(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 682 379**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 12647**

(51) Int Cl[5] : C 07 D 231/16, 405/10, 231/12; A 01 N 43/56

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 09.10.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 16.04.93 Bulletin 93/15.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

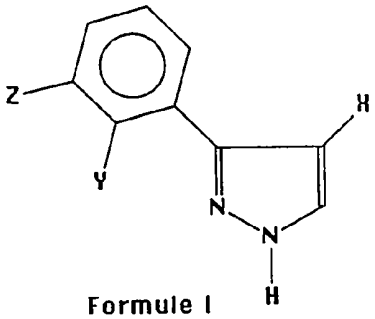
(72) **Inventeur(s) :** Chêne Alain, Peignier Raymond et Vors Jean-Pierre.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Rhône Poulenc Agrochimie D.P.I. - François Chrétien.

(54) Nouveaux phénylpyrazoles fongicides.

(57) Phényl pyrazoles
Ils sont de formule



Formule I

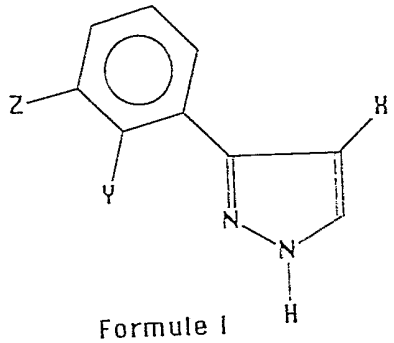
dans laquelle:
X = H, hal.
Y, Z = H, hal, OH, NO_2, alcoyle (C_1-C_4) alcoxy (C_1-C_4) alcoylthio (C_1-C_4) est substitué.
Y, Z peuvent former un pont carbonné de 1 à 4 chaînons, dont 1 peut être un hétéroatome, éventuellement substitués.
Produits utilisables comme fongicides en agriculture.

FR 2 682 379 - A1

DESCRIPTION

La présente invention concerne de nouveaux dérivés de la famille des 3-phénylpyrazoles, leurs procédés de préparation, les compositions les contenant et leur utilisation pour la protection des plantes contre les maladies fongiques.

L'invention a plus spécialement pour objet des dérivés 3-phénylpyrazoles, caractérisés en ce qu'ils sont de formule :



Formule I

dans laquelle :

X est un atome d'hydrogène ou d'halogène,

Y et Z , identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène, mais pas ensemble, ou d'halogène,un groupe hydroxy ou nitro, un groupe alcoyle, alcoxy ou alcoylthio, la partie de 1 à 4 atomes de carbone et pouvant être substitué par au moins un atome d'halogène ou un hétéroatome ;

Y et Z peuvent également être reliés entre eux par un pont carboné comprenant de 1 à 4 chaînons, dont au moins un peut être remplacé par un un atome d'oxygène,de soufre ou d'azote, les carbones de ce pont pouvant être ou non substitués par au moins un atome d'halogène et/ou au moins un groupe alcoyle, alcoxy ou alcoylthio tel que défini ci-dessus.

De préférence, dans la formule, X est un atome de chlore ou de brome.

D'autres dérivés préférés sont tels que ,dans la formule I, Y et/ou Z sont un atome d'hydrogène ou de chlore.

D'autres dérivés préférés sont tels que ,dans la formule I, Y et Z comprennent 3 ou 4 chaînons.

D'autres dérivés préférés sont tels que ,dans la formule I, Y et Z forment un pont méthylènedioxi éventuellement halogéné.

Les dérivés selon l'invention peuvent être préparés à l'aide de divers procédés en soi connus notamment dans les compilations "Comprehensive Heterocyclic Chemistry",A.R.Katritzky et C.W.Rees 1984, Vol.5, pages 239 à 241 et 263, Pergamon Press ; "Advances in Heterocyclic Chemistry",A.N.Kost et I.I.Grandberg, 1966, Vol.6,pages 391 à396, Academic Press et "The chemistry of heterocyclic compounds", L.C.Behr, R.Fusco et C.H.Jardoe,1967 J.Wiley & sons.

Un premier procédé consiste à faire réagir un 3-phénylpyrazole de formule II, dans laquelle Y et Z ont la même signification que dans la formule I, avec un agent d'halogénation.

Comme agent d'halogénation on peut citer , comme agent de chloration, le chlore, de préférence en milieu aqueux comme dans l'eau, ou organique tel que l'acide acétique ou le tétrachlorure de carbone, ou encore l'acide hypochloreux, l'acide chlorhydrique en présence d"eau oxygénée dasn l'acide acétique, ou encore le chlorure de sulfuryle ou un N-chloroimide tel que le N-chlorosuccinimide dans un solvant chloré tel que le dichlorométhane, ou encore le pentachlorure de phosphore.

La chloration peut être effectuée avec le chlore en milieu solvant organique , de préférence un acide carboxylique inférieur, à une température de 16 à 30°C, et de préférence à température ambiante, les réactifs étant dans un rapport molaire sensiblement stoechiométrique.La chloration peut également être effectuée avec le N-chlorosuccinimide en milieu solvant organique, de préférence un solvant chloré tel que le dichloroéthane, le 1,2 dichloroéthane à une température de 0°C à 80°C, et de préférence de 20°C à 50°C, les réactifs étant dans un rapport molaire sensiblement stoechiométrique.

Comme agent de bromation, on peut citer le brome, de préférence dans un solvant, aqueux tel que l'eau, en milieu acide par exemple nitrique ou acétique,en présence ou non d'une base tel que l'acétate de sodium, ou dans un solvant organique comme par exemple le chloroforme,ou encore le perbromure de pyridinium.

La bromation peut être effectuée par exemple, avec du brome en milieu solvant organique tel qu'un acide carboxylique inférieur, à une température de 16°C à de préférence à la température ambiante.

Comme agent de iodation, on peut utiliser l'iode en présence d'acide hypoiodeux ou en présence d'une base comme un hydroxyde alcalin ou un sel basique tel qur l'acétate de sodium, ou en présence d'un sel de nickel(II); on peut encore utiliser l'iode sur le sel d'argent (I) du pyrazole de formule I.

La fluoration peut s'effectuer à partir de dérivés de formule V, dans laquelle Y et Z ont la même signification que dans la formule I, par préparation du dérivé tétrafluoroborate de diazonium dérivé de groupe amine en 4 puis irradiation de ce composé.

Un second procédé en soi connu de préparation des dérivés de formule I selon l'invention, dans laquelle consiste à faire réagir un 4-formyl-3-phénylpyrazole de formule IV avec du brome dans l'acide acétique pour donner le 4-bromo-3-phénylpyrazole.

Les composés de formule II, peuvent être préparés ,de manière en soi connue, par réaction avec l'hydrazine d'un dérivé de formule III, dans laquelle X est un atome d'hydrogène et W est un radical hydroxyle ou un atome de chlore et Y et Z ont les mêmes significations que dans la formule I.

On peut également préparer de manière en soi connue les dérivés de formule II à partir de dérivés de formule III, dans laquelle X est un atome d'hydrogène et W un groupe dialcoylamino, Y et Z étant définis comme précedemment, par réaction avec de l'hydrate d'hydrazine, à une température de 10°C à 150°C,de préférence de 60°C à 120°C, avantageusement en milieu solvant organique, de préférence un acide carboxylique inférieur ou dans un

alcoolen présence d'un catalyseur acide organique ou minéral, le rapport molaire des 2 réactifs étant sensiblement stoechiométrique.

Les dérivés de formule III, dans laquelle X est un atome d'hydrogène et W un groupe dialcoylamino, Y et Z étant définis comme précedemment,peuvent être obtenus ,de manière en soi connue, par réaction d'acétophénones de formule IV, dans lesquellesY et Z sont définis comme précedemment, avec des acétals d'amide, des aminals d'esters ou des orthoaminals, de préférence en l'absence de solvant organique avec des dialcoyl(de préférence diméthyl ou diéthyl) acétals du N,N-diméthylformamide, à une température de 20°C à 130°C et de préférence de 70°C à 130°C.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif pour illustrer la préparation et l'activité fongicide des dérivés selon l'invention. La structure de ces derniers a été confirmée par analyse RMN.

EXEMPLE 1 :

On dissout, à température ambiante et sous agitation, 25g(0,162 mole) de 2'-choloroacétophénone dans 60 ml de N,N-diméthylformamide diméthylacétal. L'agitation est maintenue et le mélange réactionnel est chauffé pendant 4h30 à 80°C. Le milieu est concentré à sec, sous pression réduite. Le résidu est repris avec 150 ml de chlorure de méthylène. La solution organique résultante est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$,puis concentrée. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice(éluant : heptane/acétate d'éthyle 50/50). On obtient 27,0g(0,129 mole) de 1-(2-chlorophényl) 3-diméthylamino 2-propène-1-one (rendement 80%), sous forme de miel. dont la structure est confirmée par RMN.

EXEMPLES 2 à 10 :

En opérant comme à l'exemple 1 mais en utilisant des réactifs appropriés, on a obtenu les dérivés de formule III rassemblés dans le tableau A suivant :

EXEMPLE N°	Y	Z	Rdt (%)	F (°C) ou Analyse
2	F	H	66	RMN
3	H	Cl	63	72
4	Cl	Cl	87	89
5	OCF_2	O	76	84
6	SCH_3	H	95	RMN
7	CH_3	H	69	RMN
8	H	CH_3	73	45

EXEMPLE 9 :

On ajoute, lentement et à température ambiante, 7g(0,0540 mole) d'hydrate d'hydrazine à une solution de 10,5g(0,050 mole) de 1-(2-chlorophényl) 3-diméthylamino 2-propène 1-one ,préparée à l'exemple 1, dans 60ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité pendant 5 heures à température ambiante puis laissé au repos pendant 12 heures, avant d'être concentré à sec. Le résidu est recristallisé dans un mélange heptane/acétate d'éthyle. On obtient 6,9g (0,0386 mole) de 3-(2'-cholorophényl) 1H-pyrazole, qui fond à 93°C (rendement 77%).

EXEMPLES 10 à 15:

En opérant comme à l'exemple 9 mais en utilisant des réactifs appropriés, on a obtenu les dérivés de formule VI, rassemblés dans le tableau B suivant :

EXEMPLE N°	Y	Z	Rdt (%)	F (°C) ou Analyse n°
10	F	H	73	51
11	H	Cl	96	84
12	Cl	Cl	90	121
13	OCF_2	O	80	130
14	SCH_3	H	53	90
15	CH_3	H	92	RMN
16	H	CH_3	61	RMN

EXEMPLE 17 :

On dissout, à température et sous agitation, 3,5g de 3-(2-chlorophényl) 1H-pyrazole, préparé comme à l'exemple 9, dans 20ml d'acide acétique. Une solution de 3,76g (0,0235n mole) de brome dans 20ml d'acide acétique est ensuite coulée, goutte à goutte, dans le milieu réactionnel. L'agitation est maintenue pendant 1 heure à température ambiante puis l'acide acétique et l'excès de brome sont chassés sous pression réduite. Le résidu est repris au chlorure de méthylène et cette solution organique est lavée à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau,puis séchée sur $MgSO_4$, avant d'être concentrée à sec. Le résidu est recristallisé dans le pentane. On obtient 3,3g (0,0128 mole) de 3-(2'-chlorophényl) 4-bromo 1H-pyrazole, qui fond à 80°C (rendement 65%).

EXEMPLES 18 à 21 :

En opérant comme à l'exemple 17 mais en utilisant des réactifs appropriés, on a obtenu les dérivés de formule I, dans laquelle X est un atome de brome, rassemblés dans le tableau C suivant :

EXEMPLE N°	Y	Z	Rdt (%)	F (°C) ou Analyse n°
18	F	H	54	RMN
19	H	Cl	95	119
20	Cl	Cl	86	140
21	OCF_2	O	50	144

EXEMPLE 22 :

On dissout, à température et sous agitation, 6,8g (0,038 mole) de 3-(2'-chlorophényl) 1H-pyrazole, préparé comme à l'exemple 9, dans 30ml d'acide acétique.On introduit ensuite 2,9g(0,0409 mole) de chlore dans le milieu réactionnel. L'agitation est maintenue pendant 1 heure à température ambiante

puis l'acide acétique est chassé sous pression réduite. Le résidu est repris au chlorure de méthylène et cette solution organique est lavée à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau, puis séchée sur Na_2SO_4, avant d'être concentrée à sec. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant: heptane/acétate d'éthyle 60/40). On obtient 3,6g de 3-(2'-chlorophényl) 4-chloro 1H-pyrazole, qui est un miel (rendement 44%), dont les caractéristiques sont annexées (H).

EXEMPLE 23 :

2,3 g (0,015 mole) de 3-(3méthylphényl) 1H-pyrazole (préparé comme à l'exemple 16) est dissout dans 45 ml de dichlorométhane, à température ambiante et sous agitation. On ajoute ensuite 2,1 g (0,016 mole) de N-chlorosuccinimide, puis on poursuit l'agitation 60 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est alors concentré puis chromatographié sur colonne de silice (éluant heptane/acétate d'éthyle 80/20). On obtient 1,4 g (0,007 mole) de 4-chloro-3-(3-méthylphényl) 1H-pyrazole qui fond à 109°C (rendement 50 %).

EXEMPLES 24 à 26 :

En opérant comme à l'exemple 22 mais en utilisant des réactifs appropriés, on a obtenu les dérivés de formule I, dans laquelle X est un atome de chlore,rassemblés dans le tableau D suivant :

EXEMPLE N°	Y	Z	Rdt (%)	F (°C) ou Analyse n°
24	Cl	Cl	53	140
25	OCF_2	O	40	147
26	CH_3	H	88	RMN

EXEMPLE 35 : Test in vivo sur Botrytis cinerea sur feuille excisée de tomate (souches sensibles et résistantes aux benzimidazoles) :

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

- matière active : 60 mg
- agent tensioactif Tween 80, oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
- on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau pour obtenir la concentration désirée en matière active.

Des tomates cultivées en serre (variété Marmande) agées de 30 jours sont traitées par pulvérisation avec des suspensions aqueuses telles que définies ci-dessus et à diverses concentrations du composé à tester.

Au bout de 24 heures les feuilles sont coupées et mises dans une boîte de Pétri(diamètre 14 cm), dont le fond a été préalablement garni d'un disque de papier filtre humide (10 folioles par boîte).

L'inoculum est ensuite apporté à l'aide d'une seringue par dépôt de gouttes(3 par foliole) d'une suspension de spores de Botrytis cinerea, sensibles aux benzimidazoles ou résistants aux benzimidazoles, obtenue à partir de cultures de 15 jours, mises ensuite en suspension à raison de 150 000 unités par cm^3.

Le contrôle est fait 6 jours après la contamination en comparaison avec un témoin non traité.

Dans ces conditions, on observe, à la dose de 1 g/l, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants :

- Botrytis sensibles aux benzimidazoles: 9, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 25.

EXEMPLE 36 : Test in vivo sur Pyricularia oryzae responsable de la piriculariose du riz :

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

- matière active : 60 mg
- agent tensioactif Tween 80, oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
- on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau pour obtenir la concentration désirée en matière active.

Du riz, semé en godets dans un mélange 50/50 de tourbe enrichie et de pouzzolane, est traité au stade 10 cm de hauteur par pulvérisation de la suspension aqueuse ci dessus.

Au bout de 24 heures, on applique sur les feuilles une suspension aqueuse de spores de Pyricularia oryzae, obtenue à partir d' une culture de 15 jours, mise ensuite en suspension à raison de 100 000 unités par cm^3.

Les plants de riz sont placés pendant 24 heures en incubation (25°C, 100% d'humidité relative) , puis mis en cellule d'observation, dans les mêmes conditions, pendant 7 jours.

La lecture se fait 6 jours après la contamination.

Dans ces conditions, on observe, à la dose de 1 g/l, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants:

- Botrytis sensibles aux benzimidazoles : 12, 17, 19, 21, 24, 25.

EXEMPLE 37 : Test in vivo sur Plasmopara viticola :

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

- matière active: 60 mg

- agent tensioactif Tween 80, oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml

- on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau pour obtenir la concentration désirée en matière active.

Des boutures de vigne (Vitis vinifera), variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois (stade 8 à 10 feuilles, hauteur de 10 à 15 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après séchage pendant 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores de Plasmopara viticola obtenue à partir d' une culture de 17 jours, mise ensuite en suspension à raison de 100 000 unités par cm^3.

Les plants contaminés sont ensuite mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant 5 jours à 20-22°C environ sous 90-100% d'humidité relative.

La lecture se fait 7 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe, à la dose de 1 g/l, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants : 13, 19, 20, 21, 22, 24, 25.

Ces résultats montrent clairement les bonnes propriétés fongicides des dérivés selon l'invention contre les maladies fongiques des plantes dues à des champignons appartenant caux familles les plus diverses telles que les Phycomycètes, les Basidiomycètes, les ascomycètes , les adelomycètes ou fungi imperfecti, en particulier les Botrytis sp., Piricularia oryzae, le mildiou de la vigne.

En effet pour leur emploi pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ces composés font partie de compositions. Ces compositions, utilisables comme agents herbicides, contiennent comme matière active un composé selon l'invention tel que décrit précédemment en mélange avec les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels. Ces compositions font également partie de l'invention.

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, etc... Plus généralement les composés utilisés dans l'invention peuvent être combinés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % environ (en poids) d'un composé selon l'invention, un ou plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle le composé est combiné pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc 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, notamment le butanol etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphtalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués

(notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosuccíniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque le composé et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir les matières actives selon l'invention dans de trés larges limites, allant de 0,05 % à 95 % (en poids). Leur teneur en agent tensio-actif est avantageusement comprise entre 5 % et 40 % en poids.

Ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en composé 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 dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

Les composés de formule (I) peuvent encore être utilisés sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée 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 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, 0,001 à 20 % de matière active.

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 cultures.

A titre d'exemple, voici la composition de quelques concentrés émulsionnables :

Exemple CE 1 :

- matière active ..... 400 g/l
- dodécylbenzène sulfonate alcalin ..... 24 g/l
- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules d'oxyde d'éthylène ..... 16 g/l
- cyclohexanone ..... 200 g/l
- solvant aromatique .....q.s.p. 1 litre

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

Exemple CE 2

- matière active ..... 250 g
- huile végétale époxydée ..... 25 g
- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et d'éther de polyglycol et d'alcools gras 100 g
- diméthylformamide ..... 50 g

- xylène ..... 575 g

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 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.

A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

Exemple SC 1 :

- composé ..... 500 g
- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé 50 g
- alkylphénol polyéthoxylé ..... 50 g
- polycarboxylate de sodium ..... 20 g
- éthylène glycol ..... 50 g
- huile organopolysiloxanique (antimousse) ... 1 g
- polysaccharide ..... 1,5 g
- eau ..... 316,5 g

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 30 % d'un agent mouillant, de 3 à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0,1 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans les 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 trés avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

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.

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou poudres à pulvériser) :

Exemple PM 1

- matière active (composé n°1)..... 50 %
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)..... 2,5 %
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant 5 %
- craie (support inerte)..... 42,5 %

Exemple PM 2 :

- matière active (composé n° 1) ..... 10 %
- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C13 éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène (agent mouillant)..... 0,75 %
- lignosulfonate de calcium neutre (agent dispersant)..... 12 %
- carbonate de calcium (charge inerte) .q.s.p. 100 %

Exemple PM 3 :

Cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

- matière active ..... 75 %
- agent mouillant ..... 1,50 %
- agent dispersant ..... 8 %
- carbonate de calcium (charge inerte) q.s.p. 100 %

Exemple PM 4 :

- matière active (composé n°1) ..... 90 %
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant) .. 4 %
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant) 6 %

Exemple PM 5 :

- matière active (composé n°1) ..... 50 %
- mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques (agent mouillant)..... 2,5 %
- lignosulfonate de sodium (agent dispersant) 5 %
- argile kaolinique (support inerte) ..... 42,5 %

Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre 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 "mayonnaise".

Les composés selon l'invention peuvent être formulés sous la forme de granulés dispersibles dans l'eau également compris dans le cadre de l'invention.

Ces granulés dispersibles, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6 ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

La teneur en matière active de ces granulés est généralement comprise entre environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale ou, de préférence, organique. On

a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors avantageusement accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreux ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux.

Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc...). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus.

De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

Exemple F 6 : Granulés dispersibles

Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active (composé n°1) et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

Exemple F 7 : Granulés dispersibles

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- matière active (composé n° 1) ..... 75 %
- agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium ..... 2 %

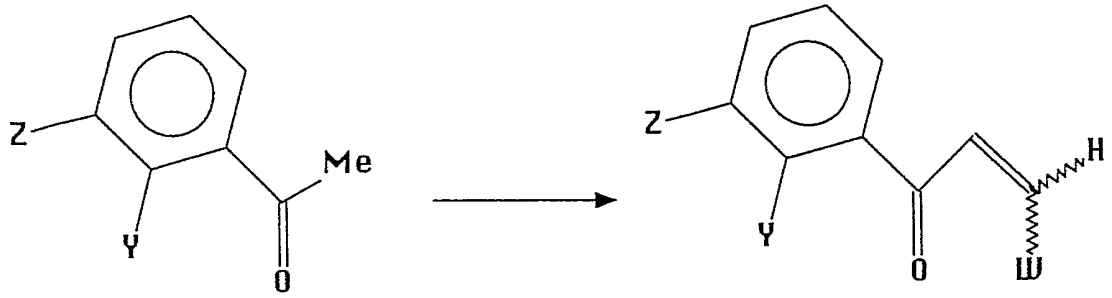
- agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium) ..... 8 %
- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin) 15 %

Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,15 et 0,80 mm.

Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

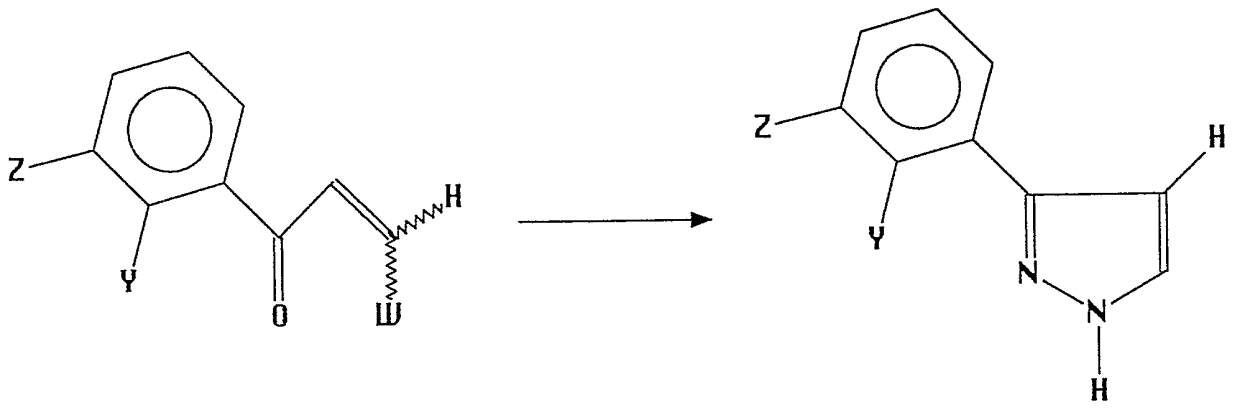
En ce qui concerne les compositions adaptées au stockage et au transport, elles contiennent plus avantageusement de 0,5 à 95 % (en poids) de substance active.

L'invention a également pour objet l'utilisation des composés selon l'invention pour la lutte contre les maladies fongiques des plantes par traitement préventif ou curatif de ces dernières ou de leur lieu de croissance.



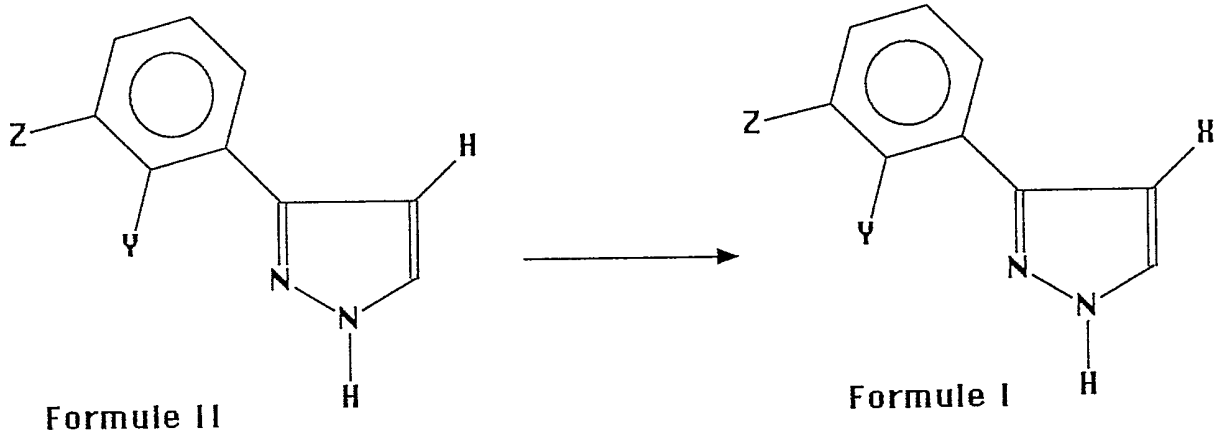
Formule VI

Formule III



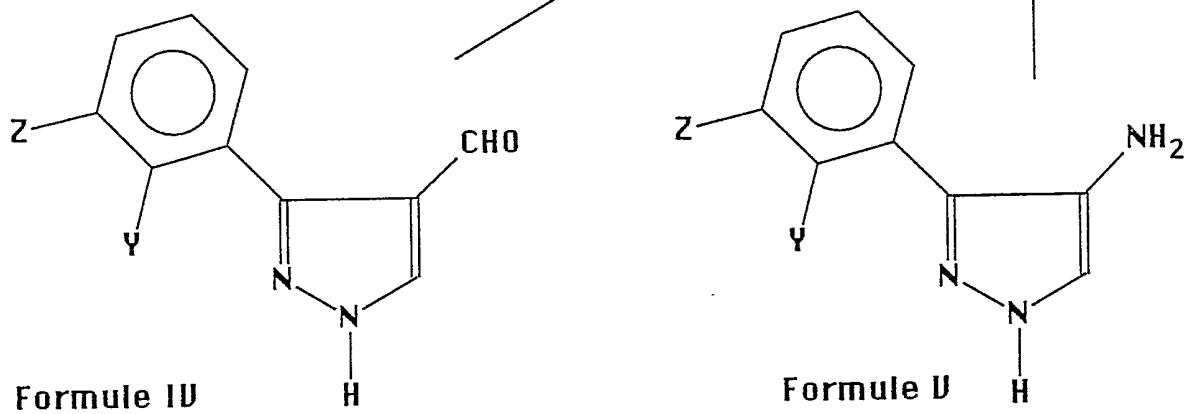
Formule III

Formule II



Formule II

Formule I

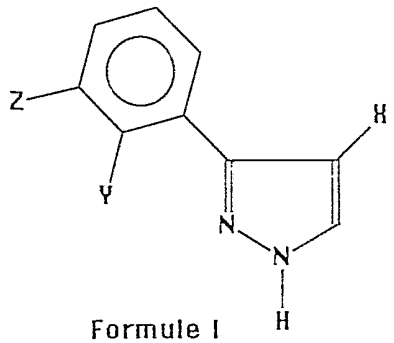


Formule IV

Formule V

REVENDICATIONS

1) Dérivés 3-phénylpyrazoles, caractérisés en ce qu'ils sont de formule (I) :



Formule I

dans laquelle :

X est un atome d'hydrogène ou d'halogène,

Y et Z , identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène, mais pas ensemble, ou d'halogène,un groupe hydroxy ou nitro, un groupe alcoyle, alcoxy ou alcoylthio, la partie alcoyle de ces groupes pouvant comprendre de 1 à 4 atomes de carbone et pouvant être substitué par au moins un atome d'halogène ou un hétéroatome ;

Y et Z peuvent également être reliés entre eux par un pont carboné comprenant de 1 à 4 chaînons, dont au moins un peut être remplacé par un un atome d'oxygène,de soufre ou d'azote, les carbones de ce pont pouvant être ou non substitués par au moins un atome d'halogène et/ou au moins un groupe alcoyle, alcoxy ou alcoylthio tel que défini ci-dessus.

2) Dérivés selon la revendication 1, caractérisés en ce que, dans la formule, X est un atome de chlore ou de brome.

3) Dérivés selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que, dans la formule I, Y et/ou Z sont un atome d'hydrogène ou de chlore.

4) Dérivés selon l'une des revendications 1 et 2 , caractérisés en ce que Y et Z comprennent 3 ou 4 chaînons.

5) Dérivés selon l'une des revendications 1 , 2 et 4, caractérisés en ce que Y et Z forment un pont méthylènedioxy éventuellement halogéné.

6) Procédé de préparation de dérivés selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir un phénylpyrazole de formule II, dans laquelle Y et Z ont les mêmes significations , avec un agent d'halogénation.

7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on fait agir,en solution aqueuse ou organique, un agent de chloration tel que le chlore, l'acide hypochloreux, l'acide chlorhydrique en présence d'eau oxygénée,le chlorure de sulfuryle, un N chloroimide comme par exemple le N chloro succinimide ou le pentachlorure de phosphore.

8) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on fait réagir un agent de bromation tel que le brome en solution aqueuse ou organique, le perbromure de pyridinium.

9) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on fait agir un agent d'iodation tel que l'iode seule ou en solution acide ou basique.

10) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on effectue la préparation du tétrafluoroborate du dérivé de diazonium de l'azote en 4 du dérivé de formule I.

11) Composition fongicide pour la protection des plantes contre les maladies fongiques, caractérisée en ce qu'elle contient ,comme matière active , un dérivé selon l'une des revendications 1 à 5.

12) Utilisation d'un dérivé selon l'une des revendications 1 à 5 pour la protection des plantes contre les maladies fongiques.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

2682379

N° d'enregistrement national

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9112647
FA 462608

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-2 721 143 (KNOLL A.-G. CHEMISCHE FABRIKEN) ----	1,3,11, 12

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
C07D A01N

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
20 MAI 1992	DE BUYSER I.A.F.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)

1