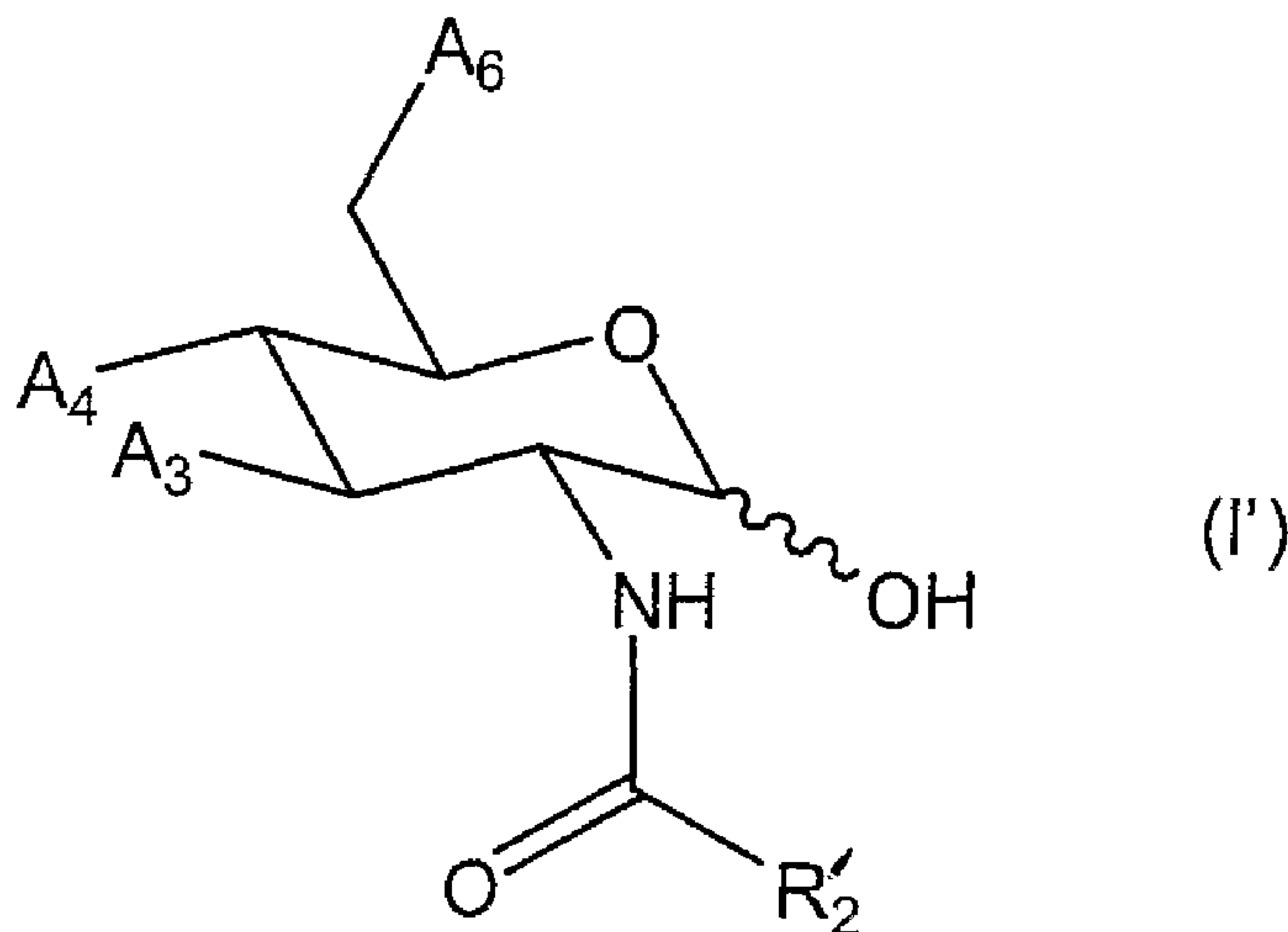




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/05/18
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/11/22
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/11/18
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/001549
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/087902
(30) Priorité/Priority: 2000/05/19 (00/06477) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ A01N 43/16
(71) Demandeur/Applicant:
UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI), FR
(72) Inventeurs/Inventors:
MINIER, MICHEL, FR;
KOKEL, BRUNO, FR;
KHOURY, CHADI, LB;
ARLES, CHRISTELLE, FR;
VERGNEAU, HELENE, FR
(74) Agent: SMART & BIGGAR

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE MATIERE VEGETALE, COMPOSITIONS COMPORTANT DES DERIVES DU TYPE N-ACYLGLUCOSAMINE, UTILISATION DE CES COMPOSES EN TANT QU'AGENTS BIO-PROTECTEURS, ET MATIERE VEGETALE TRAITEE, NOTAMMENT DES SEMENCES
(54) Title: METHOD FOR TREATING PLANT MATERIAL, COMPOSITIONS COMPRISING N-ACYLGLUCOSAMINE DERIVATIVES, USE OF SAID COMPOUNDS AS BIOLOGICALLY PROTECTIVE AGENTS, AND TREATED PLANT MATERIAL, IN PARTICULAR SEEDS



(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé de traitement de matière végétale par application d'un composé de formule I' dans laquelle A_6 , A_4 et A_3 indépendamment l'un de l'autre, représentent OH ou OR_5 ou $OC(O)R_5$ ou $O-SO_2-R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C_mH_{2m+1}$ ou $-NHC(O)R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C(O)-C_mH_{2m+1}$ ou $O-(CH_2)_n-S-C_mH_{2m+1}$ ou $S-R_6$ ou NR_6R_7 ou $NR_6R_7R_8^+X^-$ ou R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{18} n est compris entre 1 et 17 et m est compris entre 0 et 16 et $n+m < 18$, R_6R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{12} , et X^- un anion minéral ou organique, et dans laquelle R'_2 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthyne ou $NR'_3R'_4$, où R'_3 et R'_4 représentent indépendamment l'un de l'autre C_iH_{2i+1} i allant de 0 à 4, l'hydroxyle du carbone anomérique étant en position α ou β , à l'exception des composés où A_6 , A_4 et A_3 représentent OH. Elle concerne également des compositions comportant des dérivés du type N-glucosamine, les dérivés nouveaux, l'utilisation des dérivés en tant qu'agents bio-protecteurs, et de la matière végétale traitée, notamment des semences.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
22 novembre 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/87902 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C07H**
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01549(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)**
[FR/FR]; 4, place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (FR).

(22) Date de dépôt international : 18 mai 2001 (18.05.2001)

(72) Inventeurs; et

(25) Langue de dépôt : français

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MINIER, Michel** [FR/FR]; 54, rue des Mûres, F-92160 Antony (FR). **KOKEL, Bruno** [FR/FR]; 51, rue Dareau, F-75014 Paris (FR). **KHOURY, Chadi** [LB/LB]; c/o Madame KHOURY, FRANSABANK, Agence Wardé, BP 25, Zahle (LB). **ARLES, Christelle** [FR/FR]; 6, rue du canal du Drac, F-38800 Pont de Claix (FR). **VERGNEAU, Hélène** [FR/FR]; 39, rue des Amandiers, F-37540 Saint-Cyr-Sur-Loire (FR).

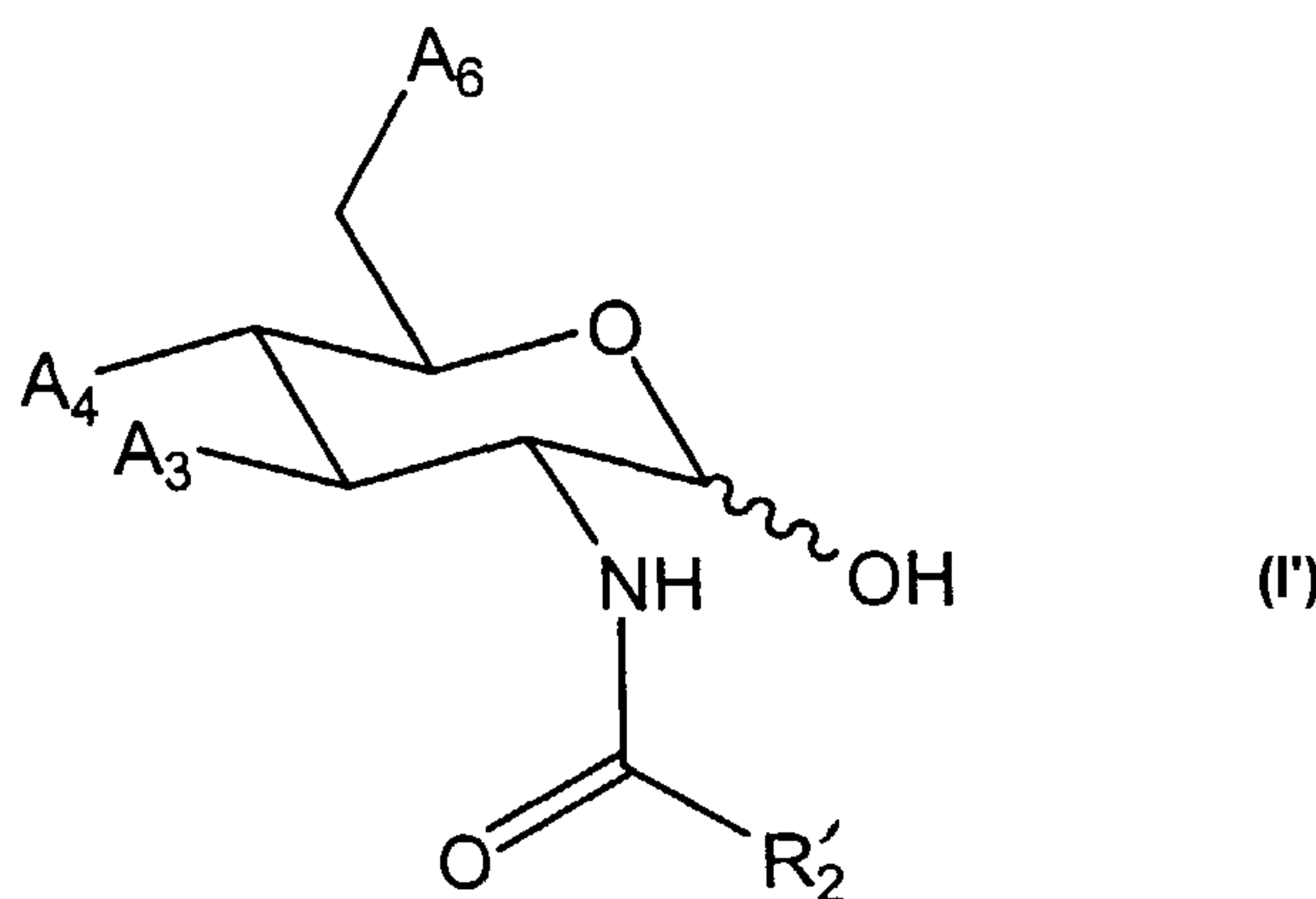
(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/06477 19 mai 2000 (19.05.2000) FR

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR TREATING PLANT MATERIAL, COMPOSITIONS COMPRISING N-ACYLGLUCOSAMINE DERIVATIVES, USE OF SAID COMPOUNDS AS BIOLOGICALLY PROTECTIVE AGENTS, AND TREATED PLANT MATERIAL, IN PARTICULAR SEEDS

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATIÈRE VÉGÉTALE, COMPOSITIONS COMPORTANT DES DERIVES DU TYPE N-ACYLGLUCOSAMINE, UTILISATION DE CES COMPOSES EN TANT QU'AGENTS BIO-PROTECTEURS, ET MATIÈRE VÉGÉTALE TRAITEE, NOTAMMENT DES SEMENCES



(57) Abstract: The invention concerns a method for treating plant material by applying a compound of formula (I') wherein: A₆, A₄ and A₃, independently of one another, represent OH or OR₅ or OC(O)R₅ or O-SO₂-R₅ or O-(CH₂)_n-NR₆-C_mH_{2m+1} or -NHC(O)R₅ or O-(CH₂)_n-NR₆-C(O)-C_mH_{2m+1} or O-(CH₂)_n-S-C_mH_{2m+1} or S-R₆ or NR₆R₇ or NR₆R₇R₈⁺X⁻ where R₅ represents a C₁-C₁₈ linear or branched alkyl chain; n ranges between 1 and 17 and m ranges between 0 and 16 and n+m < 18; R₆, R₇ and R₈ represent, independently of one another, H or a C₁-C₁₂ linear or branched alkyl chain; and X⁻ a mineral or organic anion; and wherein R'₂ represents a C₁-C₄ linear or branched alkyl chain or an ethynyl group or NR'₃R'₄, where R'₃ and R'₄ represent independently of each other C_iH_{2i+1}, i ranging between 0 and 4, the anomeric carbon hydroxyl being in position α or β, except for compounds where A₆, A₄ and A₃ represent OH.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de traitement de matière végétale par application d'un composé de formule I' dans laquelle A₆, A₄ et A₃ indépendamment l'un de l'autre, représentent OH ou OR₅ ou OC(O)R₅ ou O-SO₂-R₅ ou O-(CH₂)_n-NR₆-C_mH_{2m+1} ou -NHC(O)R₅ ou O-(CH₂)_n-NR₆-C(O)-C_mH_{2m+1} ou O-(CH₂)_n-S-C_mH_{2m+1} ou S-R₆ ou NR₆R₇ ou NR₆R₇R₈⁺X⁻ ou R₅ représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C₁ à C₁₈ n est compris entre 1 et 17 et m est compris entre 0 et 16 et n+m < 18, R₆, R₇ et R₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C₁ à C₁₂ et X⁻ est un anion minéral ou organique; et dans laquelle R'₂ représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄ ou un groupe éthyne ou NR'₃R'₄, où R'₃ et R'₄ représentent indépendamment l'un de l'autre C_iH_{2i+1}, i compris entre 0 et 4, le groupement hydroxyle du carbone anomérique étant en position α ou β, à l'exception des composés où A₆, A₄ et A₃ représentent OH.

[Suite sur la page suivante]



WO 01/87902 A2



(74) Mandataires : ERNEST GUTMANN-YVES
PLASSERAUD S.A. etc.; 3, rue Chauveau-Lagarde,
F-75008 Paris (FR).

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C₁ à C₁₂, et X⁻ un anion minéral ou organique, et dans laquelle R'₂ représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄ ou un groupement éthyne ou NR'₃R'₄, ou R'₃ et R'₄ représentent indépendamment l'un de l'autre C_iH_{2i+1} i allant de 0 à 4, l'hydroxyle du carbone anomérique étant en position α ou β, à l'exception des composés où A₆, A₄ et A₃ représentent OH. Elle concerne également des compositions comportant des dérivés du type N-glucosamine, les dérivés nouveaux, l'utilisation des dérivés en tant qu'agents bio-protecteurs, et de la matière végétale traitée, notamment des semences.

Procédé de traitement de matière végétale, compositions comportant des dérivés du type N-acylglucosamine, utilisation de ces composés en tant qu'agents bio-protecteurs, et matière végétale traitée, notamment des semences.

5

La présente invention a pour objet un procédé de traitement de matière végétale ainsi que -des composés dérivés d'une N-acylglucosamine, des compositions comportant des dérivés de la N-acylglucosamine et leur utilisation à titre phytosanitaire notamment. En particulier, la présente invention concerne un procédé de traitement des semences de plantes, en vue d'assurer leur protection contre leur détérioration au cours du vieillissement, et en particulier lors de leur stockage.

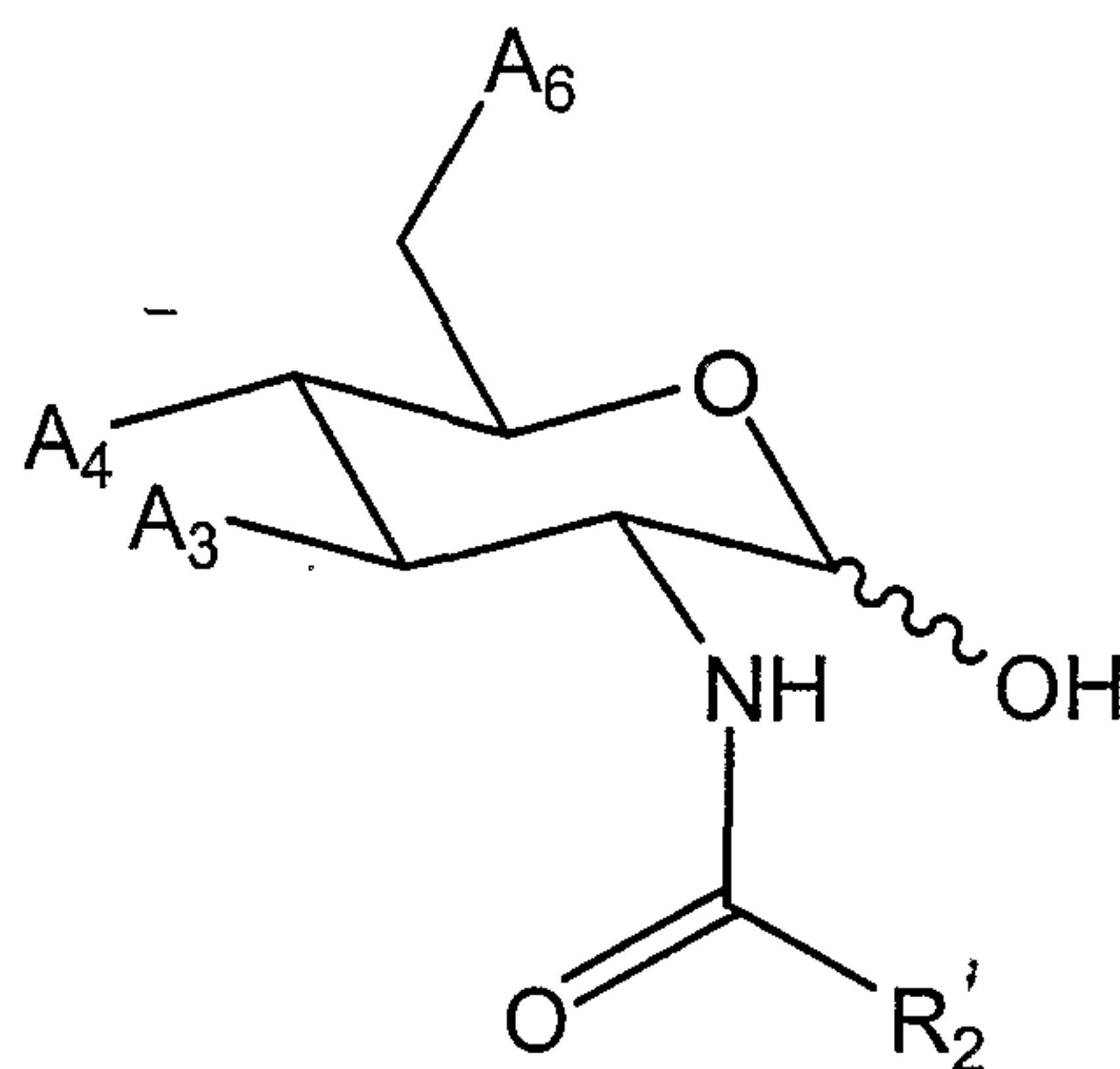
De nombreux facteurs et notamment la température, l'humidité, les champignons, les microorganismes et la pression en oxygène ont pour effet de détériorer les semences, au cours de leur stockage. L'aptitude germinative des semences peut elle-même être affectée par ces facteurs.

Il est connu de traiter les graines par enrobage, avant leur stockage pour éviter leur détérioration. Par exemple, le document PCT/FR 96/00200 décrit des compositions comportant d'une part une substance filmogène et d'autre part un antioxydant.

Il existe toutefois un besoin pour des produits "bioprotecteurs" de la matière végétale. Par bioprotecteur, on entend des composés ayant une activité bénéfique pour la matière végétale, par exemple progerminatif, antifongique, stabilisant au stockage, pour le cas des semences, ou encore stimulant les défenses naturelles de la plante, tout en étant biodégradable.

Certains dérivés de la N-acétyl-glucosamine (NAG) sont connus. La préparation de certains d'entre eux est décrite dans Fernandez-Bolaños et al., Anales de Quimica (1982) 423, et JP 49 20 763 (1974) : ce sont le 2-acétamido-2-déoxy-(6)O-octanoyl D-glucopyranose (C8-NAG) et le 2-acétamido-2-déoxy-(6)O-palmitoyl D-glucopyranose (C16-NAG).

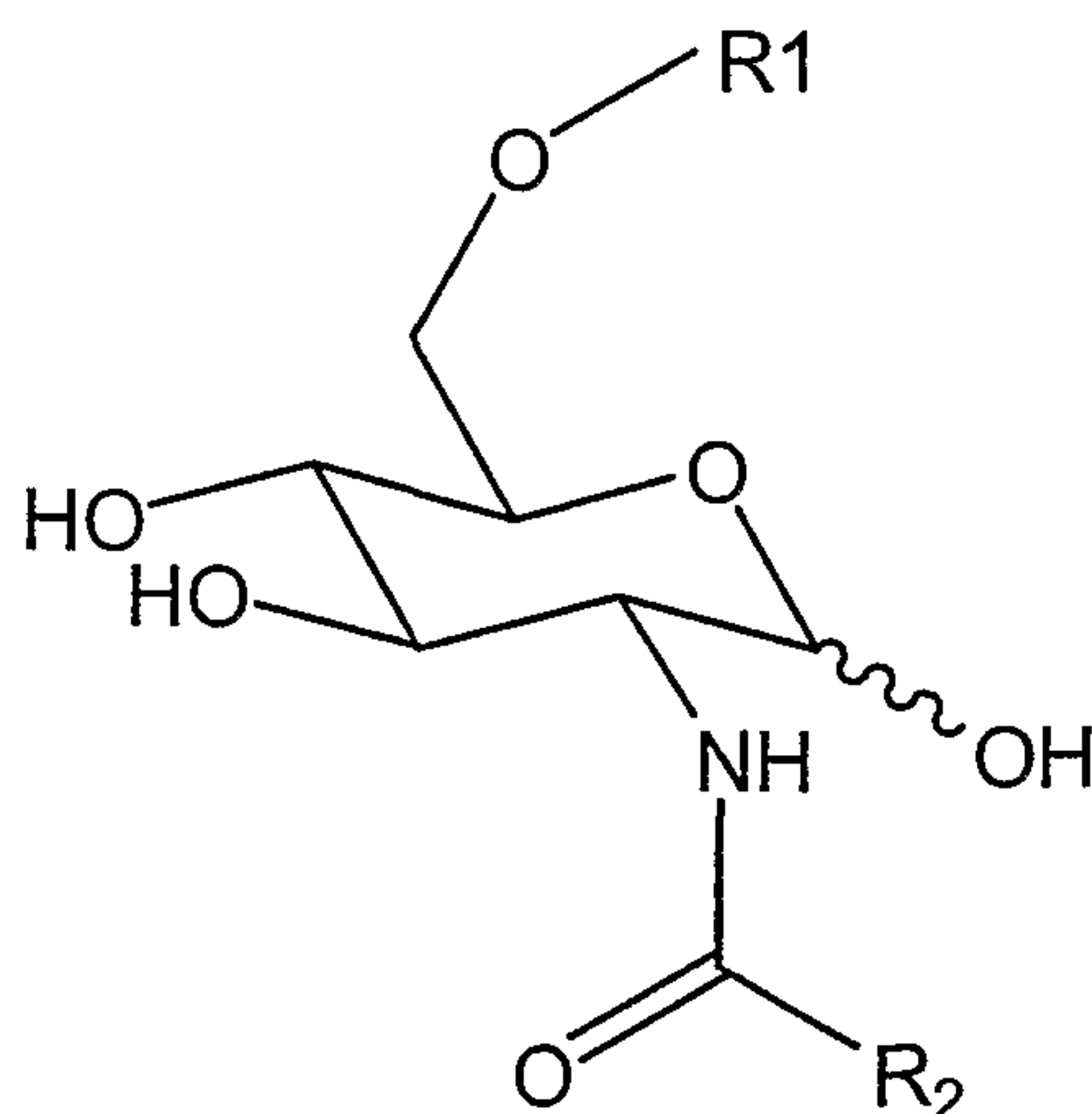
La demanderesse a mis en évidence qu'il est possible de traiter la matière végétale et par exemple les semences contre leur détérioration, en particulier lors de leur stockage en les traitant avec au moins un composé de formule I ou I' suivantes :



(I')

dans laquelle A_6 , A_4 et A_3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent OH ou OR_5 ou $OC(O)R_5$ ou $O-SO_2-R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C_mH_{2m+1}$ ou $-NHC(O)R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C(O)-C_mH_{2m+1}$ ou $O-(CH_2)_n-S-C_mH_{2m+1}$ ou $S-R_6$ ou NR_6R_7 ou $NR_6R_7 R_8^+ X^-$ où R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{18} , n est compris entre 1 et 17 et m est compris entre 0 et 16 et $n+m < 18$, R_6 , R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{12} , et X^- un anion minéral ou organique, et dans laquelle R'_2 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthyne ou $NR'_3 R'_4$, où R'_3 et R'_4 représentent indépendamment l'un de l'autre C_iH_{2i+1} i allant de 0 à 4, l'hydroxyle du carbone anomérique étant en position α ou β , à l'exception des composés où A_6 , A_4 et A_3 représentent OH,

(I)



dans laquelle R_1 représente R ou CO-R où R représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_5 à C_{18} et R_2 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthyne ou $-NR_3R_4$ où R_3 représente C_pH_{2p+1} , p allant de 0 à 4 et R_4 représente C_qH_{2q+1} , q allant de 0 à 4.

Par anion minéral ou organique, on entend tout anion acceptable dans un tel procédé et notamment halogénure (chlorure, bromure, iodure), phosphate, sulfate, acétate, carbonate, ou benzoate, par exemple.

De préférence, dans la formule I ou I' des composés selon l'invention, les chaînes alkyle(s) est (sont) linéaire(s).

De façon préférée, R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_3 à C_{13} . Dans une variante préférée, dans la formule I', deux parmi A_3 , A_4 et A_6 représentent, indépendamment l'un de l'autre, $OC(O)R_5$ où R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_3 à C_{13} , et le troisième parmi A_3 , A_4 et A_6 représente OH. De façon plus préférée, R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_3 à C_9 . Dans une autre variante préférée, dans la formule I', deux parmi A_3 , A_4 et A_6 représentent OH et le troisième parmi A_3 , A_4 et A_6 représente $OCOR_5$ où R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_3 à C_{13} . De façon plus préférée, dans la formule I', R'_2 représente CH_3 .

De façon préférée, R_1 représente COR. De façon plus préférée, R_1 représente $CO-C_7H_{15}$, COC_5H_{11} , COC_9H_{19} ou $COC_{11}H_{23}$, et parmi ceux-ci, en particulier COC_7H_{15} ou COC_9H_{19} . De façon plus préférée, R_2 représente CH_3 .

Dans les formules précédentes, les deux formes anomères α et β sont présentes. En phase aqueuse, les formes α et β peuvent coexister.

Selon un de ses aspects, la présente demande vise à couvrir un procédé de traitement de matière végétale. Dans une application particulière, il peut s'agir d'un procédé de traitement de semences destiné notamment à éviter leur détérioration au cours du vieillissement, en particulier lors du stockage.

Dans le cas des semences, le procédé peut consister à enrober ou pelliculer lesdites semences, préalablement à leur stockage, avec une composition incorporant une quantité efficace d'au moins un composé de l'invention.

5 Il existe de nombreuses compositions d'enrobage ou pelliculage des semences sous forme de concentré, diluable ou de compositions prêtes à l'emploi. Ces compositions usuelles généralement aqueuses, sont accessibles dans le commerce. Le Sepiret (dénomination de compositions commercialisées par SEPPIC), et l'argile verte constituent de telles
10 compositions usuelles. Les composés actifs de l'invention sont incorporés dans ces compositions usuelles. Les compositions de l'invention peuvent se présenter sous forme de bouillie aqueuse. Toutefois, on a appliqué les composés de l'invention en solution aqueuse ou hydroalcoolique.

Par matière végétale, on entend non seulement les semences, les
15 graines mais aussi les plantes sur pied, les racines, les tubercules, les oignons, et les cultures cellulaires végétales. De préférence, selon l'invention, on traite des semences ou graines.

Dans le cas de l'enrobage, ce procédé permet la fixation d'une quantité précise et juste suffisante d'agent actif au niveau de la semence. Il
20 permet de mettre en pratique à grande échelle, de manière économique, l'apport des composés actifs, antifongiques, progermatifs qui peut améliorer la conservation et/ou favoriser la germination des semences au moment de leur semis et la levée des plantes.

Selon une caractéristique particulière de ce procédé, l'enrobage ou
25 le pelliculage précité des semences est réalisé soit par pulvérisation-séchage, soit par barattage.

La pulvérisation-séchage est un procédé connu pour pelliculer des formes solides par voie sèche.

Il consiste ici à pulvériser sur les semences en mouvement, une
30 composition filmogène aqueuse telle que décrite précédemment tandis qu'un flux d'air assure en permanence le séchage des graines.

La technique de barattage est un procédé également connu pour le pelliculage ou l'enrobage de formes solides par voie humide et consiste ici à agiter les semences à l'intérieur d'un mélangeur rotatif en présence d'une composition filmogène telle que décrite précédemment.

5 D'autres modes d'application que les modes d'enrobage prévus ci-dessus peuvent être mis en œuvre, notamment sur la matière végétale différente des semences, et par exemple la pulvérisation, le traitement au sol, l'épandage et l'arrosage.

Dans ce cas, les composés de l'invention sont incorporés dans les
10 compositions usuelles de traitement par pulvérisation, traitement au sol, épandage, ou arrosage.

De préférence, dans le procédé de l'invention, l'application est réalisée à raison de 0,1 mg à 100 mg de composé de formule I ou I' par gramme de semence, de préférence 1 mg à 5 mg.

15 De plus, lorsque l'application est réalisée à l'aide d'une bouillie aqueuse, celle ci peut comporter 1 à 40, de préférence 5 à 20 mg de composé de formule I/g de bouillie aqueuse, ou 1 à 40, de préférence 3,5 à 15 % d'au moins un composé de formule I ou I' dans la bouillie en poids d'extrait sec.

20 Ainsi, la présente invention concerne également des compositions, à usage phytosanitaire notamment, comportant au moins un composé de l'invention à titre d'agent actif. Ainsi, la présente invention concerne des compositions comportant au moins un composé de formule I ou I' ci-dessus et un support acceptable pour son utilisation phytosanitaire.

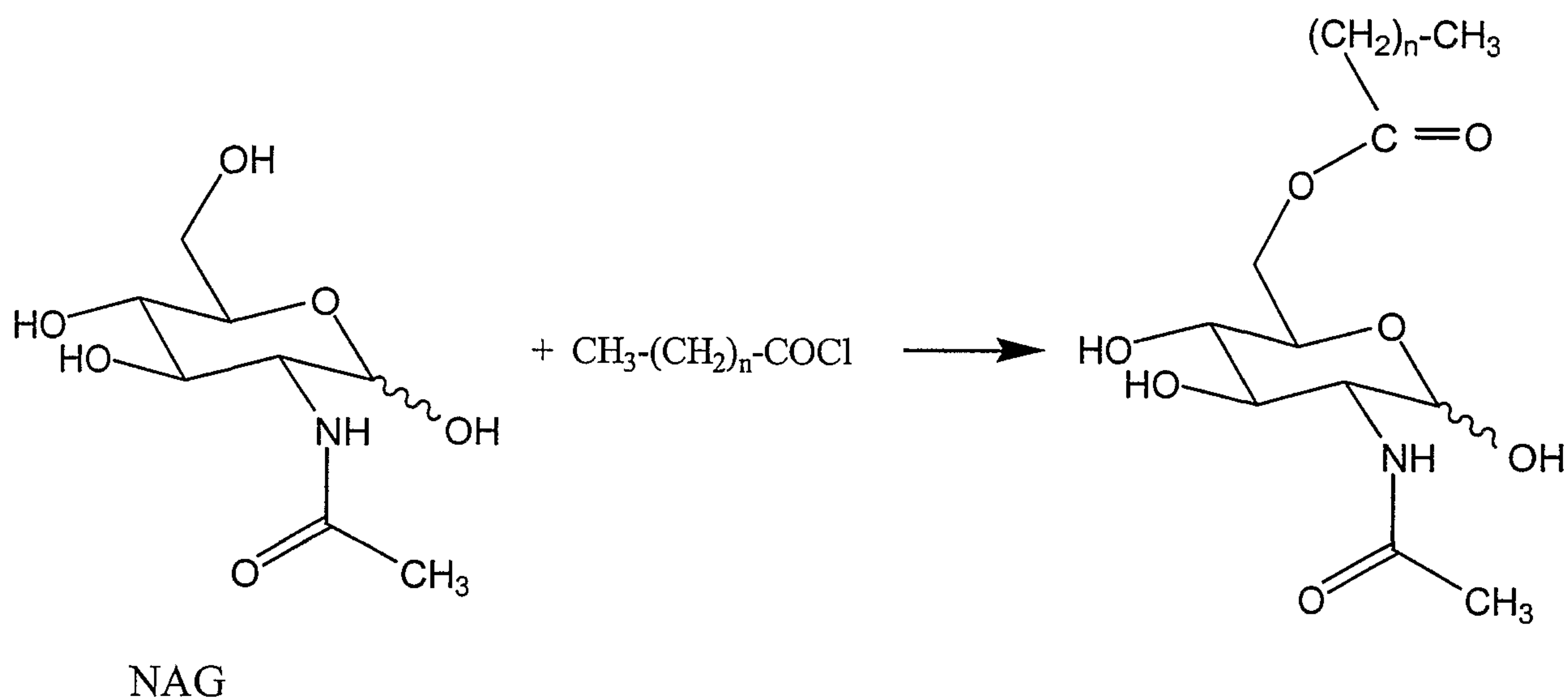
25 De préférence, dans les compositions de l'invention, le composé de formule I ou I' est présent dans des proportions allant de 1 à 97 % de composé, en poids d'extrait sec dans la composition.

De plus, certains composés de l'invention sont nouveaux. La présente invention concerne les composés de formule I à l'exception de
30 ceux pour lesquels R_1 représente $\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ ou $\text{CO}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ et R_2 est CH_3 , et les composés de formule I' à l'exception de ceux pour lesquels A_6 ,

A₄ et A₃ représentent OH, des composés où R'₂ représente CH₃, A₃ et A₄ représentent OH et A₆ représente OC(O)(CH₂)₆CH₃ ou OC(O)(CH₂)₁₄CH₃, et des composés où R'₂ représente CH₃, A₄ et A₆ représentent OH et A₃ représente OC(O)(CH₂)₆CH₃ ou OC(O)(CH₂)₁₀CH₃ ou OC(O)(CH₂)₁₄CH₃.

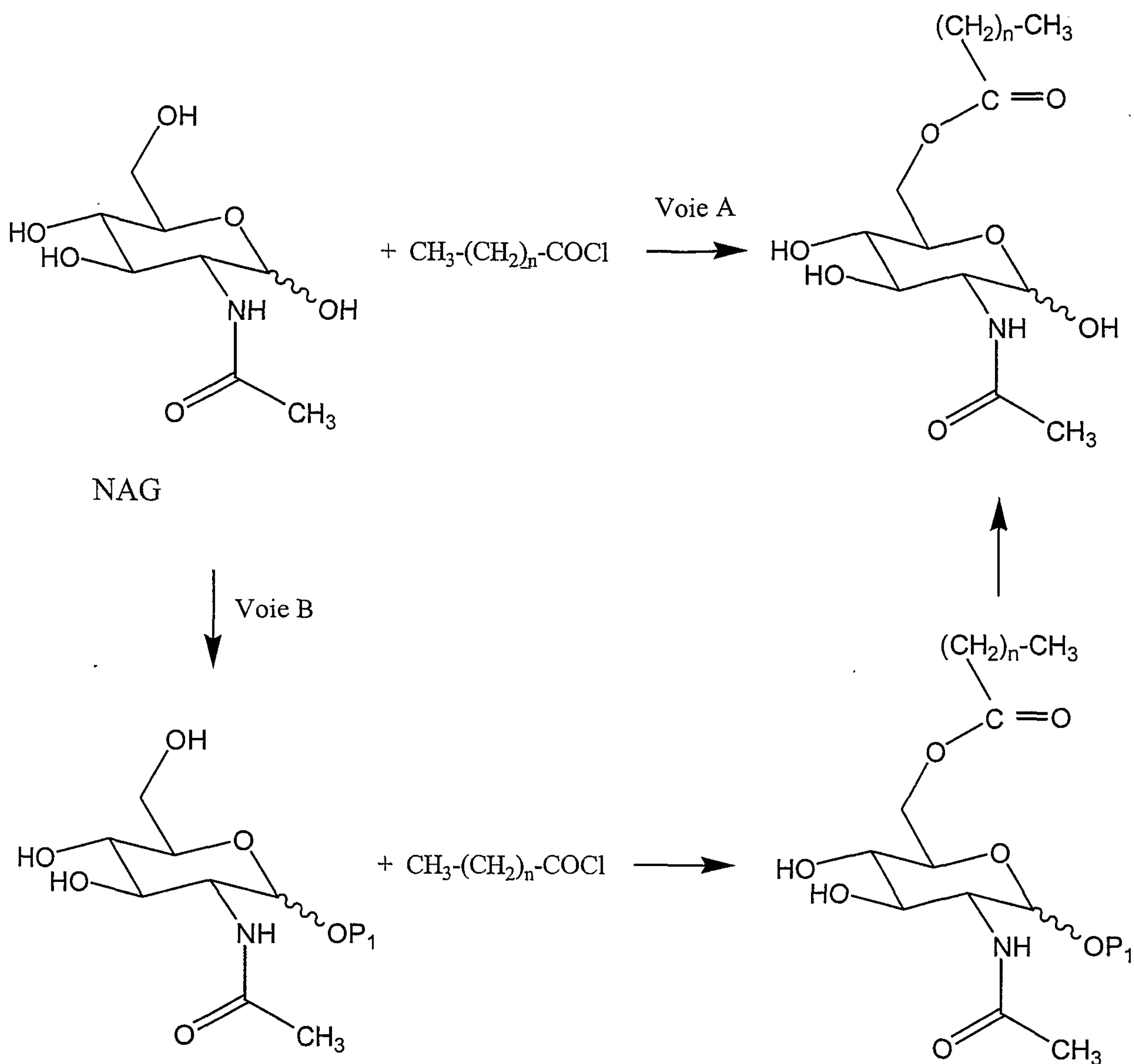
5 Les composés de formule I de l'invention peuvent être préparés selon le schéma général suivant :

Réaction : monoestérification sur le C6 du motif NAG



illustré ici pour les produits où R₂ est CH₃ et R est COC_{n-1}H_{2n+1} dont la mise
 10 en œuvre est à la portée de l'homme de l'art, ainsi que les variantes permettant d'obtenir les autres dérivés de la NAG visés par la formule I. Pour la purification, elle peut être ainsi mise en œuvre par les étapes suivantes : hydrolyse du chlorure d'acyle n'ayant pas réagi, évaporation du DMF par la pompe à palette à T=60°C, lavage à l'eau jusqu'à neutralité afin
 15 de faire passer dans la phase aqueuse l'acide carboxylique et le NAG n'ayant pas réagi, trituration au pentane afin d'éliminer toute impureté organique et éventuellement lavage à l'éther, notamment.

Certains composés de formule I', illustrés ici par le composé où R'₂ est CH₃ et A₆ est OCO(CH₂)_nCH₃ A₃ et A₄ sont OH selon l'invention
 20 peuvent être préparés selon l'une des voies A ou B du schéma général suivant :



où P_1 est un groupe protecteur, par exemple le groupement benzyle.

De façon générale, des procédés usuels sont à la portée de
 5 l'homme de l'art en ce qui concerne tous les composés de l'invention ; le
 texte de la demande PCT/FR 99 02861, dans Fernandez-Bolaños et al.,
 Anales de Quimica (1982) 423 et Shulman et al. Carbohydrate Research
 27(1973) 141-147, étant ici cités à titre de référence.

Ainsi, pour préparer les monoesters, on peut protéger le carbone
 10 C1 par un groupe approprié (par exemple benzyle pour l'ester), on procède

à l'estérification par le réactif correspondant (chlorure d'acide) puis on déprotège. Pour l'éther, un groupe protecteur approprié est l'allyle. Pour les diesters en C4 et C6, on procède de la même façon avec une quantité plus importante du réactif. Pour le triester, avec du réactif en excès.

5 Pour préparer les monoesters en C3, on peut utiliser la méthode décrite par Fernandez-Bolaños et al., Anales de Quimica (1982) 423.

Pour réaliser les monoesters en C4, on protège en C1 par exemple par un benzyle, et en C6 (mésylation) on estérifie et on déprotège.

10 Pour réaliser les diesters en C3 et C4, après avoir protégé en C1, on protège en C6 par un groupe approprié (mésyle par exemple) on estérifie en excès et on déprotège.

Pour réaliser les diesters en C3 et C6, on protège en C1, puis on utilise par exemple de l'aldéhyde benzoïque ou de l'acétone pour protéger C4 et C6, on estérifie en C3, on déprotège en C6, on estérifie et on déprotège en C1.

15 De façon usuelle, les réactifs correspondants sont des chlorure d'acide pour préparer des esters, des halogénures, par exemple bromure d'alkyle pour préparer les ethers, les chlorures d'alkylsulfonyle correspondant ($R_5 SO_2 Cl$) pour préparer les composés où A_3 , A_4 ou A_6 représentent $OSO_2 R_5$.

Elle concerne également l'utilisation des composés plus précisément à titre d'antifongique ou de germinatif.

25 A certaines concentrations, comme cela apparaîtra dans les exemples, les composés de l'invention, incorporés dans une composition de pelliculage, peuvent procurer à la fois une protection antifongique et une promotion de la germination, de façon significative.

Les compositions de l'invention peuvent comporter au moins un agent filmogène. Une substance filmogène appropriée dans le cadre de la présente invention est généralement constituée d'un polymère permettant

la formation d'un film perméable aux échanges hydriques et gazeux, biodégradable et sans effet phytotoxique pour le matériel végétal.

Comme polymère susceptible d'être utilisé à cette fin, on mentionnera plus spécialement les dérivés cellulosiques, en particulier les esters ou éthers cellulosiques comme par exemple la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, l'acétophtalate de cellulose, l'acétate de cellulose ou l'éthylcellulose ; les polysaccharides naturels comme en particulier des amidons modifiés, des gommes comme la gomme guar, la gomme xanthane ou la gomme arabique, des alginates, des chitosans ; ainsi que des dérivés vinyliques ou acryliques.

D'autres agents actifs peuvent être incorporés dans les compositions. Ainsi, comme agent antioxydant susceptible d'être utilisé dans le cadre de la présente invention, on mentionnera plus spécialement l'acide ascorbique et ses sels (en particulier de calcium et de sodium) ; les tocophérols, en particulier la vitamine E ; les polyamines, comme par exemple la spermine, la spermidine, la putrécine, l'agmatine, la cadavérine ; les flavonoïdes comme par exemple la quercétine, la myricétine, le kaempferol, la catéchine, la lutéoline ; les caroténoïdes, en particulier le β -carotène ; des composés phénoliques comme par exemple le thymol, le carvacrol, la zingerone, le 6-gingerol, l'hydroxytyrosol, le butylhydroxyanisole, le butylhydroxytoluène ; les acides aminés tels que l'arginine, l'histidine, la cystéine, le tryptophane, la lysine, la thréonine et la méthioninate de magnésium ; le squalène ou les monoterpènes comme par exemple le limonène, la carvone, la dihydrocarvone, la pulégone, l'isopulégol, l'isolimonène, ou leurs esters carbonylés en particulier le limonate de méthyle, la pulégolactone, le limonone ; les substances à base de zinc, comme par exemple le gluconate de zinc, le glycérophosphate de zinc, l'aspartate de zinc, le glucoheptonate de zinc ; ou des substances à base de sélénium, comme le sélénate de sodium, le sélénite de sodium.

Elles peuvent aussi contenir au moins un agent antioxydant par exemple choisi parmi l'acide ascorbique et ses sels ; les polyamines et en

particulier la spermine ; les substances à base de zinc et en particulier le gluconate de zinc ; ainsi que leurs mélanges.

De préférence, les compositions de l'invention sont aqueuses et l'on choisira par conséquent de préférence des agents actifs, notamment
5 des polymères filmogènes hydrosolubles notamment parmi ceux mentionnés précédemment.

Avantageusement, les compositions selon l'invention, peuvent comprendre en outre au moins une substance plastifiante, en une quantité en poids, exprimée par rapport à la matière sèche de la composition,
10 comprise entre 0 % et 50 %, de préférence entre 5 % et 30 %.

Ces substances plastifiantes permettent d'améliorer les qualités d'étalement du film principal, ainsi que ses propriétés physiques.

Parmi les substances plastifiantes susceptibles d'être utilisées à cet effet, on mentionnera plus spécialement le glycérol, le sorbitol, les glycols,
15 et leurs éthers ou esters aliphatiques ; les tensioactifs de préférence non ioniques sous forme d'esters ou d'éthers de glucide ou de glycérol ou encore les alcools et acides gras plus ou moins éthoxylés.

Comme les composés de l'invention peuvent présenter des propriétés tensioactives, notamment à titre de tensioactifs non ioniques,
20 l'incorporation de ces composés dans les compositions de l'invention peut permettre de réduire le taux de tensioactif usuel. Comme les composés de l'invention sont biodégradables, cette réduction présente un avantage certain du point de vue de la biodégradabilité des compositions appliquées.

Selon une caractéristique particulière, les compositions selon
25 l'invention, peuvent en outre comprendre un ou plusieurs additifs choisis parmi les colorants et les charges habituellement utilisées pour modifier les propriétés du matériau d'enrobage et la protection dudit matériau, en une quantité en poids, exprimée par rapport à la matière sèche de la composition, comprise entre 0 % et 90 %, de préférence entre 5 % et 70 %.

30 Parmi les colorants susceptibles d'être utilisés à cet effet, on mentionnera par exemple les colorants suivants, sous forme soluble ou

sous forme de laques : le violet méthyl 2B, le rouge de cochenille, le jaune orangé S, ainsi que les pigments comme par exemple le mica-titane, le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium, le noir 7 ou bien encore les pâtes pigmentaires contenant par exemple du rouge 48, du rouge 112, du bleu 15, du vert 7 dispersés dans un solvant adapté.

A titre d'exemple de charge, on mentionnera en particulier les agents opacifiants comme par exemple le talc, le mica, la cellulose ; les hydrofugeants comme par exemple les acides gras et leurs dérivés, les polymères siliconés et les agents mouillants favorisant l'étalement de la composition filmogène, et permettant donc d'améliorer la couverture et l'aspect des semences pelliculées.

A titre d'exemple, les alkylphénols éthoxylés ou les esters phosphoriques d'acide gras peuvent être utilisés comme mouillants.

Une composition phytosanitaire selon l'invention peut se présenter soit sous forme liquide avec une teneur en matière sèche comprise entre 10 % et 70 %, de préférence entre 20 et 40 %, soit encore sous forme sèche, c'est-à-dire sous forme de poudres ou de granulés, de préférence hydrodispersibles.

Une telle composition peut être préparée par des procédés connus largement décrits dans la littérature à laquelle l'homme de métier pourra se reporter, et en particulier aux brevets FR-A2.548.675 et US-4.665.648.

Après une remise en solution des formes sèches ou une redilution des formes liquides précitées, différentes matières actives, comme en particulier des fongicides, des insecticides, des herbicides, des molluscides, des produits à effet répulsif ou des substances de croissance, peuvent être additionnées aux compositions phytosanitaires selon l'invention.

Ces matières actives pourront être ajoutées en une quantité en poids, exprimée par rapport à la matière sèche de la composition, comprise entre 1 % et 50 %, de préférence entre 3 % et 30 %.

Dans un mode préféré particulier de réalisation des compositions de l'invention, celles-ci sont donc constituées d'une composition d'enrobage ou de pelliculage à laquelle on incorpore au moins un composé de formule I ou I'.

5 Avantageusement, la composition de l'invention est utilisée pour le traitement de pelliculage précité en une quantité en poids comprise entre 2 et 50 exprimée en gramme de matière sèche par kilogramme de semence.

 Dans le cas d'un traitement d'enrobage, la quantité de composition utilisée peut être comprise entre 100 et 1 000 grammes de matières sèche
10 par kilogramme de semence.

 Selon un autre aspect, la présente demande vise à couvrir les semences traitées à l'aide des compositions phytosanitaires décrites précédemment notamment au moyen des procédés ci-dessus.

 L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples suivants
15 qui sont donnés à titre purement illustratifs et ne sauraient par conséquent limiter la portée de l'invention.

 Dans ces exemples, les pourcentages sont donnés en poids, sauf indications contraires.

20 **Exemple 1**

2-acétamido-2-déoxy-(6)O-octanoyl D-glucopyranose (C8-NAG)

 2,5 g de NAG ont été ajoutés à 30 ml (0,88 g) de pyridine dans le solvant DMF (30 ml). A cette suspension agitée et refroidie par un bain de glace et de sel, le chlorure d'octanoyle (2 ml) a été lentement incorporé
25 durant une heure. La solution obtenue a été laissée une nuit à température ambiante puis 5 ml d'eau ont été introduits afin d'hydrolyser les restes de chlorure d'alkyle n'ayant pas réagi. Une évaporation sous pression réduite a ensuite été réalisée pour donner une gomme orange.

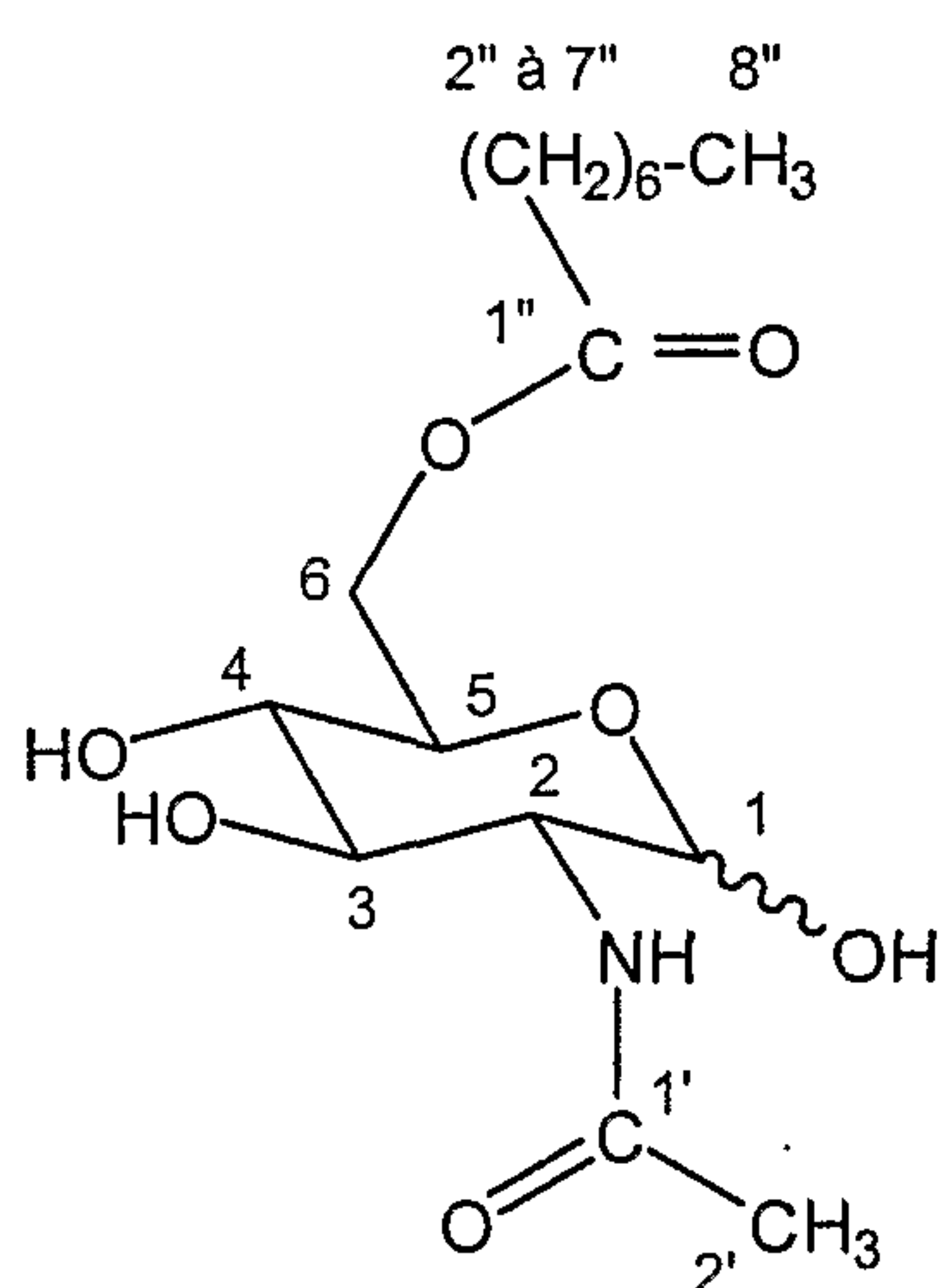
 Après évaporation des solvants, la gomme orangée est reprise
30 dans de l'acétate d'éthyle. Cette phase organique est ensuite lavée à l'eau basique (solution de Na₂CO₃ saturée) puis à l'eau jusqu'à neutralité. Cette

extraction permet de faire passer en phase aqueuse l'acide octanoïque (sous forme d'octanoate de sodium) et le NAG qui n'auraient pas réagi. Après évaporation de l'acétate d'éthyle, une poudre très légèrement colorée est obtenue. Le rendement est estimé à 40 % environ.

5 Une recristallisation de ce produit dans un mélange dichlorométhane/pentane permet d'obtenir le produit pur (poudre blanche très fine) d'après la RMN donc à 5-% près.

1) Spectre RMN ^{13}C

Le solvant deutéré est le DMSO. Les déplacements chimiques sont
10 exprimés en ppm.



Déplacement (Carbone correspondant) :

173,2 (C 1''), 169,6 (C 1'), 91,0 (CH 1), 71,4 (CH 3), 70,6 ; 69,5 ; 64,0
15 (CH 4, CH 5, CH₂ 6), 54,4 (CH 2), 38,0 (CH₂ 2''), 33,7 (CH₂ 3''), 31,4 (CH₂ 4''), 28,7 (CH₂ 5''), 24,7 (CH₂ 6''), 22,9 (CH₃ 2'), 22,3 (CH₂ 7''), 14,2 (CH₃ 8'').

2) Spectre RMN ^1H

20 δ (ppm)= 0,86 (t; 3H; CH₃ 8''), 1,25 (m; 8H; CH₂ de 7'' à 4''), 1,52 (m; 2H; CH₂ 3''), 1,83 (s; 3H; CH₃ 2'), 2,29 (t; 2H; CH₂ 2''), 3,07 à 4,32 (m; 8H; CH; CH₂; OH), 4,9 (m; 1H; OH), 6,55 (d; 1H; OH), 7,66 (d; 1H; NH)

3) Spectre de masse

En mode ionisation chimique, les pics $[M+H]^+$ et $[M+H-H_2O]^+$ à respectivement 348 et 330 confirment la masse moléculaire de 347 g/mol de C8-NAG.

4) Analyse élémentaire

Les résultats, présentés dans le tableau ci-dessous, montrent que le produit n'est pur qu'à 8 %.

Elément	Pourcentage calculé	Pourcentage trouvé
Carbone	55,3	51,81
Hydrogène	8,35	7,66
Azote	4,03	3,77

5) Détermination de la Concentration Micellaire Critique :

La tension superficielle γ du liquide au contact de l'air est mesurée à 25°C par la méthode de la plaque de Wilhelmy (tensiomètre digital Krüss K10 ST). Celle-ci consiste à plonger verticalement dans un liquide une lame en platine, puis à la retirer progressivement en suivant la tension exercée par le film liquide sur la lame. La valeur maximale lue avant l'arrachement complet de la lame représente la tension superficielle exprimée en mN/m. Après étalonnage de l'appareil, les tensions superficielles de solutions contenant des quantités croissantes du produit ont été lues et les mesures répétées trois fois. La concentration micellaire critique est obtenue à partir des diagrammes classiques $\gamma = f(\text{Log } C)$ où C représente la concentration exprimée en mol/l.

On a suivi l'évolution de la tension superficielle γ (en mN/m) d'une solution aqueuse (volume = 10 ml) en fonction des quantités de produit (C en mol/l) dissous. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 1. La concentration micellaire critique correspond à la concentration au dessus de laquelle la tension superficielle devient constante.

On note tout d'abord le caractère tensioactif des molécules, confirmé par l'abaissement de la tension superficielle de 71 à 39 mN/m pour des concentrations allant de 0 à 6 mM (soit 2,08 g/l).

Pour C8-NAG, $CMC = 6.10^{-3}$ mol/l et $\gamma - \gamma_0 = 32 \pm 2$ mN/m.

5 $\gamma - \gamma_0$ désigne l'abaissement de la tension superficielle de l'eau (γ_0) lorsque $C = CMC$.

Exemple 2

2-acétamido-2-déoxy-(6)O-stéaroyl D-glucopyranose (C18-NAG).

10 La synthèse de l'exemple 1 est adaptée pour obtenir le composé en C_{18} , le 2-acétamido-2-déoxy-(6)O-stéaroyl D-glucopyranose. On a utilisé 3,8 ml de chlorure de stéaroyle.

Une nuit après l'addition du chlorure d'acyle dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1, le milieu réactionnel est devenu blanc
15 laiteux. Les solvants ont été évaporés. Le séchage a été terminé par lyophilisation et a permis de récupérer 3 g d'une poudre blanche très fine dont le point de fusion est de l'ordre de 170°C.

Exemple 3

20 Synthèse du 2-acétamido-2-déoxy-(6)O-décanoyl D-glucopyranose (C10-NAG).

On a procédé de la même façon qu'aux exemples précédents.

L'addition du chlorure d'acyle (2,15 g de chlorure de décanoyle) sur le NAG (2,5 g) a été faite pendant 1 à 2 heures sous agitation, en présence
25 de 0,88 g de pyridine dans 30 ml de DMF dans un bain de glace et de sel (-10 à -20 °C), et sous atmosphère inerte (argon). La solution obtenue a été laissée une quinzaine d'heures à température ambiante, toujours sous agitation et sous argon.

La solution, devenue limpide, a alors été hydrolysée avec 5 ml
30 d'eau et le solvant a été évaporé à la pompe à palette à $T=60^{\circ}C$. 30 ml d'eau ont été ajoutés à la gomme jaune-orangée. Après un temps d'attente

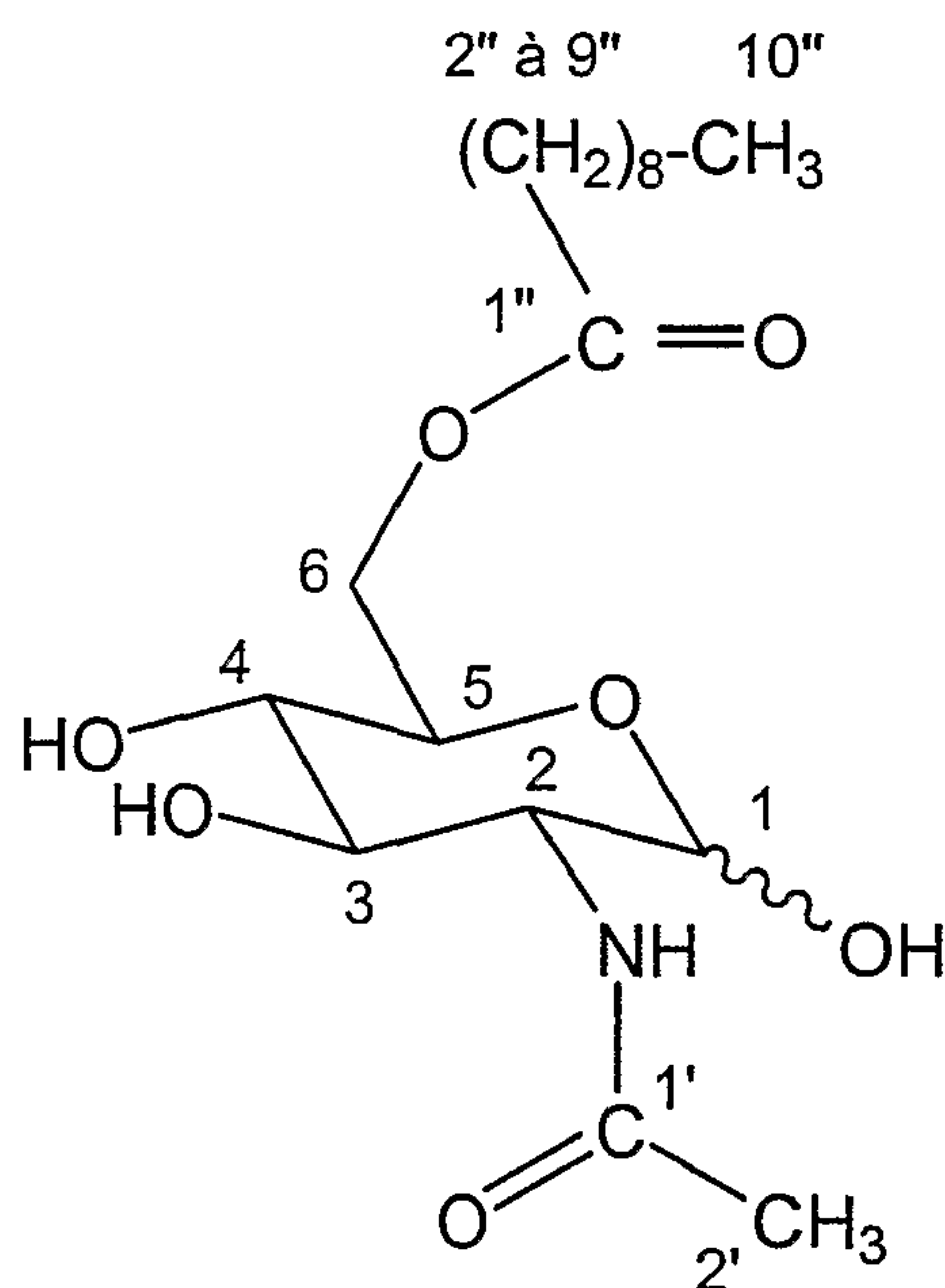
d'environ 1 h, une gélification a été observée. Les particules étant colloïdales, le lavage à l'eau a été fait par centrifugations successives (jusqu'à 5) à 4500 rpm pendant 30 minutes jusqu'à neutralité. Les culots blancs ont été ensuite triturés au pentane, puis lavés à l'éther. Une fine
5 poudre blanche a alors été obtenue.

Le rendement obtenu est de l'ordre de 35 à 40 %.

Ce faible rendement peut être attribué à la formation simultanée de diester en C1 et C6, éliminé lors du lavage à l'éther.

Caractérisation

10 Le solvant deutéré utilisé est le DMSO. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.



1. Spectre RMN ^1H

Le solvant utilisé est le DMSO deutéré.

15 $\delta(\text{ppm}) = 0,85$ (t; 3H; CH_3 10''), 1,24 (s; 12H; CH_2 de 9'' à 4''), 1,51 (m; 2H; CH_2 3''), 1,82 (s; 3H; CH_3 2'), 2,28 (t; 2H; CH_2 2''), 3,05 à 4,31 (plusieurs m; 6H; 4 CH cycle; CH_2 6), 4,76 (d; 1H; OH), 4.89 (m; 1H; CH cycle), 5,19 (d; 1H; OH), 6,57 (d; 1H; OH), 7,69 (d; 1H; NH)

2. Spectre RMN ^{13}C

Le solvant utilisé est le DMSO deutéré.

δ (ppm) = 14,21 (CH_3 10"), 22,35 (CH_2 9"), 22,91 (CH_3 2'), 24,73 (CH_2 8"),
28,71 à 29,12 (CH_2 7" à 5"), 31,53 (CH_2 4"), 33,70 (CH_2 3"), 36,14 (CH_2 2"),
5 54,38 (CH 2), 64,02 à 70,52 (CH 4, 5, 6), 71,38 (CHOH 3), 90,94 (CHOH
1), 169,60 (CHO 1'), 173,19 (CHO 1")

3. Détermination de la Concentration Micellaire Critique

$\text{CMC} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ et $\gamma - \gamma_0 = 40 \pm 2 \text{ mN/m}$.

10

Exemple 4

Synthèse du 2-acétamido-2-déoxy-(6)O-dodécanoyl D-glucopyranose
(C12-NAG)

15

On a procédé de la même façon qu'aux exemples précédents.

L'addition du chlorure de lauroyle (2,47 g) dans le ballon de NAG
(2,5 g) et de pyridine (0,88 g) dans le DMF (30 ml) a été réalisée comme
pour l'exemple 3. La solution obtenue a été laissée une quinzaine d'heures
à température ambiante, toujours sous agitation et sous argon.

20

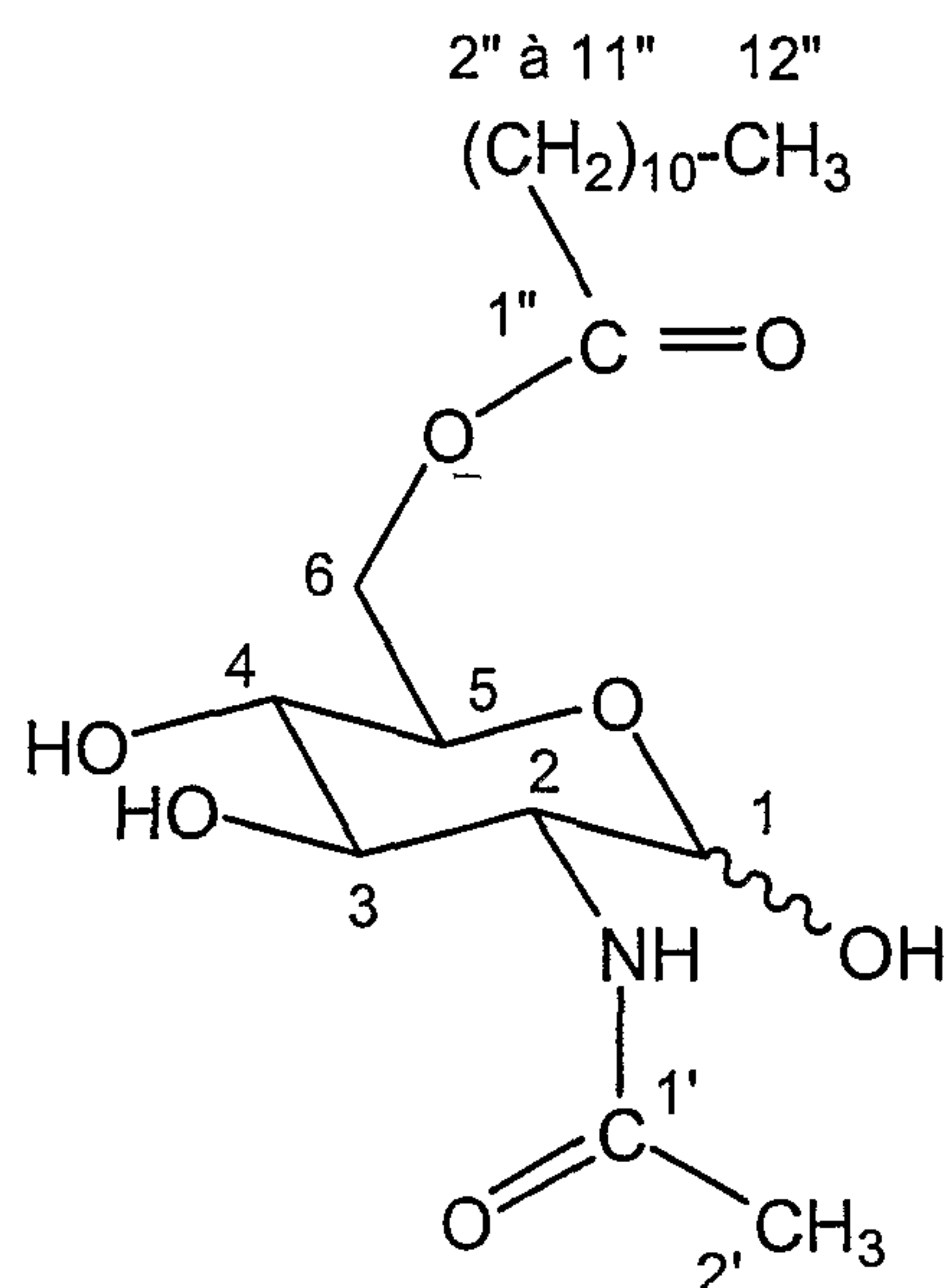
La solution, devenue limpide, a alors été hydrolysée avec 5 mL
d'eau et le solvant a été évaporé. 30 mL d'eau ont été ajoutés à la gomme
jaune-orangée. Après un temps d'attente d'environ 1h, une gélification a été
observée : les particules sont telles que deux modes opératoires différents
pour le lavage à l'eau peuvent être choisis. L'ensemble a été filtré sur fritté
25 n°3, ou traité par la méthode par centrifugations successives comme à
l'exemple 3.

Le solide blanc (obtenu quelle que soit la méthode) a été ensuite
trituré au pentane, puis lavé à l'éther. Une fine poudre blanche a été
obtenue.

30

Le rendement de cette réaction est de l'ordre de 35 à 40 %.

Caractérisation



1. Spectre RMN ^1H

5

Le solvant utilisé est le DMSO deutéré.

δ (ppm) = 0,83 (t; 3H; CH_3 12''), 1,12 (s; 16H; CH_2 de 11'' à 4''), 1,49 (m; 2H; CH_2 3''), 1,80 (s; 3H; CH_3 2'), 2,26 (t; 2H; CH_2 2''), 3,03 à 4,29 (plusieurs m; 6H; 4 CH cycle; CH_2 6), 4,75 (d; 1H; OH), 4,92 (m; 1H; CH cycle), 5,17 (d; 1H; OH), 6,55 (d; 1H; OH), 7,68 (d; 1H; NH)

10

2. Spectre RMN ^{13}C

δ (ppm) = 14,13 (CH_3 12''), 22,28 (CH_2 11''), 22,83 (CH_3 2'), 24,66 (CH_2 10''), 28,65 à 29,19 (CH_2 9'' à 5''), 31,49 (CH_2 4''), 33,62 (CH_2 3''), 37,69 (CH_2 2''), 54,31 (CH 2), 63,95 à 70,44 (CH 4, 5, 6), 71,31 (CHOH 3), 90,86 (CHOH 1), 169,52 (CHO 1'), 173,11 (CHO 1'')

15

3. Détermination de la Concentration Micellaire Critique

$\text{CMC} = 10^{-6} \text{ mol/l}$ et $\gamma - \gamma_0 = 13 \pm 2 \text{ mN/m}$.

Exemple 5

Synthèse du 2-acétamido-2-déoxy-(6)O-myristoyl D-glucopyranose C14-NAG

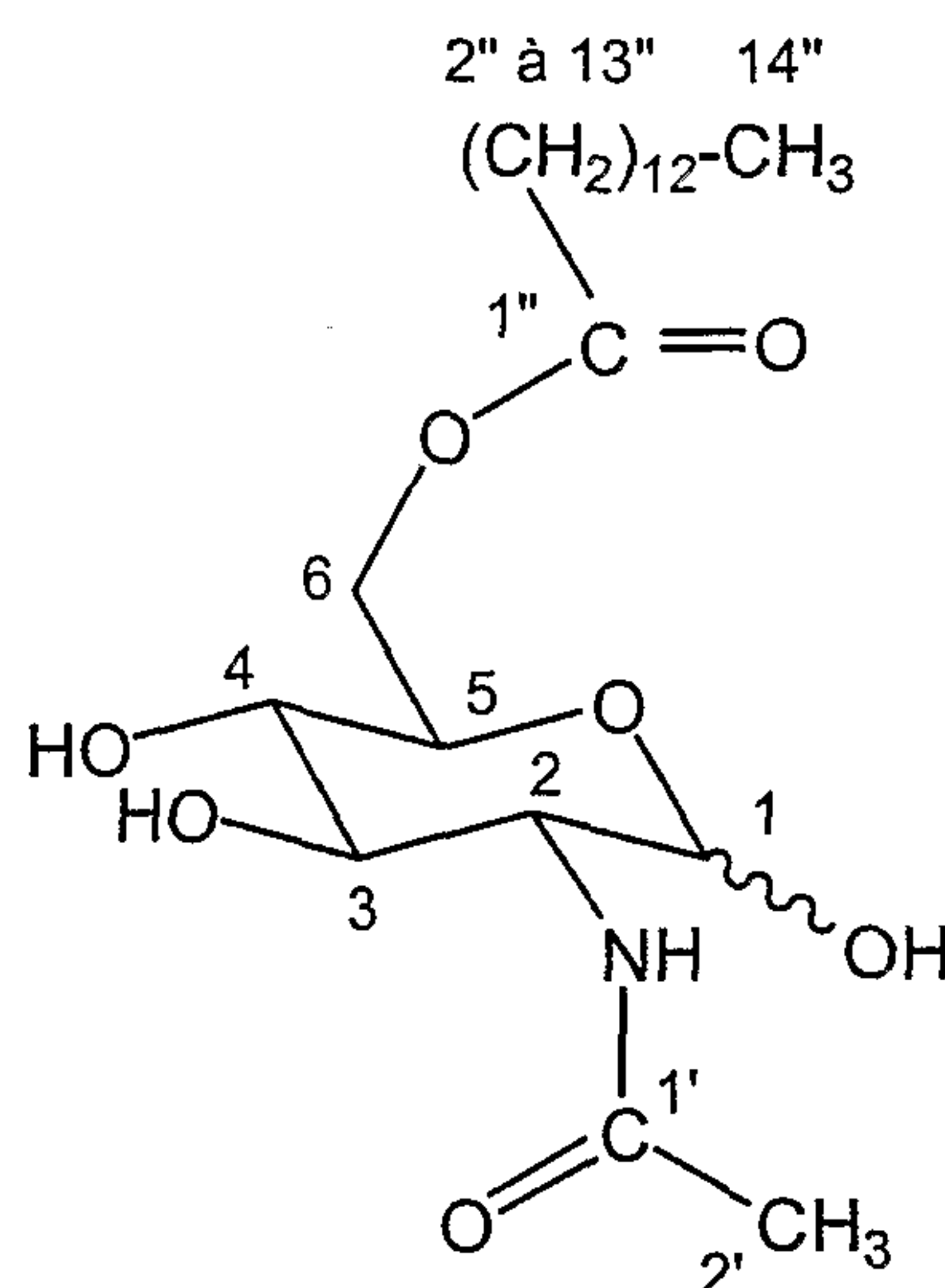
On a procédé de façon similaire aux exemples précédents.

5 L'addition du chlorure de myristoyle (2,79 g) a eu lieu dans un bain-marie à $T=40^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure. Le ballon a été laissé à cette température pendant une quinzaine d'heures, toujours sous agitation et sous argon.

La solution, devenue limpide, a été alors hydrolysée avec 5 ml d'eau, et le solvant a été évaporé. 30 ml d'eau ont été ajoutés à la gomme
10 jaune. Environ 1 heure après, une gélification a été observée : le lavage à l'eau a été réalisé par centrifugations successives (4 suffisent) à 4500 rpm pendant 30 minutes. Le solide blanc a été ensuite trituré au pentane, puis lavé à l'éther.

Le rendement de cette réaction se situe entre 35 et 40%.

15 **Caractérisation**



1. Spectre RMN ^1H

Le solvant utilisé est le DMSO deutéré.

δ (ppm) = 0,85 (t; 3H; CH_3 14''), 1,24 (s; 20H; CH_2 de 13'' à 4''), 1,51 (m; 2H;
20 CH_2 3''), 1,82 (s; 3H; CH_3 2'), 2,28 (t; 2H; CH_2 2''), 3,09 à 4,31 (plusieurs m;

6H; 4 CH cycle; CH₂ 6), 4,76 (d; 1H; OH), 4,90 (m; 1H; CH cycle), 5,19 (d;1H; OH), 6,57(d;1H; OH), 7,69 (d;1H; NH).

2. Spectre RMN ¹³C

5 δ (ppm) =14,20 (CH₃ 14"), 22,35 (CH₂ 13"), 22,90 (CH₃ 2'), 24,72 (CH₂ 12"), 28,72 à 29,27 (CH₂ 11" à 5"), 31,55 (CH₂ 4"), 33,69 (CH₂ 3"), 54,37 (CH 2), 63,99 à 70,52 (CH 4, 5, 6), 71,37 (CHOH 3), 90,94 (CHOH 1), 169,58 (CHO 1'), 173,17 (CHO 1")

10 Exemple 6

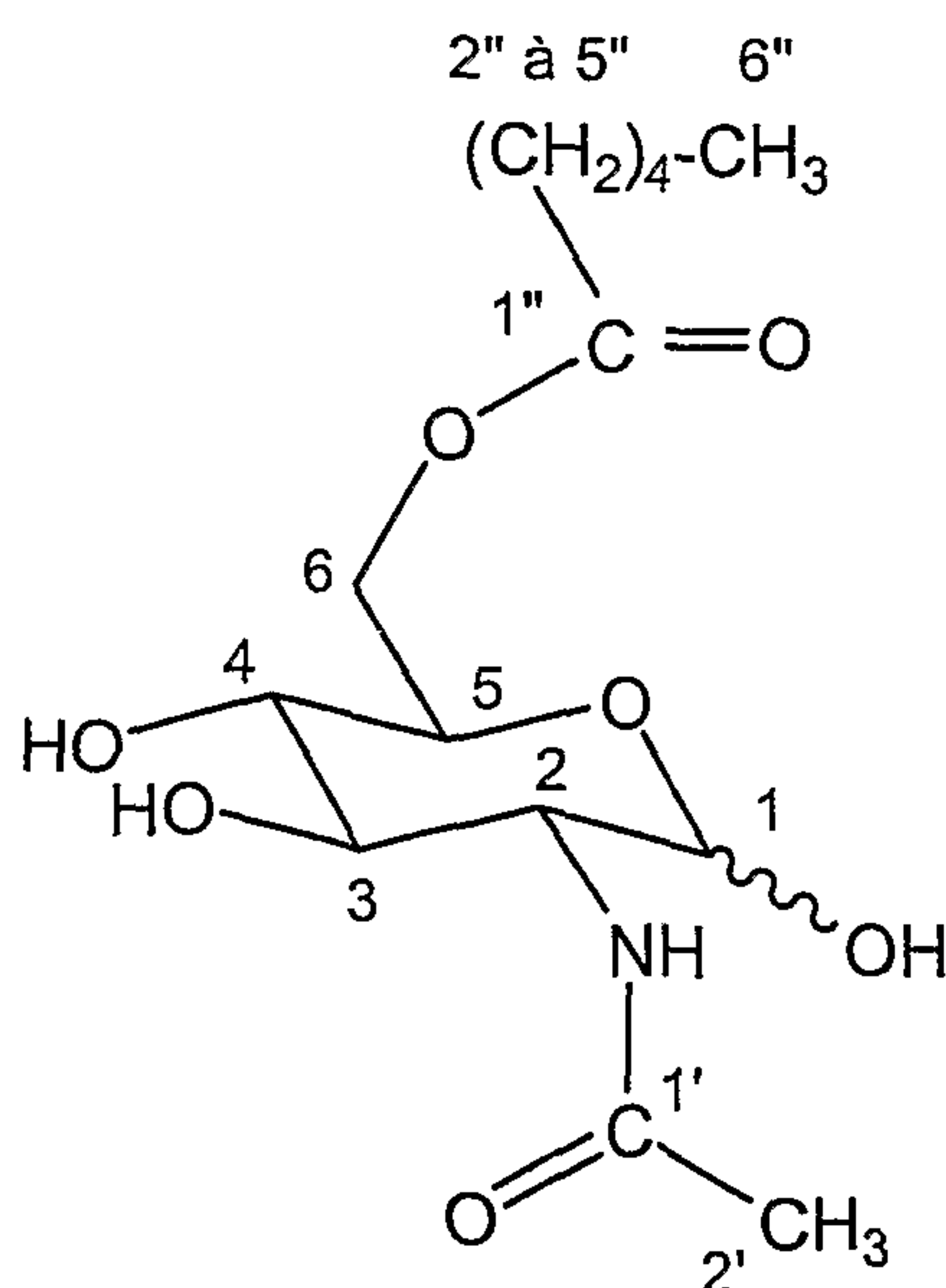
2-acétamido-2-déoxy-(6)O-hexanoyl D-glucopyranose (C6-NAG)

Mode opératoire

15 La réaction a été faite selon le même protocole que pour les produits précédents avec 1,52 g de chlorure d'hexanoyle.

Après avoir hydrolysé la solution limpide avec 5 ml d'eau, le solvant a été évaporé et 10 ml d'eau rajoutés afin d'obtenir la précipitation du produit. L'ensemble a alors été filtré sur fritté n°3 puis lavé à l'eau jusqu'à neutralité. Le solide blanc a été ensuite trituré au pentane, puis lavé à l'éther. Une poudre blanche est obtenue.

Caractérisation



1. Spectre RMN ^1H

Le solvant utilisé est le DMSO deutéré.

δ (ppm) = 0,86 (t; 3H; CH_3 6"), 1,26 (s; 4H; CH_2 5" et 4"), 1,52 (m; 2H; CH_2 3"), 1,82 (s; 3H; CH_3 2'), 2,25 (t; 2H; CH_2 2"), 3,13 à 4,32 (plusieurs m; 6H; 4CH cycle; CH_2 6), 4,75 (d; 1H; OH), 4,89 (m; 1H; CH cycle), 5,19 (d; 1H; OH), 6,57 (d; 1H; OH), 7,69 (d; 1H; NH).

Exemple 7

10 **2-acétamido-2-déoxy-(6)O-hexanoyl D-glucopyranose (C6-NAG)**

Afin d'obtenir une monoestérification régiosélective sur l'hydroxyle porté en C6, l'hydroxyle porté en C1 est protégé par un groupe benzyle avant d'estérifier.

15 Pour estérifier, une solution de 1,75 g de chlorure d'hexanoyle dans 2 mL de dichlorométhane a été additionnée goutte à goutte à température ambiante pendant 2 heures à une solution de 3,11 g de benzyl NAG dans 50 mL de pyridine anhydre. La solution a été agitée à température ambiante pendant 48h. Afin de stopper la réaction, le chlorure d'hexanoyle
20 n'ayant pas réagi a été hydrolysé avec 5 mL d'eau. La pyridine a été évaporée. Le résidu huileux marron obtenu a été dissous dans 100 mL de chloroforme. Cette phase organique a été lavée avec 20 mL d'eau afin de faire passer le chlorure de pyridinium et la majeure partie du produit de départ n'ayant pas réagi en phase aqueuse. La phase organique a ensuite
25 été lavée avec 20 mL d'une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium afin de faire passer en phase aqueuse l'acide hexanoïque sous forme d'hexanoate de sodium. La phase organique a été séchée sur MgSO_4 puis évaporée. L'huile marron résiduelle a été triturée dans du pentane plusieurs fois jusqu'à obtention d'une poudre fine. La poudre a été
30 isolée par décantation, séchée sous vide puis dissoute dans 100 mL d'éther. Le produit de départ et une partie du monomère n'ont pas été

solubles dans l'éther et ont formé un solide blanc qui a été recueilli par filtration sous vide et séché. La phase étherée a été évaporée. Le solide obtenu a été recristallisé dans un mélange éther/pentane pour obtenir un produit pur à 90% avec un rendement de 25% environ.

- 5 Ce produit a ensuite été débenzylé par hydrogénation à pression atmosphérique avec un catalyseur palladium sur charbon.

Spectre RMN-¹H du 2-acétamido-2-déoxy-(6)O-hexanoyl D-glucopyranose (C6-NAG)

- 10 Le solvant utilisé est le DMSO deutéré.

δ (ppm) = 0,86 (t; 3H; CH₃ 6"), 1,26 (m; 4H; CH₂ 5" et 4"), 1,52 (m; 2H; CH₂ 3"), 1,82 (s; 3H; CH₃ 2'), 2,25 (t; 2H; CH₂ 2"), 3,13 à 4,32 (plusieurs m; 6H; 4CH cycle. CH₂ 6), 4,75 (d; 1H; OH), 4,89 (m; 1H; CH cycle), 5,19 (d; 1H; OH), 6,57 (d; 1H; OH), 7,69 (d; 1H; NH).

15

Exemple 8

2-acétamido-2-déoxy-(6)O-butyryl D-glucopyranose (C6-NAG)

On a procédé de la même façon qu'à l'exemple 7, en employant 1,16 g de chlorure de butyryle à la place du chlorure d'hexanoyle.

- 20 **Spectre RMN-¹H du 2-acétamido-2-déoxy-(6)O-butyryl D-glucopyranose (C4-NAG)**

Le solvant utilisé est le DMSO deutéré.

- 25 δ (ppm) = 0,86 (t; 3H; CH₃ 4"), 1,52 (q; 2H; CH₂ 3"), 1,82 (s; 3H; CH₃ 2'), 2,25 (t; 2H; CH₂ 2"), 3,13 à 4,42 (plusieurs m; 6H; 4CH cycle. CH₂ 6), 4,75 (d; 1H; OH), 4,89 (m; 1H; CH cycle), 5,19 (d; 1H; OH), 6,57 (d; 1H; OH), 7,69 (d; 1H; NH).

Exemple 9

Diester en position C4 et position C6 : (C6)₂-NAG

On procède de la même façon qu'à l'exemple 7, en employant 3,5 g de chlorure d'hexanoyle. La séparation du diester et du monoester en C6 est obtenue par extraction fractionnée dans les solvants (pentane/ether).

5 **Exemple A**

Pour le traitement (enrobage ou pelliculage) de graines de blé *Triticum aestivum* avec une composition comportant un agent de pelliculage Sepiret 7017[®] Argent commercialisé par la société SEPPIC, présenté sous la forme d'une suspension épaisse contenant 29 % de matière sèche, un additif selon l'invention et un diluant (eau) a été utilisée.

Opération de Pelliculage : Une bouillie de pelliculage a été préparée en diluant la préparation commerciale de Sepiret 7017 par de l'eau déminéralisée dans les proportions suivantes : 15 g de suspension commerciale pour 21 g d'eau. La bouillie ainsi préparée contenait entre 12 % et 14 % d'extrait sec.

Les préparations testées sur les graines étaient constituées de cette bouillie à laquelle ont été ajoutées des quantités variées d'additif, de manière à réaliser des préparations titrant entre 5 et 50 mg d'additif par gramme.

Les additifs testés ont été : la N-acétylglucosamine (notée NAG), le 2-acétamido-2-déoxy-6-O-octanoyl-D-glucopyranose (C8-NAG), le 2-acétamido-2-déoxy-6-O-stéaroyl-D-glucopyranose (C18-NAG) et le tensio-actif glycosylé Hecameg[®] : méthyl-6-O-(N-heptylcarbamoyl)- α -D-glucopyranoside.

On a utilisé 4 g de préparation pour pelliculer 110 graines, soit 4,5 g de blé. L'application du pelliculage a été réalisée en brassant ensemble les graines et la préparation. Le séchage a été réalisé sous courant d'air chaud : durée : une heure ; température : 30 - 35°C. Après cette opération, les graines portaient entre 0,10 et 0,15 g de pelliculage sec par gramme de blé.

Effets des additifs sur la germination des graines et sur le développement de champignons phytopathogènes.

Des lots de 100 graines de blé contaminées naturellement par les
 5 champignons phytopathogènes *Fusarium roseum* et *Microdochium nivale*
 ont été mis à incuber dans des boîtes de Pétri fermées avec du parafilm, à
 raison de 5 graines par boîte, après pelliculage selon le protocole décrit ci-
 dessus.

Le milieu gélosé était constitué de : en g/l d'eau déminéralisée :
 10 Extrait de levure 2, KH_2PO_4 : 1,5 ; K_2HPO_4 : 1,5 ; $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,3 ;
 NaNO_3 : 3 et agar : 14. Température d'incubation : 16°C.

L'effet antifongique a été mesuré par l'inhibition de la croissance
 des hyphes de champignons, après 7 jours d'incubation, par comparaison
 avec les résultats obtenus avec des préparations pelliculantes ne
 15 comportant pas les additifs (préparations références). On appelle graine
 contaminée une graine ayant donné naissance à un développement
 d'hyphes de champignon.

L'effet sur la germination a été mesuré par le décompte des graines
 germées après 7 jours.

20 On définit, respectivement, la Différence de contamination Dc et
 Différence de germination Dg, pour un lot de 100 graines, par :

$$Dc = \text{nbre de graines contaminées (essai)} - \text{nbre de graines contaminées (réf.)}$$

25

$$Dg = \text{nbre de graines germées (essai)} - \text{nbre de graines germées (référence)}$$

On définit également le taux d'efficacité antifongique TEA par :

30
$$\text{TEA} = \frac{(\% \text{ graines contaminées référence} - \% \text{ graines contaminées essai}) \times 100}{(\% \text{ graines contaminées référence})}$$

et le taux d'efficacité germinative TEG par :

$$\text{TEG} = \frac{(\% \text{ graines germées essai} - \% \text{ graines germées référence}) \times 100}{(\% \text{ graines germées référence})}$$

Les résultats sont rapportés dans le tableau 1 ci-dessous.

	Dg	TEG	Dc	TEA
NAG 50 mg/g	-1	-2 %	-14	+47 %
C8-NAG 50 mg/g	-58	-97 %	-27	+93 %
C8-NAG 10 mg/g	+16	+28 %	-40	+78 %
C8-NAG 5 mg/g	+8	+19 %	-17	+57 %
C18-NAG 10 mg/g	-9	-16 %	-3	+6 %
Hecameg 5 mg/g	-41	-72 %	-34	+67 %

On considère comme significatifs les essais ayant conduit à des différences Dg ou Dc supérieures, en valeur absolue, à 15 graines.

Le tableau montre une efficacité antifongique significative de la part de C8-NAG aux trois concentrations testées : 5, 10 et 50 mg/g ainsi que pour l'Hecameg (5mg/g). On observe en revanche une augmentation

significative de la germination pour une concentration moyenne de C8-NAG (10 mg/g) alors que l'Hecameg la diminue.

Exemple B :

- 5 Pelliculage avec C12-NAG seul en solution ou en suspension hydroalcoolique.

Des essais de pelliculage ont été réalisés en brassant, pendant environ une minute, des graines de blé dans des suspensions ou solutions
10 hydroalcooliques de C12-NAG. Ces suspensions ou solutions ont été réalisées en mélangeant 150 mg de C12-NAG avec 4 ml de solvant hydroalcoolique.

Les solvants testés ont été l'eau pure, une solution aqueuse d'éthanol à 50 % volume/volume et une solution aqueuse d'éthanol à 95 %
15 (v/v).

Des lots de 50 graines, soit environ 2 grammes, ont été utilisés. Les graines pelliculées ont été ensuite séchées dans un courant d'air chaud à environ 30 °C.

Des manipulations témoins, avec d'autres lots de graines, ont
20 consisté à réaliser le protocole décrit ci-dessus en utilisant des solutions hydroalcooliques de mêmes titres, sans composé actif, afin de contrôler l'effet de la simple imprégnation des graines par les diluants. Les lots témoins et les lots comportant C12-NAG ont été séchés simultanément sous le même courant d'air chaud. Le séchage a été arrêté lorsque le lot
25 témoin a retrouvé son poids initial avant imprégnation.

Les propriétés physico-chimiques des composés C12-NAG permettent le dépôt de quantités significatives du composé. Le tableau 1 résume ces résultats :

Tableau 1 : Essais de pelliculage avec C12-NAG pur : masse sèche déposée

Nature du diluant	Concentration de la suspension de pelliculage	Masse de C12-NAG déposée par gramme de blé
Ethanol 95 % v/v	37,5 g/l	2 mg /g
Ethanol 50 % v/v	37,5 g/l	2,2 mg/g
Ethanol 50 % v/v *	20 % masse/masse *	260 mg / g
Eau	37,5 g/l	5,2 mg/g

- 5 * : Suspension dans le diluant éthanol 50%, puis évaporation avant pelliculage

Exemple C

Traitement par pelliculage de lin et pois

10 On a procédé comme à l'exemple A.

L'agent de pelliculage est du Sepiret Argent 7017[®],

Pour le lin et les pois, 1,5 et 6 g de cette suspension de pelliculage sont, respectivement, nécessaires pour pelliculer 110 graines.

15 Différents additifs peuvent être ajoutés à cette préparation avant que ne soient introduites les graines. Cette méthode est très rudimentaire et offre toutefois l'avantage d'être facile à mettre en œuvre notamment pour tester une gamme de différentes compositions de pelliculages. Elle est aussi peu coûteuse en graines. Elle permet de pelliculer en obtenant une masse sèche très supérieure à ce que réalise une pelliculeuse de type
20 industrielle (plus de 30 fois plus).

Exemple D

Effet vis-à-vis de la contamination graines de pois (*Pisum sativum*)

Des graines de pois contaminées par *Botrytis sp.* et *Ascochyta pinodes* ont été pelliculées avec Sepiret Argent 7017® (référence) et avec
5 de la NAG et du C8-NAG introduits dans les pelliculages, dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Les graines de pois employées germant moins vite que celles de blé, les résultats ont été relevés à 8 jours.

Les résultats sont présentés en pourcentage de graines germées
10 ou contaminées : ces chiffres sont à comparer systématiquement aux résultats obtenus sur le lot de graines servant de référence. Ainsi, nous indiquons l'écart algébrique Δ , en nombre de graines du lot testé par rapport aux 100 graines de la référence. Parallèlement, on calcule l'effet obtenu vis-à-vis de la contamination, eff, exprimé en pourcentage de la
15 façon suivante :

$$\text{Eff} = \frac{(\% \text{ de graines contaminées} - \% \text{ de graines contaminées de la référence}) \times 100}{\% \text{ de graines contaminées de la référence}}$$

Ainsi, un effet antifongique correspond à une valeur négative de eff.

NAG 50 mg/g : Δ contam. 8 j = + 30 ; eff. contam. 8 j = +16 %

20 C8NAG 10 mg/g : Δ contam. 8 j = -7 ; eff. contam. 8 j = -37 %

Exemple E

Germination de spores de champignons phytopathogènes en présence de Cn-NAG.

25 Des solutions de Cn-NAG (n = 8, 10, 12 et 14) sont réalisées en dissolvant 2 mg de Cn-NAG dans 0,4 ml d'éthanol à 95 %.

Chacune de ces solutions est introduite dans 40 ml de gélose stérile maintenue liquide à 50°C.

La gélose est composée de glucose (10 g/l) et d'Agar-Agar
30 (12,5 g/l).

Après addition des solutions de Cn-NAG, la gélose est coulée dans des boîtes de Pétri stériles. Les boîtes sont ensuiteensemencées par 0,3 ml de suspensions de spores de champignons contenant entre 2.10^5 et 4.10^5 spores/ml.

- 5 Après incubation environ 20 heures à 19°C dans l'obscurité, on évalue, par observation au microscope, la germination des spores et la longueur des hyphes développées par les champignons.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus avec les champignons *Botrytis cinerea* (souches A et B) et *Fusarium roseum* v. *graminearum*.

10

Résultats

On remarque une diminution significative de la longueur des hyphes développées par tous les champignons en présence de Cn-NAG.

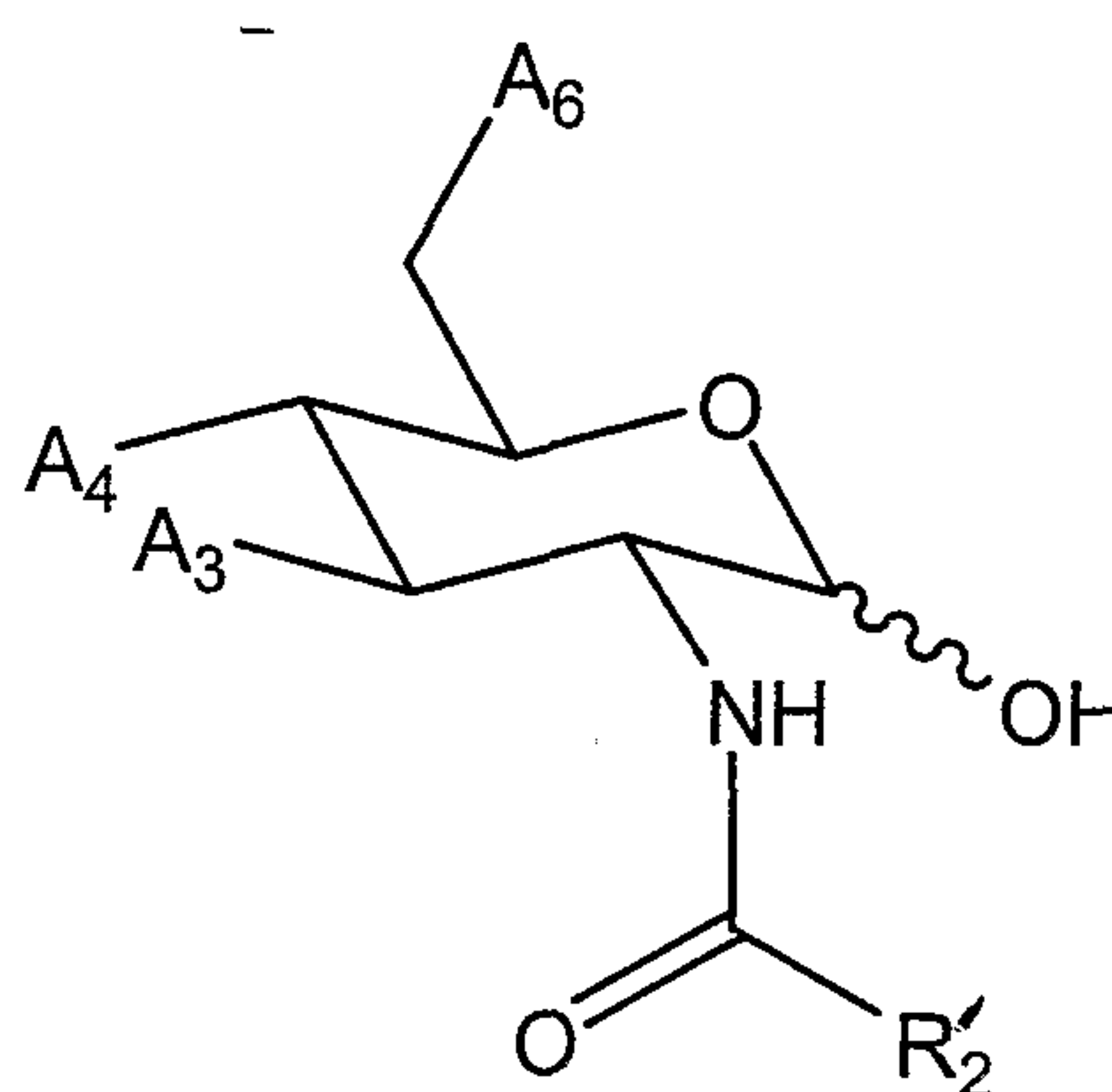
- 15 L'effet le plus marqué étant observé avec C14-NAG : entre 60 et 70 % de diminution de longueur pour respectivement *Botrytis* et *Fusarium*. On observe également une diminution relative du taux de germination des spores (entre 35 et 50 %) pour *Botrytis*.

Champignon	Souches	Critères	Témoin EtOH	C8-NAG	C10-NAG	C12-NAG	C14-NAG
Botrytis Cinerea	A	L	100 µm	40 µm	30 µm	35 µm	40 µm
		TG	50 %	30 %	30 %	30 %	25 %
	B	L	130 µm	75 µm	70 µm	50 µm	40 µm
		TG	55 %	65 %	35 %	40 %	35 %
Fusarium roseum	gramineareum	L	250 µm	120 µm	120 µm	120 µm	90 µm
		TG	95 %	95 %	95 %	95 %	95 %

L : longueur des hyphes
TG : taux de germination des spores

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de traitement de matière végétale par application d'au moins un composé de formule I'



(I')

- dans laquelle A₆, A₄ et A₃, indépendamment l'un de l'autre, représentent
 10 OH ou OR₅ ou OC(O)R₅ ou O-SO₂-R₅ ou O-(CH₂)_n-NR₆-C_mH_{2m+1} ou -
 NHC(O)R₅ ou O-(CH₂)_n-NR₆-C(O)-C_mH_{2m+1} ou O-(CH₂)_n-S-C_mH_{2m+1} ou S-R₆
 ou NR₆R₇ ou NR₆R₇ R₈⁺ X⁻ où R₅ représente une chaîne alkyle linéaire ou
 ramifiée en C₁ à C₁₈, n est compris entre 1 et 17 et m est compris entre 0 et
 16 et n+m < 18, R₆, R₇ et R₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre,
 15 H ou une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C₁ à C₁₂, et X⁻ un anion
 minéral ou organique, et dans laquelle R'₂ représente une chaîne alkyle
 linéaire ou ramifiée en C₁ à C₄ ou un groupement éthyne ou NR'₃ R'₄, où
 R'₃ et R'₄ représentent indépendamment l'un de l'autre C_iH_{2i+1} i allant de 0 à
 4, l'hydroxyle du carbone anomérique étant en position α ou β, à l'exception
 20 des composés où A₆, A₄ et A₃ représentent OH.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la ou les chaîne(s) alkyle est (sont) linéaire(s).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_3 à C_{13} .

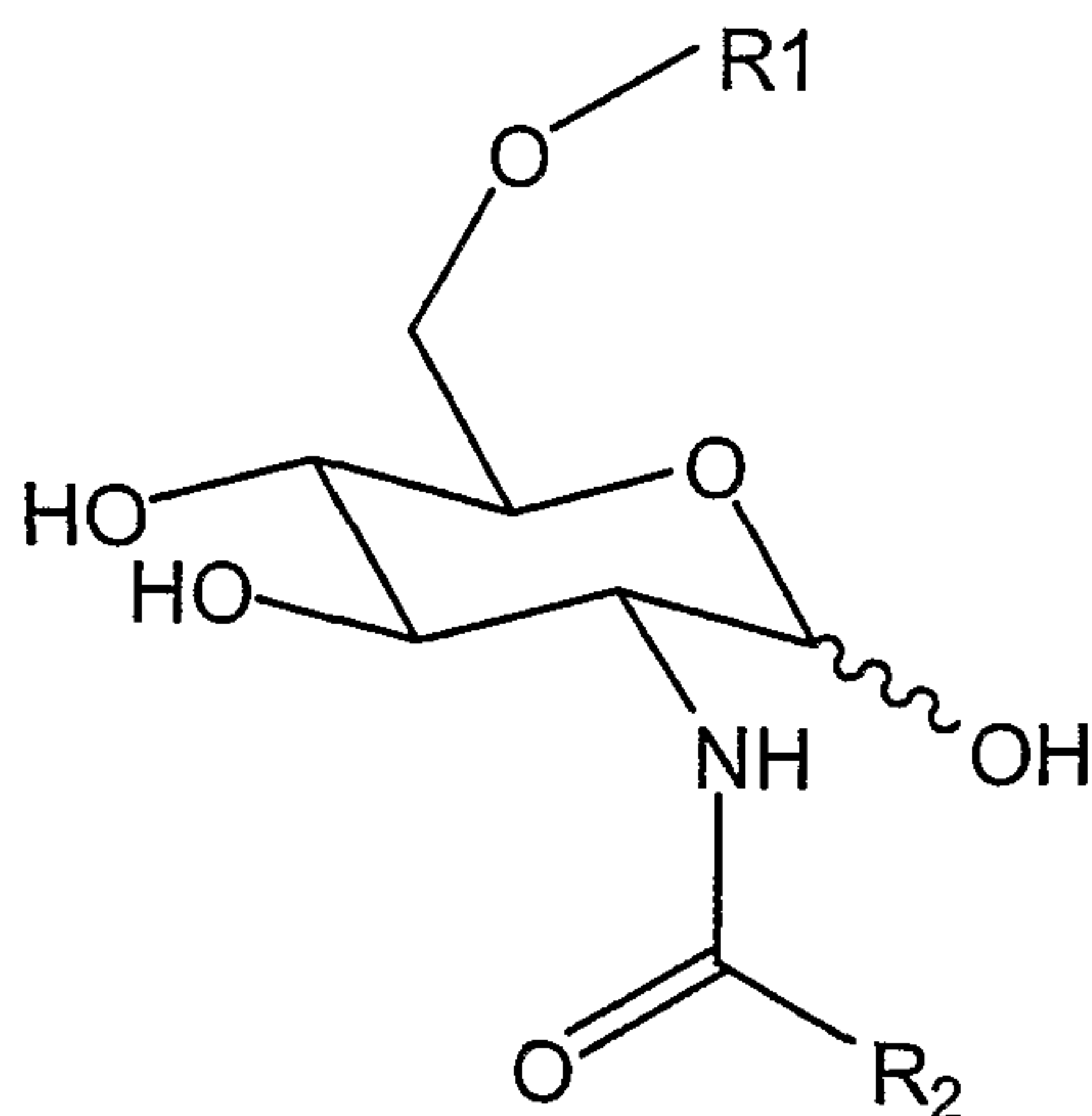
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la formule I', deux parmi A_3 , A_4 et A_6 représentent, indépendamment l'un de l'autre, $OC(O)R_5$ où R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_3 à C_{13} , et le troisième parmi A_3 , A_4 et A_6 représente OH.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_3 à C_9 .

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la formule I', deux parmi A_3 , A_4 et A_6 représentent OH et le troisième parmi A_3 , A_4 et A_6 représente $OCOR_5$ où R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_3 à C_{13} .

7. Procédé selon l'une des revendication 1 à 6, caractérisé en ce que R'_2 représente CH_3 .

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé a pour formule :



dans laquelle R_1 représente R ou CO-R où R représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_5 à C_{18} et R_2 représente une chaîne alkyle linéaire

ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthyne, ou $-NR_3R_4$ où R_3 représente C_pH_{2p+1} , p allant de 0 à 4 et R_4 représente C_qH_{2q+1} , q allant de 0 à 4.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que R_1
5 représente COR.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que R_1 représente COR où R est une chaîne linéaire en C_5 , C_7 , C_9 ou C_{11} .

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en
10 ce que R_2 représente CH_3 .

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la matière végétale est une plante sur pied, une culture cellulaire végétale, une racine, un oignon, un tubercule ou des semences.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en
15 ce que la matière végétale est sous forme de semence.

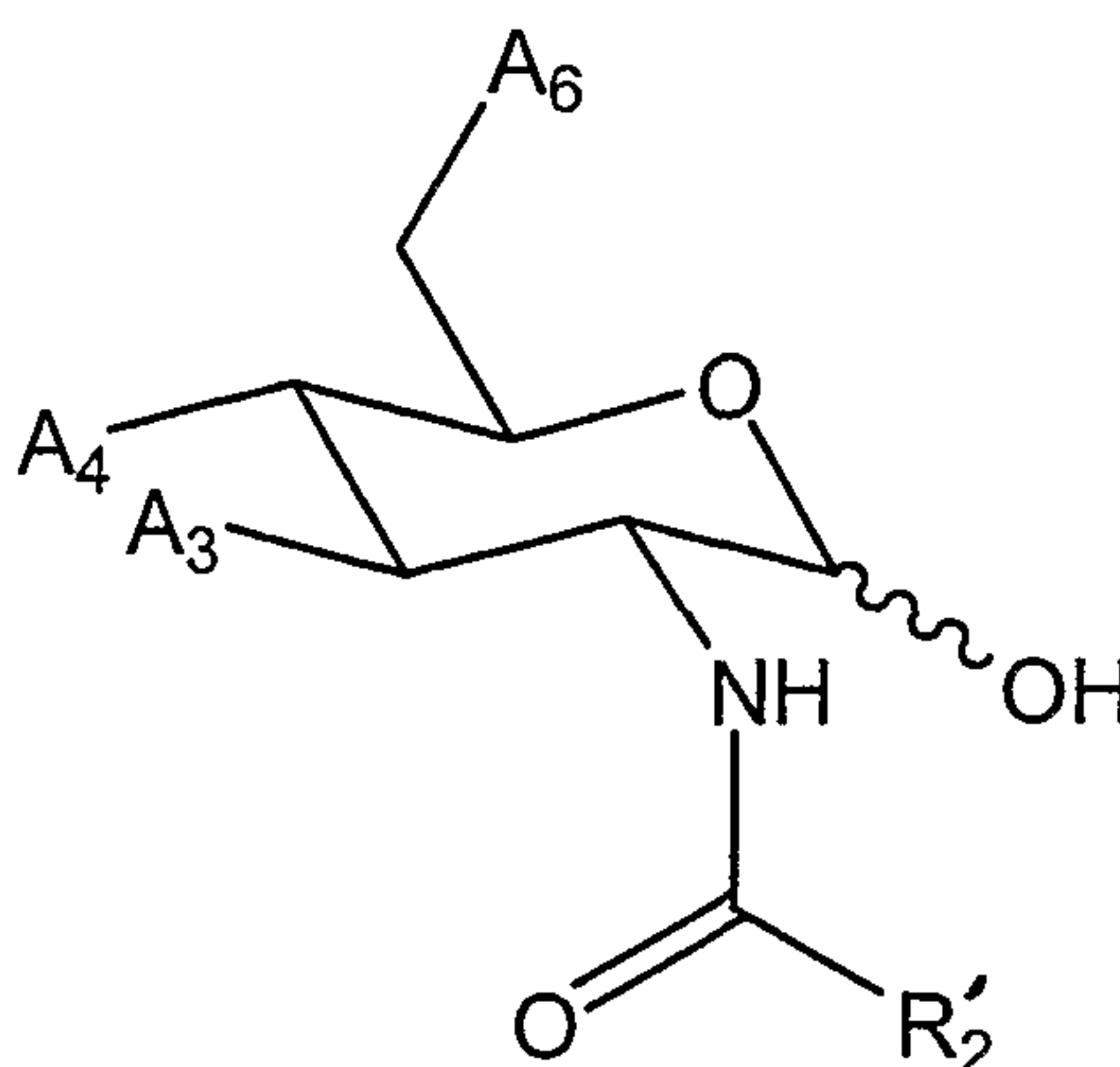
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'application est réalisée par pulvérisation, épandage, enrobage ou pelliculage.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en
20 ce que l'application est réalisée par enrobage ou pelliculage.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'application est réalisée à raison de 0,1 mg à 100 mg de composé de formule I par gramme de semence, de préférence 1 mg à 5 mg.

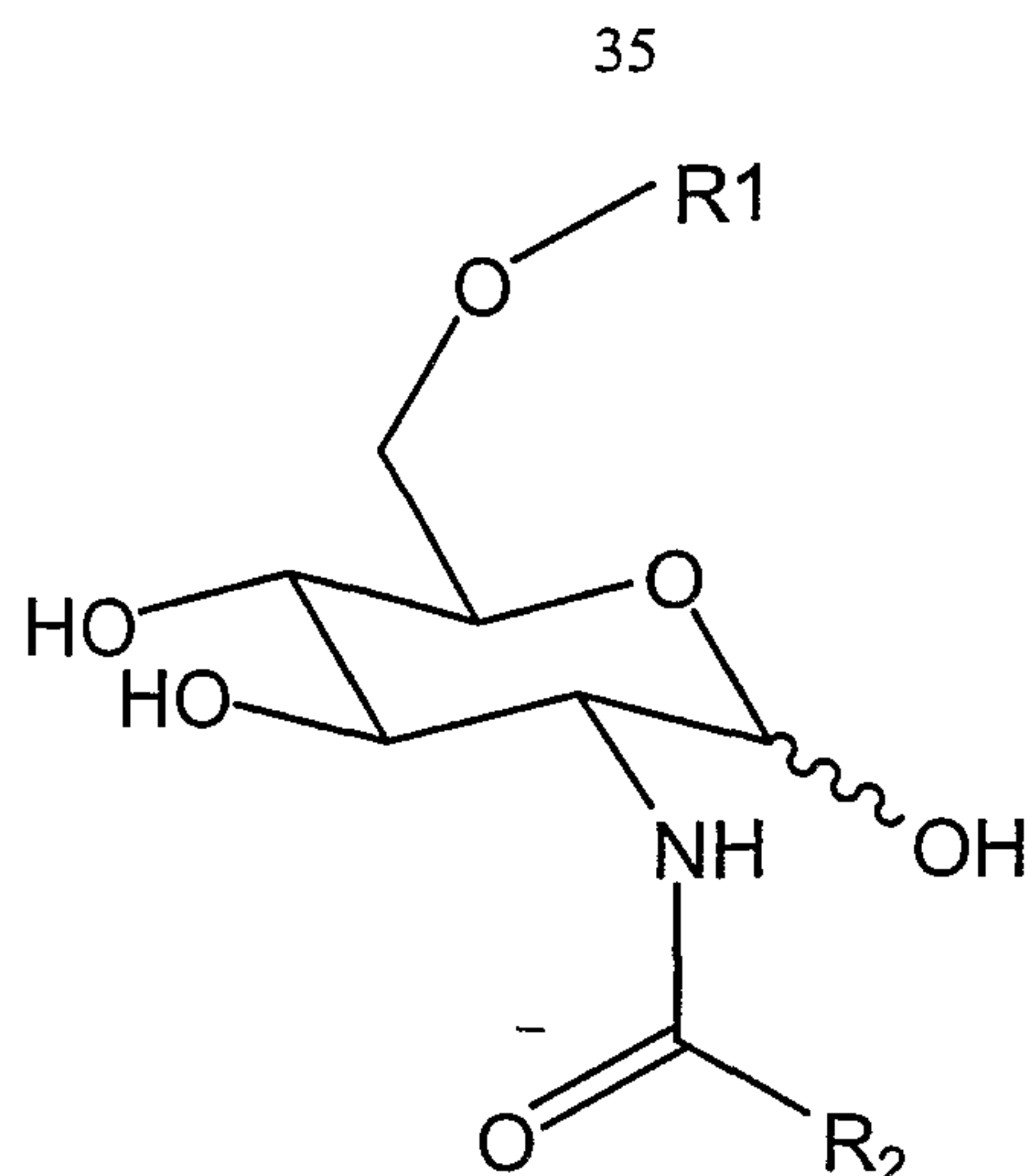
17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en
25 ce que l'application est réalisée par application de bouillie aqueuse comportant 1 à 40, de préférence 5 à 20 mg de composé de formule I/g de bouillie aqueuse, ou 1 à 40, de préférence 3,5 à 15 % de composé de formule I dans la bouillie en poids d'extrait sec.

18. Composition comportant au moins un composé de formule I' :



dans laquelle A_6 , A_4 et A_3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent
 OH ou OR_5 ou $OC(O)R_5$ ou $O-SO_2-R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C_mH_{2m+1}$ ou -
 5 $NHC(O)R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C(O)-C_mH_{2m+1}$ ou $O-(CH_2)_n-S-C_mH_{2m+1}$ ou $S-R_6$
 ou NR_6R_7 ou $NR_6R_7 R_8^+ X^-$ où R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou
 ramifiée en C_1 à C_{18} , n est compris entre 1 et 17 et m est compris entre 0 et
 16 et $n+m < 18$, R_6 , R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre
 H ou une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{12} , et X^- un anion
 10 minéral ou organique, et dans laquelle R'_2 représente une chaîne alkyle
 linéaire ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthyne ou $NR'_3 R'_4$, où
 R'_3 et R'_4 représentent indépendamment l'un de l'autre C_iH_{2i+1} i allant de 0 à
 4, l'hydroxyle du carbone anomérique étant en position α ou β , à l'exception
 des composés où A_6 , A_4 et A_3 représentent OH, et un support véhicule pour
 15 une application phytosanitaire.

19. Composition selon la revendication 18, comportant au moins
 un composé de formule I :



dans laquelle R_1 représente R ou CO-R où R représente une chaîne alkyle
 5 linéaire ou ramifiée en C_5 à C_{18} et R_2 représente une chaîne alkyle linéaire
 ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthyne, ou $-NR_3R_4$ où R_3
 représente C_pH_{2p+1} , p allant de 0 à 4 et R_4 représente C_qH_{2q+1} , q allant de 0
 à 4 et un support véhicule pour une application phytosanitaire.

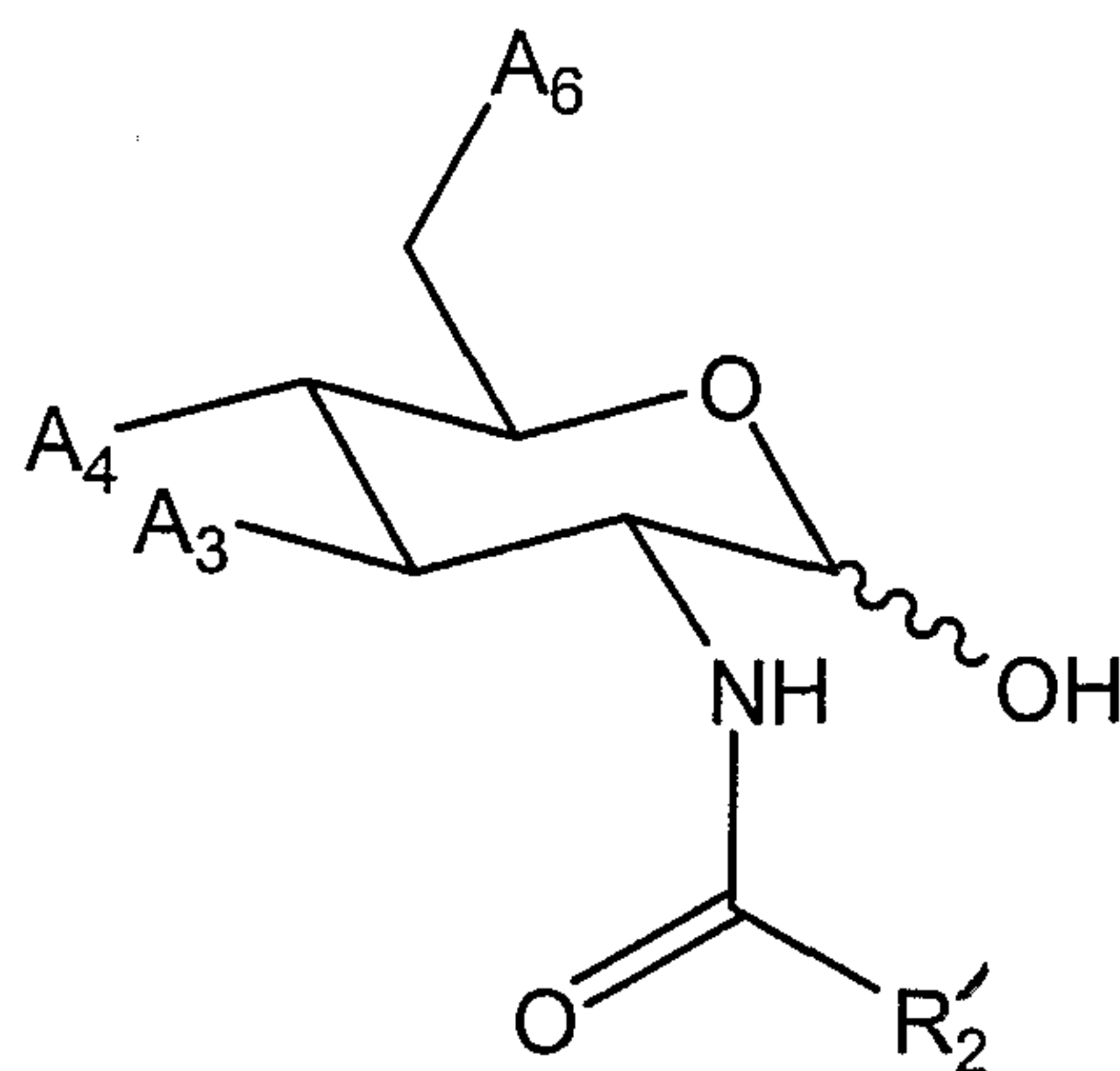
20. Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que
 10 R_1 représente COR où R est une chaîne linéaire en C_5 , C_7 , C_9 ou C_{11} .

21. Composition selon l'une des revendications 18 à 20,
 caractérisée en ce que R_2 ou R'_2 représente CH_3 .

22. Composition selon l'une des revendications 18 à 21,
 caractérisée en ce que le véhicule est une formulation d'enrobage ou de
 15 pelliculage ou une solution aqueuse ou hydroalcoolique.

23. Composition selon l'une des revendications 18 à 21,
 caractérisée en ce que le composé de formule I est présent dans des
 proportions allant de 1 à 97 % de composé, en poids d'extrait sec dans la
 composition.

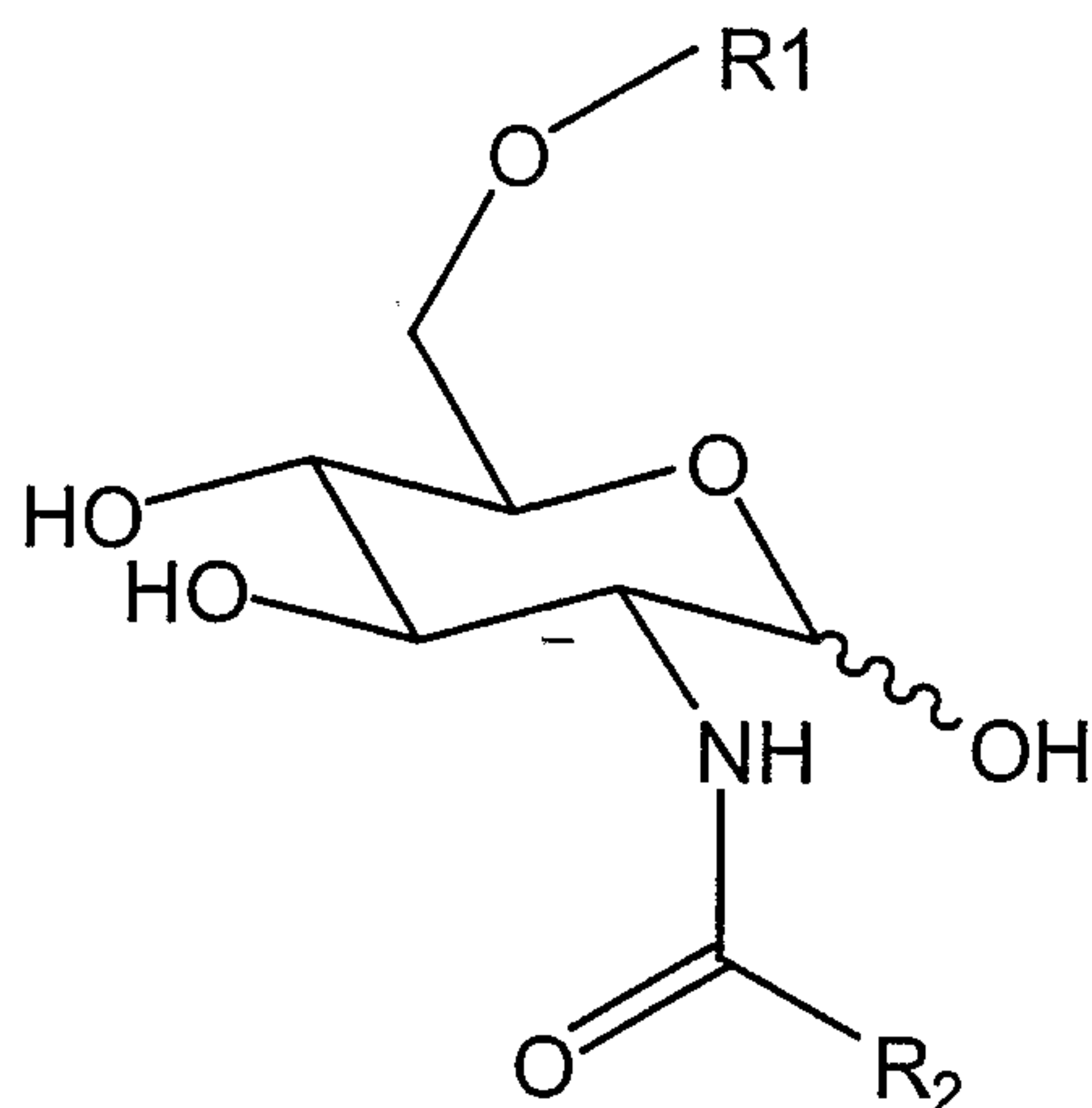
20 24. Composés de formule I' :



(I')

dans laquelle A_6 , A_4 et A_3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent
 OH ou OR_5 ou $OC(O)R_5$ ou $O-SO_2-R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C_mH_{2m+1}$ ou -
 5 $NHC(O)R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C(O)-C_mH_{2m+1}$ ou $O-(CH_2)_n-S-C_mH_{2m+1}$ ou $S-R_6$
 ou NR_6R_7 ou $NR_6R_7 R_8^+ X^-$ où R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou
 ramifiée en C_1 à C_{18} , n est compris entre 1 et 17 et m est compris entre 0 et
 16 et $n+m < 18$, R_6 , R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre
 H ou une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{12} , et X^- un anion
 10 minéral ou organique, et dans laquelle R'_2 représente une chaîne alkyle
 linéaire ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthyne ou $NR'_3 R'_4$, où
 R'_3 et R'_4 représentent indépendamment l'un de l'autre C_iH_{2i+1} i allant de 0 à
 4, l'hydroxyle du carbone anomérique étant en position α ou β , à l'exception
 des composés où A_6 , A_4 et A_3 représentent OH, des composés où R'_2
 15 représente CH_3 , A_3 et A_4 représentent OH et A_6 représente
 $OC(O)(CH_2)_6CH_3$ ou $OC(O)(CH_2)_{14}CH_3$, et des composés où R'_2 représente
 CH_3 , A_4 et A_6 représentent OH et A_3 représente $OC(O)(CH_2)_6CH_3$ ou
 $OC(O)(CH_2)_{10}CH_3$ ou $OC(O)(CH_2)_{14}CH_3$.

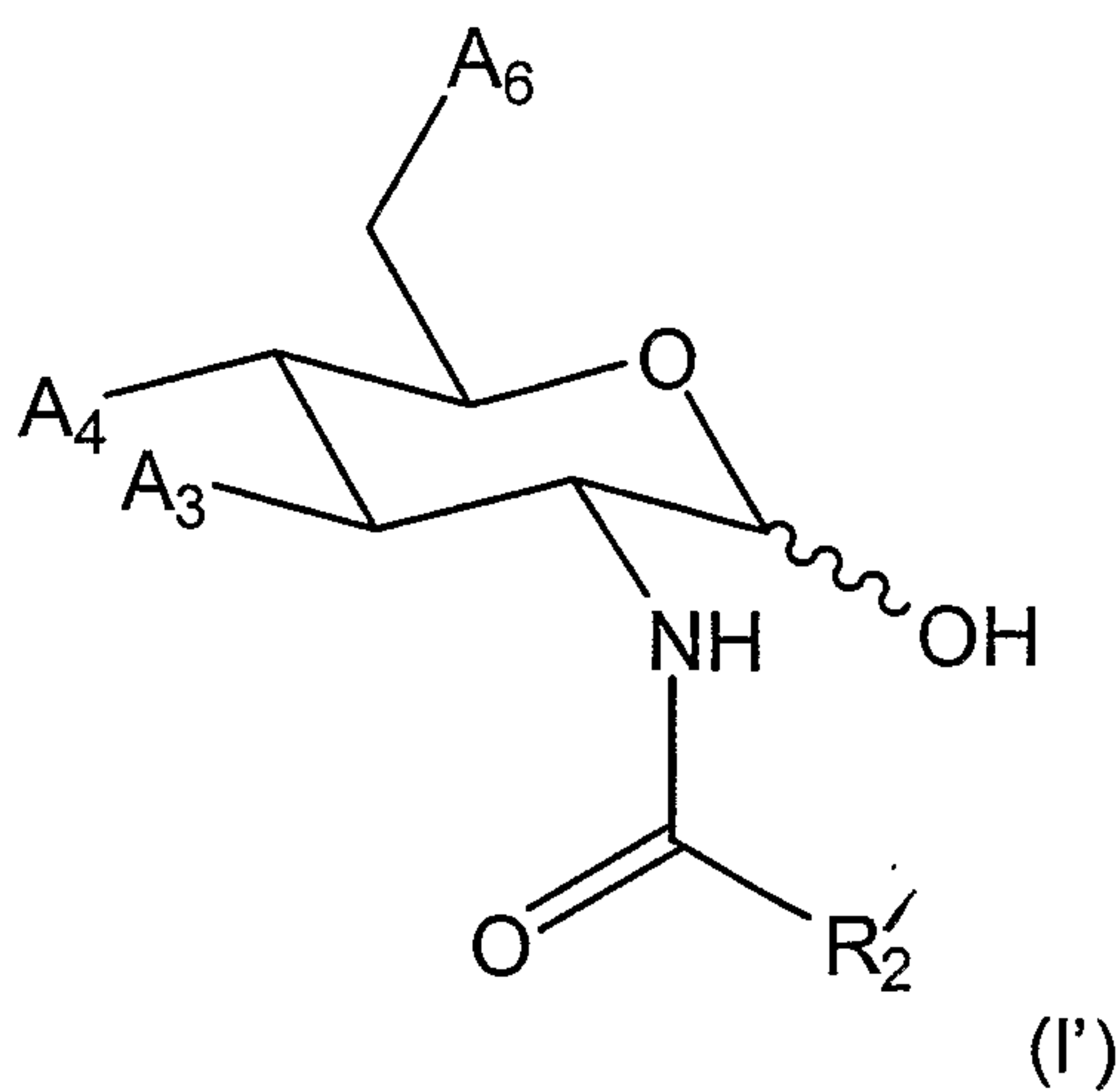
25. Composés de formule I :



(I)

dans laquelle R₁ représente R ou CO-R où R représente une chaîne alkyle
 5 linéaire ou ramifiée en C₅ à C₁₈ et R₂ représente une chaîne alkyle linéaire
 ou ramifiée en C₁ à C₄ ou un groupement éthylnyle, ou -NR₃R₄ où R₃
 représente C_pH_{2p+1}, p allant de 0 à 4 et R₄ représente C_qH_{2q+1}, q allant de 0
 à 4, à l'exception des composés où R₁ représente CO(CH₂)₆CH₃ ou
 CO(CH₂)₁₄CH₃ et R₂ est CH₃.

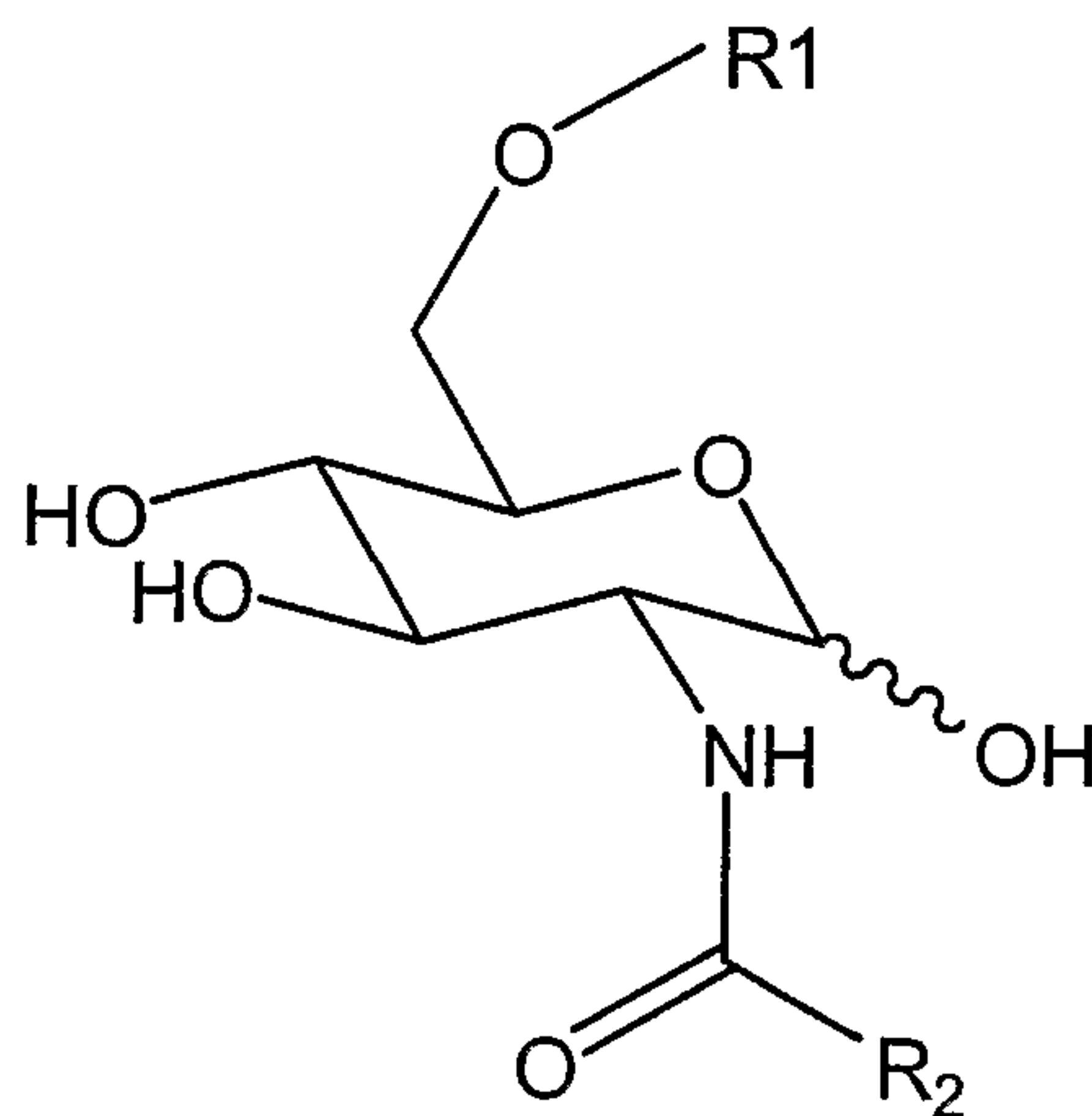
10 26. Utilisation, à titre d'agent phytosanitaire, du composé de
 formule I' :



(I')

dans laquelle A_6 , A_4 et A_3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent OH ou OR_5 ou $OC(O)R_5$ ou $O-SO_2-R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C_mH_{2m+1}$ ou $-NHC(O)R_5$ ou $O-(CH_2)_n-NR_6-C(O)-C_mH_{2m+1}$ ou $O-(CH_2)_n-S-C_mH_{2m+1}$ ou $S-R_6$ ou NR_6R_7 ou $NR_6R_7 R_8^+ X^-$ où R_5 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{18} , n est compris entre 1 et 17 et m est compris entre 0 et 16 et $n+m < 18$, R_6 , R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{12} , et X^- un anion minéral ou organique, et dans laquelle R'_2 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthynyle ou $NR'_3 R'_4$, où R'_3 et R'_4 représentent indépendamment l'un de l'autre C_iH_{2i+1} i allant de 0 à 4, l'hydroxyle du carbone anomérique étant en position α ou β , à l'exception des composés où A_6 , A_4 et A_3 représentent OH.

27. Utilisation, à titre d'agent phytosanitaire, du composé de formule I :



(I)

dans laquelle R_1 représente R ou $CO-R$ où R représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_5 à C_{18} et R_2 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C_1 à C_4 ou un groupement éthynyle ou $-NR_3R_4$ où R_3 représente C_pH_{2p+1} , p allant de 0 à 4 et R_4 représente C_qH_{2q+1} , q allant de 0 à 4.

28. Utilisation selon l'une des revendications 26 ou 27, caractérisée en ce que le composé de formule I ou I' est présent dans des proportions allant de 1 à 97 % de composé, en poids d'extrait sec dans la composition d'application.

5 29. Utilisation du composé de formule I ou I' tel que défini dans la revendication 26 ou 27 à titre de tensioactif.

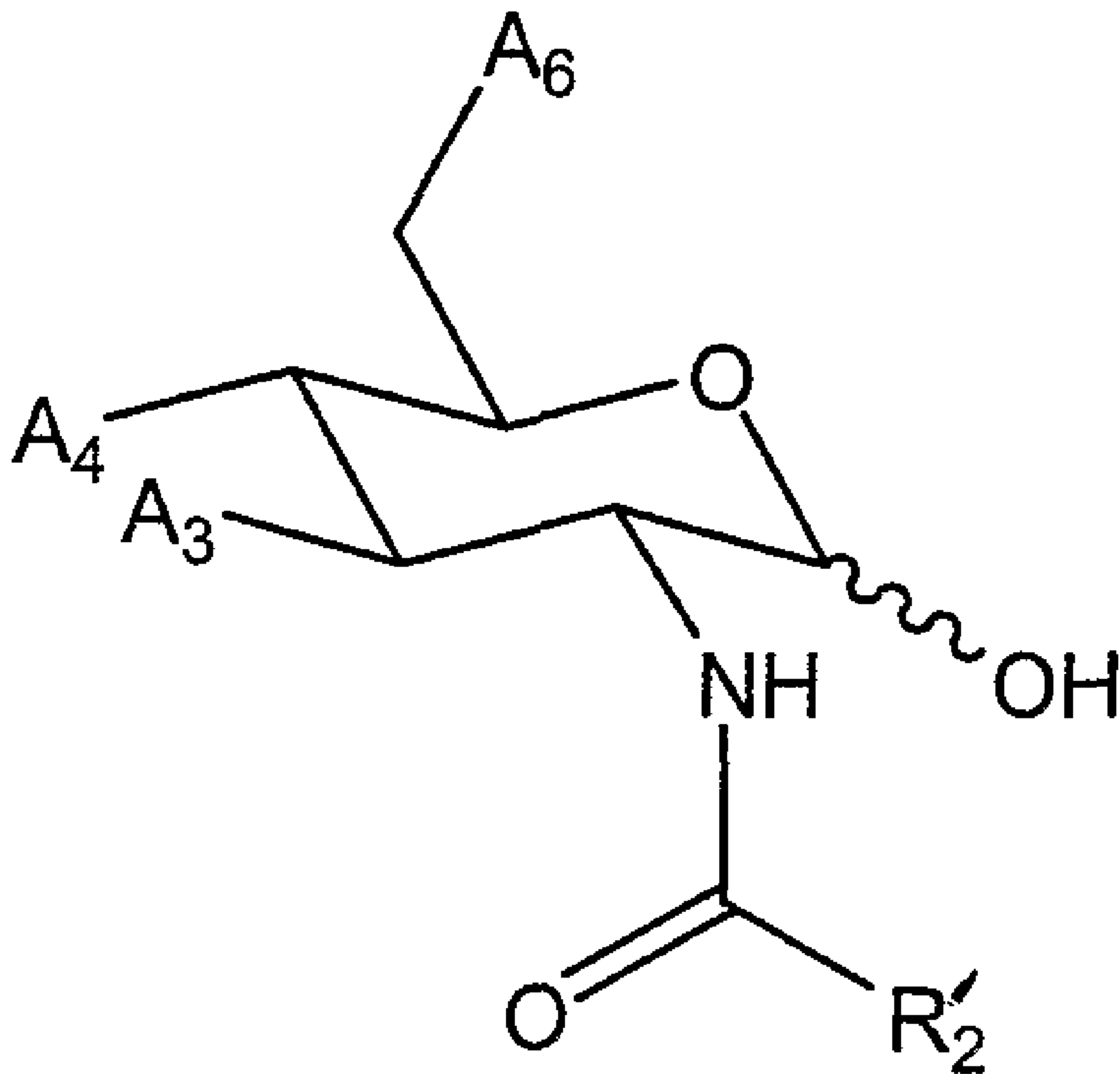
30. Utilisation d'un composé de formule I ou I' tel que défini dans l'une des revendications 26 ou 27 en tant qu'antifongique.

10 31. Utilisation d'un composé de formule I ou I' tel que défini dans l'une des revendications 26 ou 27 en tant que progerminatif.

32. Utilisation d'un composé de formule I ou I' tel que défini dans l'une des revendications 26 ou 27 en tant qu'additif pour une composition de pelliculage ou d'enrobage.

15 33. Matière végétale traitée par le procédé selon l'une des revendications 1 à 17.

34. Matière végétale selon la revendication 33, caractérisée en ce que la matière végétale est une semence.



(I')