH ₃			
	103	2-CH ₃	4-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅			
	104	2-Cl	4-Cl	H	H	C ₆ H ₅			

Tableau III



Composé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
105	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	H	CH ₃
106	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	H	C ₂ H ₅
107	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	CH ₃
108	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	-CH ₂ - 
109	2-Cl	4-Cl	H	H	H	C ₂ H ₅
110	2-Cl	4-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃
111	H	4-O- 	H	H	H	C ₂ H ₅
112	2-CH ₃	4-CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅ n _D ²⁰ 1,5295
113	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	H	C ₂ H ₅
114	2-CH ₃	4-OC ₃ H ₇ (i)	H	H	CH ₃	CH ₃
115	2-CH ₃	4-Cl	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅
116	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅

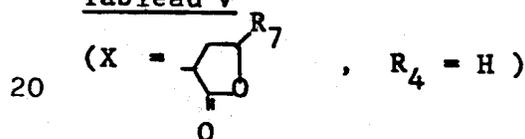
Tableau IV



Composé	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
117	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	H	CH ₃
118	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	H	C ₂ H ₅
119	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	CH ₃
120	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH ₃	CH ₂ - 
121	2-Cl	4-Cl	H	H	H	C ₂ H ₅
122	2-Cl	4-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃

Composé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
123	H	4-O- 	H	H	H	C ₂ H ₅
124	2-CH ₃	4-CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅ n _D ²¹ 1,5415
125	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	H	C ₂ H ₅
126	2-CH ₃	4-OC ₃ H ₇ (l)	H	H	CH ₃	CH ₃
127	2-CH ₃	4-Cl	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅
128	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅
129	2-CH ₃	4-Cl	H	H	H	C ₂ H ₅
130	2-CH ₃	4-O- 	H	H	CH ₃	CH ₃
131	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	H	C ₂ H ₅
132	H	4-O- 	H	H	H	C ₂ H ₅

Tableau V



Composé n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₇	Y	Constantes physiques
133	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	N	P.F. 160-162°C
134	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	H	CH	P.F. 134-136°C
135	2-CH ₃	6-CH ₃	H	H	N	P.F. 148-154°C
136	2-CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH	P.F. 146-150°C
137	2-CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	H	N	P.F. 160-168°C
138	2-CH ₃	3-CH ₃	6-CH ₃	H	CH	P.F. 121-129°C
139	2-Cl	4-Cl	H	H	N	
140	2-Cl	4-Cl	H	H	CH	
141	H	4-O- 	H	H	N	

Composé R ₁ n°	R ₂	R ₃	R ₇	Y	
142	H	4-O-  -CF ₃	H	H	CH
143	2-CH ₃	4-O-CH ₂ - 	H	H	N
144	2-CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	H	CH
145	2-CH ₃	4-OCH ₂ CH=CH ₂	H	H	N
146	2-CH ₃	4-OCH ₂ CH=CH ₂	H	H	CH
147	2-CH ₃	4-OC ₃ H ₇ (i)	H	H	N
148	2-CH ₃	4-OC ₃ H ₇ (i)	H	H	CH
149	H	H	H	H	N
150	H	H	H	H	CH
151	H	4-C ₄ H ₉ (t)	H	H	N
152	H	4-C ₄ H ₉ (t)	H	H	CH
153	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	CH ₃	N
154	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (s)	H	CH ₃	-CH-
155	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	N
156	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	CH
157	H	4-O- 	H	CH ₃	N
158	H	4-O- 	H	CH ₃	CH

5

10

15

20

Exemples biologiquesExemple 2Activité sur Erysiphe graminis sur orgea) Effet protecteur-résiduel

5 On pulvérise des plants d'orge d'environ 8 cm de hauteur à l'aide d'une bouillie (à 0,02% de substance active) préparée à partir d'une poudre pour bouillie. Au bout de 4 heures, on saupoudre les végétaux traités par des conidies du mycète. On place ensuite les plants
10 d'orge infectés dans une serre à 22°C environ et on apprécie l'infestation par les mycètes au bout de 10 jours.

b) Activité systémique

15 On arrose des plants d'orge d'environ 8 cm de hauteur à l'aide d'une bouillie (à 0,006% de substance active par rapport au volume de la terre) elle-même préparée à partir d'une poudre pour bouillie. On veille à ce que la bouillie d'arrosage n'entre pas en contact avec les parties aériennes des végétaux. Au bout de
20 48 heures, on saupoudre les végétaux traités par des conidies du mycète. Les plants d'orge infectés sont placés dans une serre à 22°C environ ; on apprécie le degré d'infestation par les mycètes au bout de 10 jours.

Exemple 325 Activité sur Puccinia graminis sur bléa) Effet protecteur-résiduel

30 On pulvérise des plants de blé, 6 jours après les semis, à l'aide d'une bouillie (à 0,06% de substance active) elle-même préparée à partir d'une poudre pour bouillie. 24 heures plus tard, on infecte les végétaux traités par une suspension d'urédospores du mycète. Après incubation de 48 heures à 95-100% d'humidité relative et 20°C environ, on place les végétaux infectés en serre à 22°C environ. On apprécie le développement des
35 pustules de rouille 12 jours après l'infection.

b) Activité systémique

On arrose des plants de blé 5 jours après les semis à l'aide d'une bouillie (0,006% de substance active par rapport au volume de la terre) préparée à partir d'une poudre pour bouillie. 3 jours plus tard, on infecte les végétaux traités par une suspension d'uré-

5
10

dospores du mycète. Après incubation de 48 heures à 95-100% d'humidité relative et 20°C environ, on place les végétaux infectés en serre à 22°C environ. On évalue le développement des pustules de rouille 12 jours après l'infection.

Exemple 4Activité sur Cercospora arachidicola sur plants d'arachides

On arrose des plants d'arachide âgés de 3 semaines à l'aide d'une bouillie (à 0,02% de substance active) préparée à partir d'une poudre pour bouillie. Environ 12 jours plus tard, on saupoudre les végétaux traités par une suspension de conidies du mycète. Les végétaux infectés sont ensuite soumis à incubation de 24 heures environ à 90% d'humidité relative puis placés en serre à 22°C environ. On évalue l'infestation par les mycètes au bout de 12 jours.

15
20

Exemple 525 Activité sur Phytophthora infestans sur tomatesa) Effet curatif

Après 3 semaines de culture les plants de tomates de la variété "Roter Gnom" sont pulvérisés par une suspension de zoospores du mycète et soumis à incubation dans une cabine à 18-20°C saturée d'humidité. On interrompt l'humidification au bout de 24 heures. Après séchage des végétaux, on les pulvérise à l'aide d'une bouillie contenant 0,06% de substance active, préparée à partir d'une poudre pour bouillie. Après léger séchage du dépôt de pulvérisation, on place les végétaux à nou-

30
35

veau en cabine humide pendant 4 jours. Le nombre et la dimension des taches typiques apparaissant sur les feuilles à l'expiration de cette période constituent une mesure de l'efficacité des substances soumises aux essais.

5 b) Activité protectrice systémique

La substance active à l'état de poudre pour bouillie est appliquée à une concentration de 0,006% (par rapport au volume de la terre) à la surface de la terre contenue dans des pots de plants de tomates de la variété "Roter Gnom" âgés de 3 semaines. Après 3 jours d'attente, on pulvérise sur la face inférieure des feuilles des végétaux une suspension de zoopores de *Phytophthora infestans*. On maintient ensuite les végétaux pendant 5 jours dans une cabine à pulvérisation, à une température de 18 à 20°C, saturée d'humidité. A l'expiration de cette période, on observe les taches typiques sur les feuilles ; le nombre et la dimension de ces taches constituent une mesure de l'efficacité des substances soumises aux essais.

20 Exemple 6

Activité sur *Piricularia oryzae* sur riz

a) Activité protectrice résiduelle

On pulvérise des plants de riz après 2 semaines de culture à l'aide d'une bouillie (à 0,02% de substance active) préparée elle-même à partir d'une poudre pour bouillie. 48 heures plus tard, les végétaux traités sont infectés par une suspension de conidies du mycète. Après 5 jours d'incubation à 95-100% d'humidité relative et 24°C, on évalue le degré d'infestation par les mycètes.

30 b) Activité systémique

On arrose des plants de riz âgés de 2 semaines à l'aide d'une bouillie (0,006% de substance active par rapport au volume de la terre) préparée à partir d'une

poudre pour bouillie. On introduit ensuite de l'eau dans les pots à un niveau tel que les parties les plus basses des tiges du riz soient immergées. Au bout de 48 heures, on infecte les plants de riz traités par une suspension de conidies du mycète. Après une incubation de 5 jours à 95-100% d'humidité relative et 24°C environ, on apprécie le degré d'infestation par les mycètes.

Exemple 7

10 Activité sur Fusarium nivale

On contamine des grains de blé par une suspension de spores du mycète puis on sèche à nouveau. On désinfecte les grains contaminés par une suspension de la substance soumise aux essais (600 ppm de substance active par rapport au poids des grains) préparée à partir d'une poudre pour bouillie.

2 jours plus tard, on place les grains sur des boîtes de gélose appropriées ; après encore 4 jours, on observe le développement des colonies de mycètes autour des grains. Le nombre et la dimension des colonies de mycètes servent de base pour l'appréciation des produits soumis aux essais.

Les composés énumérés ci-après provoquent une inhibition de l'infestation jusqu'à moins de 10% par rapport aux végétaux témoins pour chacun des mycètes indiqués.

Pour Erysiphe graminis, les composés n°s 1, 6, 12, 14, 21, 22, 50, 51, 53, 55, 59, 61, 63, 64, 65, 66, 105 et 68 pour Puccinia graminis, les composés n°s 1, 2, 52, 53 et 135 pour Cercospora arachidicola, les composés n°s 6, 12, 21, 52, 55, 57, 61, 63, 64, 66, 68 et 135 pour Phytophthora infestans, les composés n°s 1, 22, 52, 135, 136 et 137 pour Piricularia oryzae, le composé n° 6 pour Fusarium nivale, les composés n°s 52 et 58.

Exemples de formulationExemple 8

Poudre fine : pour la préparation d'une poudre fine
a) à 5% et b) à 2% on utilise les constituants ci-après :

- 5 a) 5 parties de substance active,
95 parties de talc,
b) 2 parties de substance active,
1 partie de silice à haute dispersion,
97 parties de talc.

10 Les substances actives sont mélangées avec les
véhicules et broyées ; le produit peut être appliqué en
poudre sous cette forme.

Exemple 9

15 Granulés : pour la préparation de granulés à 5%, on
utilise les constituants ci-après :

- 5 parties de substance active,
0,25 partie d'huile végétale époxydée,
0,25 partie d'éther de polyglycol de l'alcool cé-
tylique,
20 3,50 parties de polyéthylène-glycol,
91 parties de kaolin (en grains de 0,3 à 0,8 mm).

On mélange la substance active avec l'huile
végétale époxydée et on dissout dans 6 parties d'acétone ;
on ajoute ensuite le polyéthylène-glycol et l'éther de
25 polyglycol de l'alcool cétylique. On applique la solu-
tion obtenue en pulvérisation sur le kaolin puis on
évapore l'acétone sous vide. Ces microgranulés sont uti-
lisés avantageusement pour combattre les mycètes du sol.

Exemple 10

30 Poudre pour bouillie : pour la préparation d'une
poudre pour bouillie a) à 70% ; b) à 40%, c) et d) à 25%,
e) à 10%, on utilise les constituants ci-après :

- a) 70 parties de substance active,
5 parties de dibutylnaphtalène-sulfonate de sodium,
35 3 parties d'un condensat acides naphtalène-sulfoni-

- ques/acides phénolsulfoniques/formaldéhyde, 3:2:1,
10 parties de kaolin,
12 parties de craie de Champagne ;
- b) 40 parties de substance active,
5 parties de lignine-sulfonate de sodium,
1 partie de dibutylnaphtalène-sulfonate de sodium,
54 parties de silice ;
- c) 25 parties de substance active,
4,5 parties de lignine-sulfonate de calcium,
1,9 parties d'un mélange à parties égales craie de
Champagne/hydroxyéthyl-cellulose,
1,5 parties de dibutylnaphtalène-sulfonate de sodium,
19,5 parties de silice,
19,5 parties de craie de Champagne,
28,1 parties de kaolin ;
- d) 25 parties de substance active,
2,5 parties d'isooctylphénoxy-polyoxyéthylène-éthanol,
1,7 parties d'un mélange à parties égales craie de
Champagne/hydroxyéthyl-cellulose,
8,3 parties d'un aluminosilicate de sodium,
16,5 parties de kieselguhr,
46 parties de kaolin ;
- e) 10 parties de substance active,
3 parties d'un mélange de sels de sodium de sulfates
d'alcools gras saturés,
5 parties d'un condensat acide naphtalène-sulfonique/
formaldéhyde,
82 parties de kaolin ;

les substances actives sont mélangées intimement dans des
mélangeurs appropriés avec les additifs et passées ensuite
sur broyeurs et cylindres appropriés. On obtient des
poudres pour bouillies possédant des propriétés remar-
quables de mouillabilité et de stabilité en suspension,
qu'on peut mettre à l'état de suspensions à la concentra-
tion voulue par dilution à l'eau et utiliser en particulier

pour l'application sur le feuillage.

Exemple 11

Concentré émulsionnable : pour la préparation d'un concentré émulsionnable à 25%, on utilise les constituants ci-

5 après :

25 parties de substance active,

2,5 parties d'huile végétale époxydée,

10 parties d'un mélange alkylarylsulfonate/éther de polyglycol d'alcool gras,

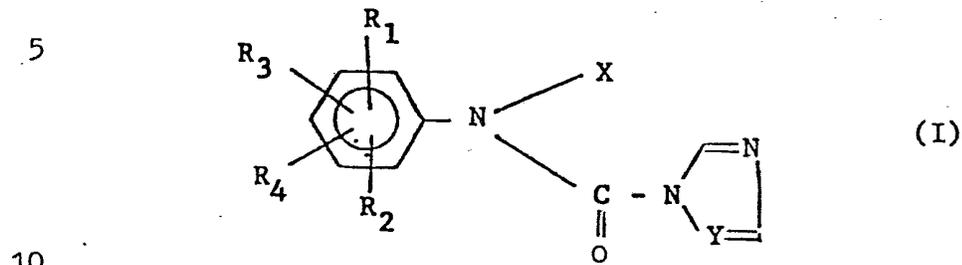
10 5 parties de diméthylformamide,

57,5 parties de xylène.

A partir de concentrés de ce type, on peut préparer par dilution à l'eau des émulsions à la concentration voulue pour l'application et qui conviennent en
15 particulier à l'application sur le feuillage.

REVENDICATIONS

1. Composés répondant à la formule :

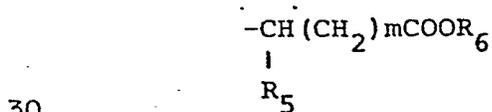


15 dans laquelle

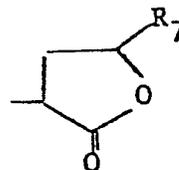
17 R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent chacun, indépendamment les
 18 uns des autres, un atome d'hydrogène, d'halogène, un
 19 groupe alkyle en C 1-C 4, un groupe alcoxy en C 1-C 8
 20 éventuellement substitué par des halogènes ou des groupes
 21 alcoxy en C 1-C 4, un groupe alcényloxy en C 3-C 6 éven-
 22 tuellement substitué par des halogènes ou un groupe ben-
 23 zyloxy ou phénoxy éventuellement substitué par des halo-
 24 gènes, des groupes cyano, alkyle en C 1-C 4 ou alcoxy
 25 en C 1-C 4,

25 Y représente CH ou N,

X représente



OU



m est égal à 0 ou 1,

R₅ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C 1-C 3 ou phényle,

5 R₆ représente un groupe alkyle en C 1-C 6 éventuellement substitué par des halogènes, des groupes alcoxy en C 1-C 4 ou phényle ou un groupe alcényle en C 3-C 6, alcynyle en C 3-C 6 ou cycloalkyle en C 3-C 6 éventuellement substitué par des halogènes et

R₇ représente l'hydrogène ou le groupe méthyle.

10 2. Composés de formule I selon la revendication 1, caractérisés en ce que R₁ représente un groupe 2-méthyle, R₂ représente l'hydrogène ou le groupe méthyle, R₃ représente l'hydrogène et R₄ représente l'hydrogène, un groupe 4-(alcoxy en C 3-C 8) ou 4-méthyle.

15 3. Composés de formule I selon la revendication 2, caractérisés en ce que R₂ représente l'hydrogène et R₄ un groupe 4-(alcoxy en C 3-C 8) ramifié, par exemple s-butoxy, ou un groupe 4-méthyle.

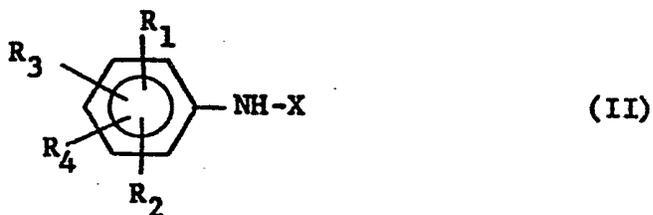
20 4. Composés de formule I selon la revendication 1, caractérisés en ce que R₁ et R₄ représentent des halogènes et R₂ et R₃ des atomes d'hydrogène, R₁ et R₂ se trouvant chacun en position ortho de l'atome d'azote.

25 5. Composés de formule I selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que X représente $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_3$.

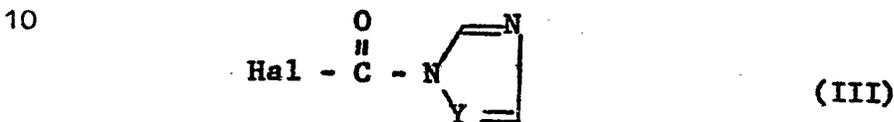
6. Composés de formule I selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que Y représente $=\text{CH}-$.

30 7. Composé selon la revendication 1 : la N-(1'-méthoxycarbonyl-éthyl)-N-(imidazole-carbamoyl)-2-méthyl-4-sec.-butoxy-aniline.

8. Procédé de préparation des composés selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on acyle un composé de formule II

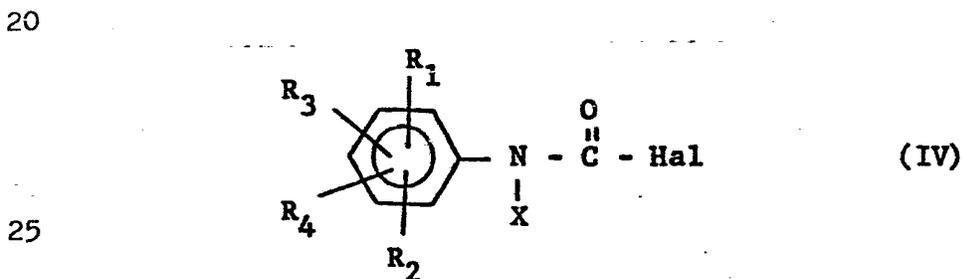


dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et X ont les significations indiquées en référence à la formule I, à l'aide d'un composé de formule III



15 dans laquelle Y a les significations indiquées en référence à la formule I et Hal représente un halogène, de préférence le chlore ou le brome.

9. Procédé de préparation des composés selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule IV



30 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et X ont les significations indiquées en référence à la formule I, et Hal représente un halogène, de préférence le chlore ou le brome,

avec un composé de formule V



(V)

5

dans laquelle W représente l'hydrogène ou un atome métallique, de préférence le sodium ou le potassium.

10 10. Produit microbicide caractérisé en ce qu'il contient en tant que substance active, avec des véhicules et/ou d'autres additifs, au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

15 11. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour combattre les microorganismes.

12. Utilisation selon la revendication 11, pour combattre les mycètes phytopathogènes.