

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.11.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 15.05.92 Bulletin 92/20.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC AGROCHIMIE — FR.

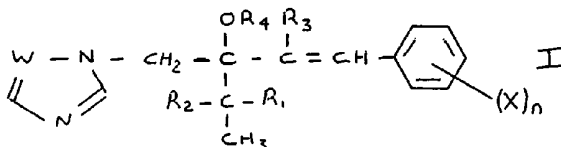
⑦2 Inventeur(s) : Greiner Alfred, Hutt Jean et Mugnier Jacques.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Rhône-Poulenc Agrochimie D.P.I. - Patrick Ranguis.

⑤4 Procédé pour protéger les produits de multiplication des végétaux à l'aide de triazolyl ou imidazolyl méthyl allyl alcool et composés nouveaux pour mettre en œuvre le procédé.

⑤7 L'invention concerne un procédé pour protéger à titre curatif ou préventif les produits de multiplication des végétaux et les végétaux en résultant contre les maladies fongiques, caractérisé en ce que l'on applique audit produit de multiplications une composition fongicide contenant un support inerte acceptable en agriculture, éventuellement un tensio actif également acceptable en agriculture et au moins un azole de formule



dans laquelle de préférence

W est -N= ou -CH=, R₄ = H, X = halogène, n = 1, 2, 3, R₁, R₂ sont H ou alkyle ou cyclalkyle.

L'invention concerne également les produits de multiplication des végétaux (notamment les graines) revêtus de tels composés.



Procédé pour protéger les produits de multiplication
des végétaux à l'aide de triazolyl/ou imidazolyl-méthyl
allyl alcool et composés nouveaux pour mettre en oeuvre
le procédé

5 L'invention concerne un procédé pour protéger à
titre curatif ou préventif les produits de
multiplication des végétaux et les végétaux en
résultant contre les maladies fongiques par application
auxdits produits de multiplication d'un composé
10 azolique.

Elle concerne également les produits de
multiplication des végétaux revêtus desdits composés
azoliques.

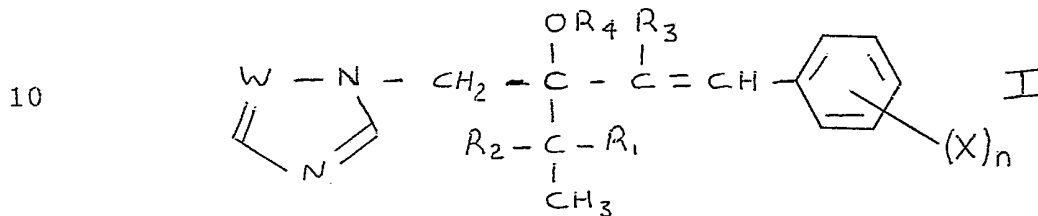
Elle concerne également les composés nouveaux pour
15 mettre en oeuvre le procédé.

On connaît dans l'art des azolylméthyl
allylalcools utiles comme fongicides foliaire notamment
par EP-A-52424, EP-A-333059, EP-A-40345, FR-A-2634482,
FR-A-2638454. Ces composés sont néanmoins réputés pour
20 présenter un effet physiologique important sur les
plantes (régulation de croissance, phytotoxicité).

De façon la plus inattendue qu'il soit, il a été
trouvé que certains azolylméthylallylcools déjà connus
ou non décrits jusqu'à présent permettaient, en raison
25 de leur absence de phytotoxicité, une utilisation dans
le cadre de la protection des produits de
multiplication des végétaux mais encore permettaient de
protéger la culture après la levée qui a lieu
normalement cinq jours après le semis, éventuellement
30 jusqu'à la récolte et avait comme intérêt industriel
majeur d'éviter dans de nombreux cas un ou plusieurs
traitements foliaires.

L'invention concerne donc en premier lieu un
procédé pour protéger à titre curatif ou préventif les

produits de multiplications des végétaux et les
 végétaux en résultant contre les maladies fongiques,
 caractérisé en ce que l'on applique audit produit de
 multiplications une composition fongicide contenant un
 5 support inerte acceptable en agriculture,
 éventuellement un tensio actif également acceptable en
 agriculture et au moins un azole de formule :



dans laquelle :

- 15 - W représente un groupe trivalent constitué soit d'un
 groupe = CH-, soit d'un atome d'azote -N = ,
 - X est un atome d'halogène, notamment le chlore, le
 brome, le fluor, ou un groupe C₁-C₄ alkyle ou C₁-C₄
 alkoxy éventuellement halogéné.
- 20 - n est un nombre entier positif ou nul, inférieur à 6,
 les groupements X pouvant être identiques ou différents
 lorsque n est plus grand que 1,
 - R₁, R₂, identiques ou différents, représentent
 l'atome d'hydrogène ou un radical C₁-C₄ alkyle
- 25 éventuellement substitué (par exemple par un ou
 plusieurs atomes ou radicaux tels que les atomes
 d'halogènes, les radicaux C₁-C₄ alkoxy), les radicaux
 C₃-C₇ cycloalkyle , C₆-C₁₀ aryle (notamment phényle),
 C₇-C₁₁ aralkyle (notamment benzyle), ces divers
- 30 radicaux pouvant être éventuellement substitués (par
 exemple par un ou plusieurs atomes ou radicaux tels que
 les atomes d'halogènes, les radicaux C₁-C₄ alkyle, les
 radicaux mono ou polyhalo C₁-C₄ alkyle, les radicaux
 C₁-C₄ alkoxy et les radicaux mono ou polyhalo C₁-C₄

alkoxy), R₁, R₂ ensemble peuvent former une chaîne C₂-C₅ hydrocarbonée constituant un cycle avec le carbone auquel R₁, R₂ sont reliés, cette chaîne étant éventuellement substituée comme pour les radicaux C₆-C₁₀ aryle précédemment cités.

5 R₄ représente l'atome d'hydrogène, un radical C₁-C₄ alkyle éventuellement substitué (par exemple par un ou plusieurs atomes ou radicaux tels que les atomes d'halogènes, les radicaux C₁-C₄ alkoxy,

10 R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical C₁-C₆ alkyle éventuellement substitué (par exemple par un ou plusieurs atomes ou radicaux tels que les atomes d'halogène, les radicaux C₁-C₄ alkoxy) ou C₃-C₇ cycloalkyle éventuellement substitué comme pour les radicaux R₁ ou R₂ ci-dessus,

15 R₃ est encore un radical C₁-C₆ alkoxy substitué éventuellement comme le radical C₁-C₆ alkyle ou un atome d'halogène (de préférence F, Cl, Br) et les sels acceptables en agriculture de ces composés.

20 L'invention concerne également les formes salifiées des composés selon l'invention. Les formes salifiées sont les formes acceptables en agriculture parmi lesquelles on peut citer : les chlorhydrate, sulfate, oxalate, nitrate ou arylsulfonate ainsi que les complexes d'addition de ces composés avec des sels métalliques, et notamment des sels de fer, chrome, 25 cuivre, manganèse, zinc, cobalt, étain, magnésium et aluminium.

30 A titre d'exemple, des complexes avec le zinc peuvent être obtenus en faisant réagir le composé de formule I avec le chlorure de zinc.

Au sens du présent texte, on entend que lorsque aucune précision n'est donnée les radicaux concernés peuvent être ramifiés ou linéaires. Le terme

éventuellement halogéné signifie éventuellement mono ou poly halogéné.

La stéréochimie de la double liaison compte tenu des contraintes stériques est telle que majoritairement le groupe phényle est en opposition (trans) par rapport au carbone qui porte le groupe azolylméthyle.

Les composés de formule I et les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation et qui seront définis à l'occasion de la description de ces procédés peuvent exister sous une ou plusieurs formes d'isomères selon le nombre de centres asymétriques de la molécule. L'invention concerne donc aussi bien tous les isomères optiques que leurs mélanges racémiques et les diastéréoisomères correspondants. La séparation des diastéréoisomères et/ou des isomères optiques peut s'effectuer selon les méthodes connues en soi.

En vue des applications fongicides selon l'invention il a été trouvé que l'invention concernait de préférence les composés de formule I dans laquelle $n = 1, 2$ ou 3 , et de préférence X est un halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

Il a été également trouvé qu'il était préférable d'utiliser les composés de formule I dans laquelle $n = 1$ ou 2 , et X est un atome d'halogène placé en para lorsque $n = 1$ et méta para ou ortho para lorsque $n = 2$, de préférence $n = 1$ et X est placé en para.

Très avantageusement X est l'atome de chlore .

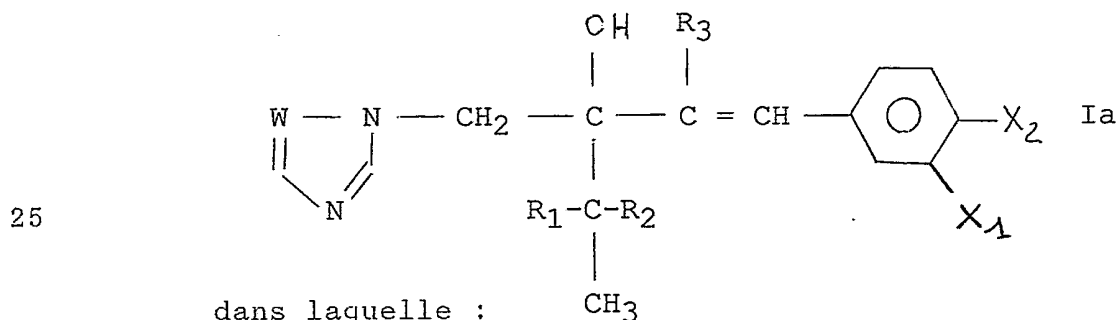
Compte tenu des restrictions définies ci-dessus prises séparément ou en combinaisons il a été trouvé qu'il était préférable en raison des propriétés fongicides d'utiliser les composés de formule I dans laquelle W est $-N =$.

Compte tenu ou non des restrictions définies ci-dessus prises séparément ou en combinaisons il a été trouvé qu'il était préférable en raison des propriétés fongicides d'utiliser les composés de formule I dans laquelle R₁ et R₂ sont choisis parmi l'atome d'hydrogène ou les radicaux C₁-C₄ alkyle, de préférence méthyle, éthyle.

Compte tenu ou non des restrictions définies ci-dessus prises séparément ou en combinaisons il a été trouvé qu'il était préférable en raison des propriétés fongicides d'utiliser les composés où R₄ est l'atome d'hydrogène ou C₁-C₄ alkyle, très avantageusement R₄ est l'atome d'hydrogène.

Compte tenu ou non des restrictions définies ci-dessus prises séparément ou en combinaisons il a été trouvé qu'il était préférable en raison des propriétés fongicides d'utiliser les composés où R₃ est un atome d'hydrogène ou est un radical C₁-C₄ alkyle de préférence méthyle ou éthyle.

On préfère les composés répondant à la formule Ia:



dans laquelle :

X₁ est H ou Hal (de préférence Cl)

X₂ est Hal (de préférence Cl)

R₃ est l'atome d'hydrogène ou un radical, C₁-C₄ alkyle (de préférence méthyle, éthyle),

R₁, R₂ sont choisis parmi l'atome d'hydrogène ou les radicaux C₁-C₄ alkyle (de préférence méthyle).

De préférence les composés sont les suivants :

- 1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-3-ol-1-pentène.

(W = N, X = 4-Cl, R₄ = H, R₃ = H, R₁ = R₂ = CH₃)

5 - 2-(4-chlorobenzylidène)-4-méthyl-3-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-3-pentanol.

(W = N, X = 4-Cl, R₄ = H, R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ = CH₃)

- 1-(4-chlorophenyl)-4-méthyl-3-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-3-ol-1-pentène.

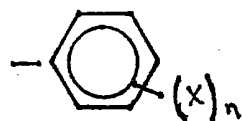
(W = N, X = 4-Cl, R₄ = H, R₃ = H, R₁ = H, R₂ = CH₃)

10 - 2-(4-chlorobenzylidène)-4,4-diméthyl-3-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-3-pentanol

(W = N, X = 4 Cl, R₃ = R₂ = R₁ = CH₃)

L'invention concerne également les composés de formule I à l'exception des composés suivants :

15



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	W
2,4-dichlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
4-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
20 4-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
4-fluorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
4-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
2-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
2-chloro-4-fluorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
25 2-fluoro-4chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
4-chlorophenyl	-1-methylcyclopropyl	H	H	H	N
4-methoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
4-methylphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
4-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N
30 4-fluorophényl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N
phenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
4-methoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N
2-methylphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
2-methylphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH

4-fluorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
4-methylphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
2,6-dichlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH

5 Par le terme "produit de multiplication", on entend désigner toutes les parties génératives de la plante qu'on peut utiliser pour la multiplication de celle-ci. On citera par exemple les graines (semences au sens étroit), les racines, les fruits, les
 10 tubercules, les bulbes, les rhizomes, les parties de plantes. On mentionnera également les plantes germées et les jeunes plants qui doivent être transplantés après germination ou après la sortie de terre. Ces jeunes plants peuvent être protégés avant la
 15 transplantation par un traitement total ou partiel par immersion.

On préférera les graines pour les cultures autres que la pomme de terre.

20 Parmi les produits de multiplication convenant pour le procédé de traitement selon l'invention on préférera les :

- graines de dicotylédones : pois, concombre, melon, soja, coton, tournesol, colza, haricot, lin, betterave

25 - graines de monocotylédones : céréales (blé, orge, seigle, avoine), maïs, riz

- ou les tubercules de pomme de terre.

De préférence les graines seront revêtues de 0,1 à 500 g de matière active par quintal de graine, de
 30 préférence 1 à 400 g par quintal.

De préférence, dans le cas des tubercules, celles-ci sont revêtues d'une quantité de matière active correspondant au trempage dudit produit dans une

composition contenant 0,1g/l à 100 g/l de matière active.

Les compositions selon l'invention contiennent habituellement entre 0,5 et 95 % de matière active.

5 Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc
10 généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc ...) ou liquide (eau, alcools, cétones,
15 fractions de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés, etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique
20 ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras
25 ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés.
30 La présence d'au moins un agent tensioactif est souvent requise parce que la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, des pigments, des colorants, des polymères.

Plus généralement, les compositions selon l'invention peuvent être associées à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation pour application du traitement de semences notamment.

On notera à ce propos que dans le jargon des hommes de métier, le terme traitement de semences se rapporte en fait au traitement des graines.

Les techniques d'application sont bien connues de l'homme de métier et elles peuvent être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention.

On pourra citer par exemple le pelliculage ou l'enrobage.

Parmi les compositions, on peut citer de manière générale les compositions solides ou liquides. Ces compositions sont diluées à l'eau de manière à donner un mélange homogène pouvant être utilisé dans les équipements habituels pour traiter les produits de multiplication notamment les semences.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en composé de formule (I) pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en composé de formule (I) dans ces granulés étant entre 1 et 80 % pour ces derniers cas).

Les compositions peuvent encore être utilisées sous forme de poudre pour poudrage ; on peut ainsi utiliser une composition comprenant 50 g de matière active, 10 g de silice finement divisée, 10 g de pigment organique et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes, les granulés dispersables.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,01 à 20 % de matière active.

Par exemple, en plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés comme les stabilisants, les agents tensio-actifs, les agents de pénétration, les inhibiteurs de corrosion, les colorants ou les adhésifs précédemment cités.

A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée, qui conviennent particulièrement à l'application sur les semences.

Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière

active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des pigments, des colorants, des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des pigments, des colorants, des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc ...

Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement la matière active dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application sur les semences.

A la place des poudres mouillables, on peut réaliser des pâtes. Les conditions et modalités de réalisation et d'utilisation de ces pâtes sont

semblables à celles des poudres mouillables ou poudres à pulvériser.

Les granulés dispersables sont habituellement préparés par agglomération, dans des systèmes de granulation appropriés, des compositions de type poudre
5 mouillable.

Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre
10 mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une
15 "mayonnaise".

Parmi ces compositions, l'homme de métier choisira avantageusement celle ou celles convenant selon les conditions de mise en oeuvre.

Selon une variante préférée la composition selon l'invention contiendra également un pigment connu en
20 soi pour diminuer la phytotoxicité des triazoles. Cette variante peut être intéressante dans le cas des fortes doses de fongicide, pour les dicotylédones surtout.

Dans le cas du riz, il a été trouvé que la
25 composition avait également un effet désinfectant.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour la protection tant préventive que curative des produits de multiplication des végétaux contre les champignons, notamment de type basidiomycètes,
30 ascomycètes, adelomycètes ou fungi-imperfecti, en particulier les rouilles, les caries, les oïdium, le piétin-verse, les fusarioses, fusarium roseum, fusarium nivale, helminthosporioses, rhynchosporioses, septorioses, rhizoctones des végétaux et des plantes en

général et en particulier des céréales telles que le blé, l'orge, le seigle , l'avoine et leurs hybrides et aussi le riz et le maïs.

Le procédé selon l'invention permet en particulier

5 de lutter contre les champignons notamment de type basidiomycètes, ascomycètes, adelomycètes ou fungi-imperfecti comme *Botrytis cinerea*, *Erysiphe graminis*, *Puccinia graminis*, *Puccinia recondita*, *Piricularia oryzae*, *Cercospora beticola*, *Puccinia striiformis*,

10 *Erysiphe cichoracearum*, *Rhinchosporium secalis*, *Fusarium*, *Solani*, *Fusarium oxysporum* (melonis par exemple), *Pyrenophora avenae*, *Septoria tritici*, *Septoria avenae*, *Wetzelinia sclerotiorum*, *Mycosphaerella fijiensis*, *Alternaria solani*,

15 *Aspergillus niger*, *Cercospora arachidicola*, *Cladosporium herbarum*, *Tilletia caries*, *Tilletia controversa*, *Fusarium roseum*, *Fusarium nivale*, *Helminthosporium oryzae*, *Helminthosporium teres*, *Helminthosporium gramineum*, *Helminthosporium sativum*,

20 *Penicillium expansum*, *Pestalozzia* sp, *Phoma betae*, *Phoma foveata*, *Phoma ligam*, *Ustilago maydis*, *Ustilago nuda*, *Ustilago hordei*, *Ustilago avenae*, *Verticillium dahliae*, *Ascochyta pisi*, *Guignardia bidwellii*, *Corticium rolfsii*, *Phomopsis viticola*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia minor*, *Coryneum cardinale*,

25 *Rhizoctonia solani*, *Acrostalagmus koningi*, les *Alternaria*, les *Colletotrichum*, *Corticium rolfsii*, *Diplodia natalensis*, *Gaeumannomyces graminis*, *Gibberella fujikuroi*, *Hormodendron cladosporioides*,

30 *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces varioti*, *Pellicularia sasakii*, *Phellinus megaloporus*, *Sclerotium rolfsii*, *Stachybotris atra*, *Trichoderma pseudokoningi*, *Trichothecium roseum*.

Le procédé permet de lutter efficacement au niveau des maladies des céréales (oïdium, rouille, piétin-verse, rhinchosporiose, helminthosporioses, septorioses et fusarioses). Elles présentent également un grand intérêt en raison de leur activité sur la pourriture grise (Botrytis) et les cercosporioses, et, de ce fait, elles peuvent être appliquées sur des produits de multiplication de cultures aussi variées que la vigne, les cultures maraichères et l'arboriculture et les cultures tropicales telles que l'arachide, le bananier, le caféier, la noix de pécan et d'autres.

Ces compositions sont également utiles dans le cadre de la désinfection des semences de céréales contre *Ustilago nuda*, *Septoria nodorum*, *Tillatia caries* et *Tilletia controversa*, *Hemin thosporium gramineum* et de nombreuses espèces de *Fusarium*.

L'invention a également pour objet le produit de multiplication des végétaux avec les variantes préférées telles qu'elles ont été définies ci-dessus revêtus et/ou contenant au moins un composé selon l'invention.

Elle a également pour objet le produit de multiplication des végétaux revêtu de la composition fongicide telle que définie ci-dessus avec donc l'agent tensio actif éventuel et le support éventuellement.

Le terme revêtu de et/ou contenant signifie que la matière active se trouve majoritairement à la surface du produit lors de l'application encore qu'une partie plus ou moins significative puisse y pénétrer selon le mode d'application. Quand ledit produit de multiplication est replanté, il absorbe la matière active.

En fait commercialement on peut avancer que la matière active est à la surface la plupart du temps en majorité.

De préférence le produit de multiplication est
5 choisi parmi les graines choisies avantageusement parmi les graines :

- dicotyledones : pois, concombre, soja, melon, coton, tournesol, colza, haricot, lin, betterave

- monocotyledones : blé tendre d'hiver, blé tendre
10 de printemps, blé dur, orge, seigle, avoine, luzerne, maïs, riz.

De préférence les graines sont revêtues à raison de 0,1 à 500 g de matière active par quintal de graine et de préférence 1 à 400 g/quintal.

15 Une autre variante avantageuse consiste en ce que le produit de multiplication est un tubercule de pomme de terre de préférence revêtu d'une quantité de matière active correspondant au trempage dudit produit dans une solution contenant 0,1 g/l à 100 g/l de matière active.

20 L'invention concerne également une composition fongicide destinée à mettre en oeuvre le procédé selon l'invention.

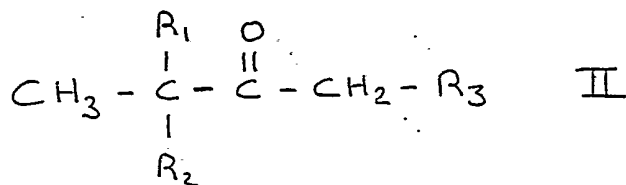
De préférence, la composition contient 0,5 à 95 % de matière active.

25 Procédé de préparation

La présente invention concerne également des procédés de préparation des composés selon l'invention.

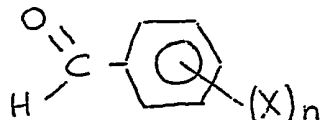
Dans l'exposé qui va suivre les substituants décrits ci-dessous ont la même signification que ceux
30 indiqués plus haut, sauf indication contraire.

Le procédé dans le cas où R₃ est différent de l'atome d'halogène ou du radical C₁-C₆ alkoxy et R₄ est hydrogène consiste à condenser une cétone de formule



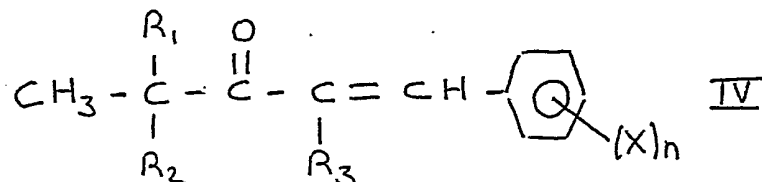
avec un aldehyde de formule :

5



en présence d'une base et, éventuellement d'un solvant,
au moyen de la réaction bien connue d'aldolisation
crotonisation de façon à obtenir le composé de formule:

10



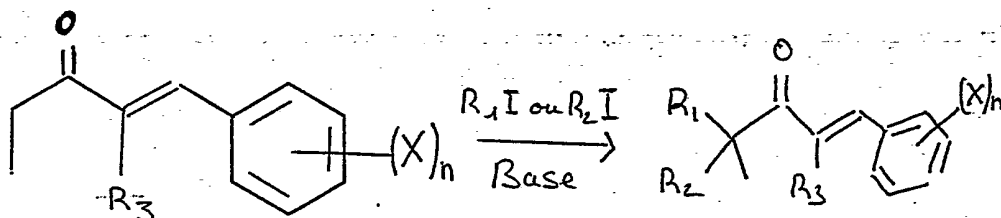
15

la base pouvant être NaOH, KOH, LiOH, Ba(OH)₂ ou
diisopropylamide de lithium, hydrure de sodium,
méthylate ou ethylaté de sodium ou diethylamide de
lithium, le solvant pouvant être un alcool ou un éther
(THF, éther éthylique, dioxane)

20

Les cétones citées ci-dessus de formule IV peuvent
également être obtenues par alkylation.

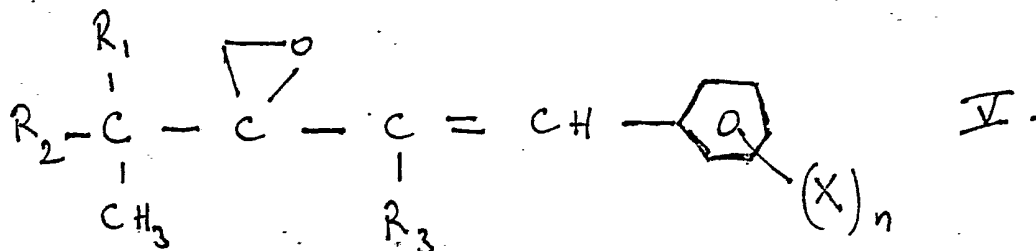
25



La base pouvant être NaOH, KOH ou un alcoolate de
sodium, le solvant étant le toluène, ou le THF ou la
NMP.

30

Ledit composé de formule (IV) est mis à réagir
avec un ylure de sulfonium comme décrit dans E.J.COREY
M. CHAYKOVSKY, J.Am.Chem. Soc 87, 1313, (1965) afin de
conduire aux oxiranes de formule :



5

On fait réagir ensuite l'oxiranne de formule V avec un imidazole ou un triazole non substitué en présence de base organique ou minérale par exemple la pyridine, la triéthylamine, la soude, la potasse, les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino terreux et les hydrures de métaux alcalins et dans un solvant approprié tel que par exemple les alcools, les cétones, les amides, les nitriles, les hydrocarbures aromatiques éventuellement halogénés, à une température comprise entre 80° et le reflux du solvant et dans un rapport molaire V : imidazole ou triazole de préférence compris entre 1,1 et 0,2 ce qui conduit aux composés de formule I annoncé.

Le composé de formule I dans laquelle R_4 est différent de l'atome d'hydrogène est obtenu par étherification des composés de formule I dans laquelle R_4 est l'atome d'hydrogène selon des méthodes conventionnelles bien connues de l'homme de l'art : les éthers peuvent être obtenus en traitant un sel alcalin de l'alcool de formule (I) (par exemple un sel de lithium ou de sodium) avec l'halogène approprié de formule $R_4\text{Hal}$.

Dans le cas où R_3 est un atome d'halogène on prépare les composés de formule (I) en halogénant la cétone alpha-éthylénique de formule IV puis en déshalogénant la cétone dihalogénée au moyen d'une base organique ou minérale comme la soude, la potasse, la triéthylamine dans un solvant aprotique.

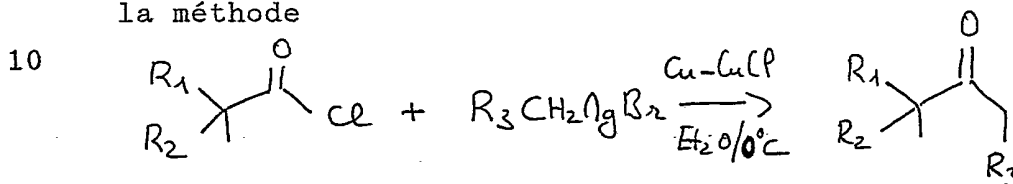
30

La suite de réactions identiques aux précédentes permet d'obtenir les composés de formule (I) annoncés.

Dans le cas où R_3 est C_1-C_6 alcoxy éventuellement substitué on fait réagir la cétone de formule IV où R_3 est un atome d'halogène obtenue au paragraphe précédent avec un alcolate dans l'alcool correspondant.

Remarques

Les cétones de départ peuvent être obtenues selon la méthode



décrite dans la littérature :

(J.E. Dubois, M. Boussu Tetrahedron Lett. 1970, 2523

15 $R_1, R_2, R_3 = H, C_1-C_4$ alkyle, haloalkyle.

Exemple I

Préparation du (E)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-diméthyl-3-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-3-ol-1-pentène.

A un mélange de 136 ml de pinacolone, 141 g de p-chlorobenzaldehyde et 400 ml d'éthanol sont ajoutés
 20 6,6g de potasse en poudre. Lorsque toute la potasse est dissoute, la température du milieu réactionnel est de 50°C. Lorsque la température retombe à 45°C, un solide blanc commence à cristalliser à partir du milieu
 25 réactionnel. Après 1h, l'épaisse bouillie est filtrée et les cristaux sont lavés avec 200 ml de méthanol. A partir des eaux mères se déposent encore d'autres cristaux qui sont filtrés et lavés avec 100 ml de methanol. Le solide obtenu est séché sous vide à 50°C
 30 177g de cristaux sont obtenus dans ce premier jet (79 % du rendement théorique). En laissant dans un cristalliseur pendant une nuit, la quantité de cristaux recueillie est portée à 202 g. Le composé est le (E)-1-

(4-chlorophenyl)-4,4-diméthyl-3-one -1-pentène. (F = 86°).

5 A un mélange de 50 g de 1-(4-chlorophenyl)-4,4-diméthyl-1-pentène-3-one et 51g de méthylsulfate de triméthylsulfonium dans 250 ml de NMP entre 0°C et 10°C sont ajoutés 47 g de potasse en poudre. Après 30 mn, 30 g de 1, 2, 4-triazole sont ajoutés et la solution est chauffée à 80°C pendant 2 h. Le mélange est versé dans 11 d'eau et extrait avec 500 ml d'acétate d'éthyle. La
10 phase organique est lavée avec 500 ml d'eau. Après évaporation, 150 ml d'éther diisopropylique sont ajoutés. 16 g de solide blanc (F = 131°C) sont obtenus par cristallisation.

Exemple II

15 Préparation du 2-(4-chlorobenzylidène)-4-méthyl-3-(1, 2, 4-triazol-1-ylméthyl)-3-pentanol.

Un mélange de 158 ml de 3-pentanone, 70,3 g de p-chlorobenzaldehyde, 6,6 g de potasse en poudre et 250 ml d'éthanol est chauffé à reflux pendant 1 h.

20 Le mélange est ensuite versé dans 250 ml d'eau contenant 5 % d'acide acétique et extrait avec 250 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur NO_2SO_4 et filtrée. Le solvant et l'excès de 3-pentanone est évaporé. 200 ml de pentane sont ajoutés et 58,8 g
25 de cristaux jaunes sont obtenus (F = 61°C). Le composé est le 2-(4-chlorobenzylidène)-3-pentanone.

30 Un mélange de 38,7 g de 2-(4-chlorobenzylidène)-3-pentanone, 49 g de potasse en poudre, 46 ml d'iodure de méthyle, 300 ml de toluène est chauffé à reflux pendant 1 h. Le mélange est filtré sur silice et évaporé. Le résidu est distillé sous vide (Eb = 200°C, $5 \cdot 10^{-2}$ Mbar) pour obtenir 18,7 g de liquide qui est le 2-(4-chlorobenzylidène)-4-méthyl-3-pentanone.

A un mélange de 18,7 g de 2-(4-chlorobenzylidène)-4-méthyl-3-pentanone 19 g de méthylsulfate de triméthylsulfonium, 100 ml d'acétonitrile et 2 ml d'eau sont ajoutés 20 g de potasse en poudre. Après 2 h, le
5 mélange est versé dans 200 ml d'eau et 100 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et évaporée. Le résidu, dissous dans 100 ml de NMP est versé sur 23 g de 1H-1, 2, 4-triazole, 46 g de carbonate de potassium et chauffé à 80°C pendant 5 h.
10 Le mélange est ensuite versé dans 500 ml d'eau et extrait avec 2 x 100 ml d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec 200 ml d'eau, puis 200 ml de solution saturée de NaCl et séchée sur Na_2SO_4 . Après évaporation, le résidu est purifié par chromatographie
15 sur silice (heptane 50-acétate d'éthyle 45-méthanol 5). 5,2 g de solide blanc pulvérulent (F = 98°C) est ensuite obtenu par trituration avec de l'éther diisopropylique.

Exemple III

20 Préparation du 2-(4-chlorobenzylidène)-4,4-diméthyl-3-(1, 2, 4-triazol-1-ylméthyl)-3-pentanol.

A 116 ml de n-butyllithium dans 100 ml de THF à 0°C sont ajoutés 29,6 ml de diéthylamine. 30 g de 2,2-diméthyl-3-pentanone dans 50 ml de THF sont ajoutés,
25 suivis de 36,5 g de p-chlorobenzaldehyde dans 100 ml de THF. Lorsque l'addition est finie, la température est ramenée à 25°C. Après 1h, 250 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés et le mélange est agité pendant 1 h. 250 ml de dichlorométhane sont ajoutés. La phase
30 organique est séchée sur Na_2SO_4 et évaporée. Le brut est purifié par chromatographique sur silice (heptane 95-acétate d'éthyle 5). 8,5 g de liquide jaune sont obtenus. Ce composé est le 2-(4-chlorobenzylidène)4,4-diméthyl-3-pentanone on fait réagir ce dernier composé

comme à l'exemple II par la réaction de Johnson Corey avec le 1H-1, 2, 4-triazole pour obtenir le produit souhaité.

Test biologique in vivo sur

5 "Puccinia recondita" par application en traitement de semences.

On prépare par broyage fin une émulsion aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- 10 - matière active à tester : 60 mg
- Tween 80 (agent tensio actif) constitué d'un oléate de dérivé polyoxyéthylène du sorbitan) dilué à 10 % dans l'eau : 0,3 ml
- on complète à 60 ml d'eau.

15 Cette émulsion aqueuse est ensuite diluée par de l'eau pour obtenir la concentration désirée.

Des graines de blé variété Talent sont traitées avec la bouillie obtenue aux doses de 6, 12, 25, 50, 100, 200 g/q , semées dans un substrat composé d'un mélange tourbe terre pouzzolane 50/50. 15 jours après le semis les plantules sont inoculées par une suspension aqueuse de spores (50000 Sp/cm³) pulvérisée. Cette suspension a été obtenue à partir de plants contaminés.

25 La lecture des résultats est faite 30 jours et 45 jours après le semis.

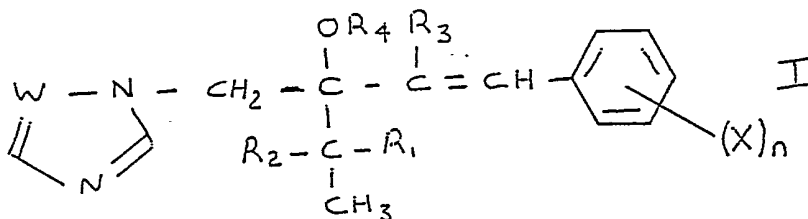
Aux doses indiquées avec les composés 1, 2, 3 le pourcentage d'infection est nul 30 jours après le semis, les plantules issues de graines non traitées étant contaminées à 100 %. On observe aucune réduction de taille excepté un faible effet régulateur de croissance à la plus forte dose.

30

REVENDEICATIONS

1) Procédé pour protéger à titre curatif ou préventif les produits de multiplications des végétaux et les végétaux en résultant contre les maladies fongiques, caractérisé en ce que l'on applique audit produit de multiplications une composition fongicide contenant un support inerte acceptable en agriculture, éventuellement un tensio actif également acceptable en agriculture .

et au moins un azole de formule :



dans laquelle :

- W représente un groupe trivalent constitué soit d'un groupe = CH-, soit d'un atome d'azote -N=,

- X est un atome d'halogène, notamment le chlore, le brome, le fluor, ou un groupe C₁-C₄ alkyle ou C₁-C₄ alkoxy éventuellement halogéné.

n est un nombre entier positif ou nul, inférieur à 6, les groupements X pouvant être identiques ou différents lorsque n est plus grand que 1,

R₁, R₂, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un radical C₁-C₄ alkyle éventuellement substitué (par exemple par un ou plusieurs atomes ou radicaux tels que les atomes d'halogènes, les radicaux C₁-C₄ alkoxy), les radicaux C₃-C₇ cycloalkyle, C₆-C₁₀ aryle (notamment phényle), C₇-C₁₁ aralkyle (notamment benzyle), ces divers radicaux pouvant être éventuellement substitués (par exemple par un ou plusieurs atomes ou radicaux tels que les atomes

d'halogènes, les radicaux C₁-C₄ alkyle, les radicaux mono ou polyhalo C₁-C₄ alkyle, les radicaux C₁-C₄ alkoxy et les radicaux mono ou polyhalo C₁-C₄ alkoxy), R₁, R₂ ensemble peuvent former une chaîne C₂-C₅ hydrocarbonée constituant un cycle avec le carbone auquel R₁, R₂ sont reliés, cette chaîne étant éventuellement substituée comme pour les radicaux C₆-C₁₀ aryle précédemment cités

5
R₄ représente l'atome d'hydrogène, un radical C₁-C₄ alkyle éventuellement substitué (par exemple par un ou plusieurs atomes ou radicaux tels que les atomes d'halogènes, les radicaux C₁-C₄ alkoxy,

10
R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical C₁-C₆ alkyle éventuellement substitué (par exemple par un ou plusieurs atomes ou radicaux tels que les atomes d'halogène, les radicaux C₁-C₄ alkoxy) ou C₃-C₇ cycloalkyle éventuellement substitué comme pour les radicaux R₁ ou R₂ ci-dessus,

15
R₃ est encore un radical C₁-C₆ alkoxy substitué éventuellement comme le radical C₁-C₆ alkyle ou un atome d'halogène (de préférence F, Cl, Br) et les sels acceptables en agriculture de ces composés.

20
2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le composé de formule I, n = 1, 2 ou 3.

25
3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que X est un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, le fluor.

30
4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que n = 1 ou 2 et X est placé en para lorsque n = 1 et meta para lorsque n = 2.

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que n = 1.

6) Procédé selon l'une des revendications 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que X est l'atome de chlore.

7) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le composé de formule I, W est l'atome d'azote.

5 8) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le composé de formule I, R₁, R₂ sont choisis parmi l'atome d'hydrogène ou les radicaux C₁-C₄ alkyle, de préférence méthyle ou éthyle.

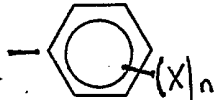
10 9) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le composé de formule I, R₄ est l'atome d'hydrogène ou un radical C₁-C₄ alkyle, de préférence l'atome d'hydrogène.

15 10) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le composé de formule I, R₃ est l'hydrogène ou un radical C₁-C₄ alkyle, de préférence méthyle ou éthyle.

11) Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition contient 0,5 à 95% de composé de formule I.

20 12) Produit de multiplication des végétaux recouvert d'une composition telle que définie aux revendications 1 à 11, ou d'un composé de formule I tel que défini aux revendications 1 à 10.

25 13) Composés azoliques de formule I tels que définis aux revendications 1 à 10, à l'exception des composés suivants :



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	W
2,4-dichlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
4-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
30 4-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
4-fluorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
4-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
2-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
2-chloro4-fluorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N

	2-fluoro-4chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
	4-chlorophenyl		-1-methylcyclopropyl-	H	H	N
	4-methoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
	4-methylphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
5	4-chlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N
	4-fluorophényl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N
	phenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
	4-methoxyphenyl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N
	2-methylphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	N
10	2-methylphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
	4-fluorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
	4-methylphenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH
	2,6-dichlorophenyl	CH ₃	CH ₃	H	H	CH