

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

①⑪ N° de publication : **2 617 844**
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)
 ②① N° d'enregistrement national : **87 10171**
 ⑤① Int Cl⁴ : C 07 D 417/12; A 01 N 43/78.

①⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A

②② Date de dépôt : 10 juillet 1987.

③⑩ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
 demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1989.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
 rentés :

⑦① Demandeur(s) : RHONE-POULENC AGROCHIMIE. — F

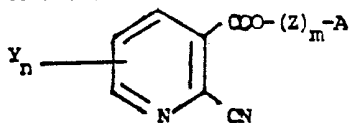
⑦② Inventeur(s) : Claude Lambert ; Régis Pépin.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : François Chrétien, Rhône-Poulenc Agri-
 chimie, DPI.

⑤④ Compositions fongicides à base de dérivés nicotiniques. Nouveaux dérivés nicotiniques et leur préparat

⑤⑦ Dérivés nicotiniques
 — Ils sont de formule



avec : A = radical thiazolyl éventuellement substitué

Z = méthylène

m = 1 à 4

Y = H, hal, alcoyle (1—4C) alcoxy (1—4C)

n = 1 à 3

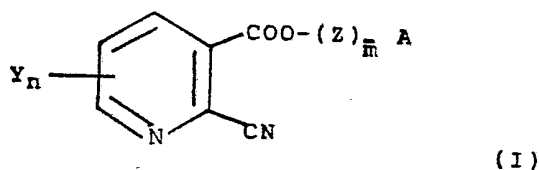
— Produits fongicides pour l'agriculture.

2 617 844 - A1

I

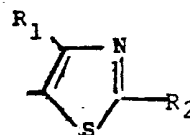
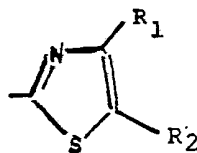
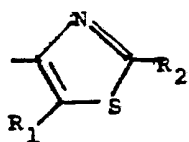
La présente invention concerne des compositions fongicides à base de dérivés nicotiniques, des dérivés nicotiniques nouveaux et l'utilisation de dérivés nicotiniques pour la lutte contre les maladies fongiques des plantes, et en particulier contre la piriculariose du riz.

L'invention a plus particulièrement pour objet des compositions fongicides caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active au moins un composé de formule :



dans laquelle :

A est un radical thiazolyl d'une des formules :



dans lesquelles R_1 et R_2 , identiques ou différents sont :

- . soit un atome d'hydrogène
- . soit un radical alcoyle ou alcényle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un phényle ou phénoxy dont le noyau phényle peut être substitué par un à cinq substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

. soit un radical phényle non substitué ou substitué par un à cinq substituants choisis dans le groupe comprenant un atome halogène, un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone

5 . soit un radical pyridyle ou thiofényle

. soit un groupe amino non substitué ou substitué par au moins un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, phénylaminocarbonyle, alcoyle ou phényl carbonyle dans lequel le phényle est non substitué ou substitué par
10 un à cinq substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone.

- Z est un radical méthylène éventuellement substitué

- m est un nombre entier de 1 à 4, de préférence 1 ou 2.

15 - Y est un atome d'halogène ou un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone

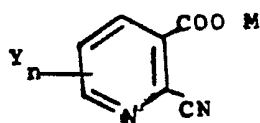
- n est un nombre entier de 0 à 3.

Des composés préférés ont la formule I, dans laquelle A a
20 la formule II, plus particulièrement ceux dans la formule desquels R_2 est un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un phényle non substitué ou substitué par 1 à 3 substituants choisis dans le groupe comprenant un atome de chlore, un radical méthyle ou éthyle, ou méthoxy ou éthoxy.

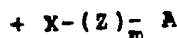
25

Les dérivés de formule I, peuvent être obtenus selon plusieurs procédés : d'abord on peut effectuer la réaction d'un composé de formule V avec un halogénure de thiazoloalcoyle approprié selon le schéma (Procédé A) :

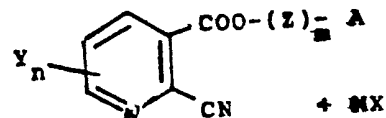
30



(V)



(VI)



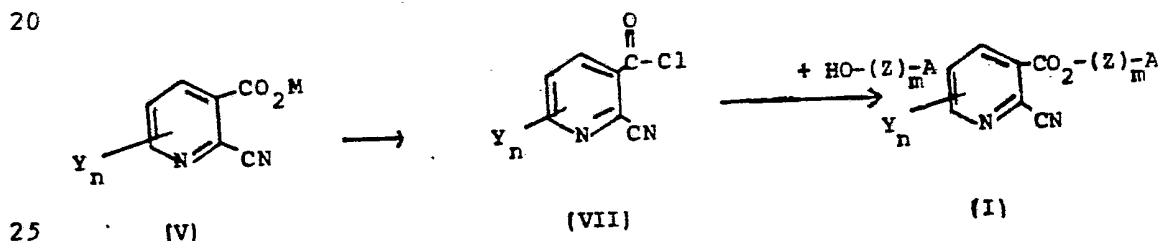
(I)

35

5 V dans lequel M est un atome de métal alcalin, X un atome d'halogène et les autres substituants ont la même signification que précédemment.

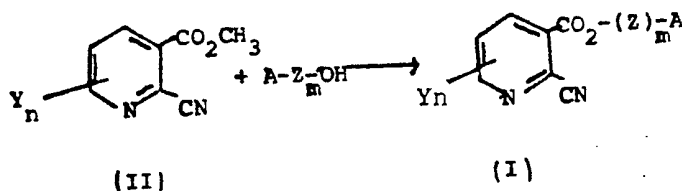
La réaction est effectuée en milieu solvant aliphatique ou aromatique comme par exemple les
10 hydrocarbures éventuellement halogénés, (par exemple le toluène), ou des amides, cétones, ou nitriles (par exemple l'acétonitrile). Avantagusement, on opère en présence de catalyseur du type catalyseur de transfert de phase tels que par exemple la tris(dioxa-3,6 heptyl) amine (TDA-1) ou
15 l'éther couronne 18-6.

On peut encore faire réagir un composé de formule V avec un agent chlorant pour donner un dérivé chlorure d'acide VII que l'on fait réagir avec un alcool, selon le schéma (Procédé B) :



Le traitement de V par un agent chlorant, tel que phosgène, chlorure d'oxalyle ou chlorure de thionyle, dans un solvant aliphatique tel qu'un chloroalcane fournit le
30 dérivé VII. Celui-ci est transformé en composé I par réaction avec l'alcool approprié HO-(Z)m-A en présence de base organique telle que par exemple pyridine.

On peut encore effectuer une transestérification selon le schéma (Procédé C) :



La réaction est effectuée en solvant aromatique tel que par exemple le toluène, en présence d'une quantité catalytique d'une base comme le méthylate de sodium avec distillation de l'azéotrope méthanol-solvant au fur et à mesure de la formation du méthanol.

Les exemples suivants illustrent la préparation des composés selon l'invention et leurs propriétés fongicides. La structure de ces composés a été vérifiée par spectrographie RMN.

Exemple 1 : Cyano-2 nicotinate de ((méthyl-2)4-thiazolyl)méthyle (méthode A) (composé 1)

Un mélange de 4.1g (0,022 mole) de cyano-2 nicotinate de potassium, de 2,95g (0,02 mole) de chlorométhyl-4 méthyl-2 thiazole, et de 0.13g (0.0005 mole) d'éther couronne 18-6 dans 50 ml d'acétonitrile est porté au reflux durant 8 heures. Le solvant est ensuite évaporé, le résidu repris à l'eau et extrait au dichlorométhane. Après séchage, évaporation du dichlorométhane et purification par chromatographie sur colonne de silice, on obtient 2,12g (41%) de composé 1 (P.F : 93°C)

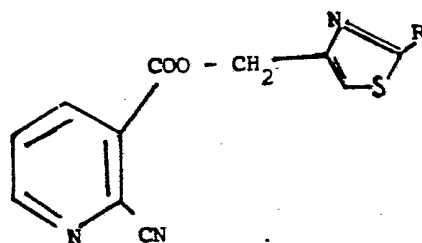
Exemple 2 : Cyano-2 nicotinate de ((chloro-3)phényl-2)4-thiazolyl méthyle (méthode C) (composé 2)

0.11g (0.002 mole) de méthylate de sodium sont ajoutés à une solution de 3,24 (0,02 mole) de cyano-2 nicotinate de méthyle et de 4.96g (0.022 mole) de (chloro-3) phényl-2 hydroxy méthyl-4 thiazole dans 100 ml de toluène.

L'azéotrope méthanol-toluène est distillé, puis le toluène est évaporé. Le résidu est traité à l'eau. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau puis séché. On obtient 1.8g

(25%) de composé 2 (P.F. = 130°C)

Exemple 3 : En opérant selon les modes opératoires des exemples 1 ou 2, on obtient les composés suivants dont la formule et les caractéristiques physico-chimiques sont consignés dans le tableau suivant :



n°	R	P.F. °C	methode
3		189	2
4		125	2
5		187	2
6		151	1
7		150	2
8		78,5	1

Exemple 4 : On procède comme à l'exemple 2 en remplaçant le chlorométhyl-4-méthyl-2-thiazole par une quantité équimolaire de (chloro)-2-éthyl-5 méthyl 4 - thiazole. On obtient 5,5g d'un composé de point du fusion 88°C,

correspondant au cyano-2 nicotinate de
(méthyl-4)5-thiazolyl-2 éthyle.

Exemple 5 : Test de serre, sur *Piricularia oryzae*

5 Des plants de riz en pots (variété Marchetti rosa)
de hauteur 10 cm , sont traités par arrosage au sol, avec
une suspension aqueuse contenant :

- 30 mg du produit à tester
- 15 mg d'un agent tensioactif, condensat d'oxyde
- 10 d'éthylène (20 moles) sur le monoléate de sorbitan
- eau qsp 30 ml

Cette suspension, appliquée à des pots carrés de 7
cm de côté, correspond à une dose d'environ 60 kg/ha de
matière active. On laisse absorber le produit par le sol.

15 Une partie des plants de riz n'a pas été traitée pour
servir de témoins. Au bout de 24 heures après le traitement
on contamine tous les plants de riz avec une suspension de
spores de *Piricularia oryzae* obtenues par grattage d'une
culture in vitro, par pulvérisation sur les feuilles à

20 raison de 5 ml de suspension par pot. On laisse incuber les
pots pendant 48 h à 25°C sous 100° d'humidité relative. Les
plantes sont ensuite placées en cellule d'observation en
serre

On effectue l'observation au bout de 8 jours après
25 la contamination.

Dans ces conditions on observe qu'à la dose de 1000
ppm, une inhibition d'au moins 80 % du champignon est
obtenue avec les composés 1, 2 et 4.

Cette évolution montre bien les propriétés

30 fongicides systémiques des composés selon l'invention et
leur action remarquable sur la piriculariose du riz.

Les produits selon l'invention peuvent être
employés seuls, dispersés ou dissous dans l'eau ou sous la
forme de compositions qui peuvent contenir aussi toute

35 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... ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment insecticides ou fongicides) ou à propriétés favorisant la
5 croissance des plantes (notamment des engrais) ou à propriétés régulatrices de la croissance des plantes. Plus généralement les composés selon l'invention peuvent être associés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en
10 formulation.

Ces doses d'emploi dans le cas d'une utilisation comme fongicides des composés selon l'invention peuvent varier dans de larges limites, notamment selon la virulence des champignons et les conditions climatiques.

15 D'une manière générale des compositions contenant 0,5 à 5000 ppm de substance active conviennent bien ; ces valeurs sont indiquées pour les compositions prêtes à l'application. Ppm signifie "partie par million". La zone de 0,5 à 5000 ppm correspond à une zone de 5×10^{-5} à 0,5 %
20 (pourcentages pondéraux).

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.

25 Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir les matières actives selon l'invention dans de très larges limites, allant de $5 \cdot 10^{-5}$ % à 95 % (en poids).

Selon ce qui a déjà été dit les composés selon
30 l'invention sont généralement associés à des supports et éventuellement des agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée
35 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, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz, liquéfiés, etc...).

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

Les compositions utilisées dans l'invention peuvent être sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en matières actives pouvant aller jusqu'à 100 %).

Comme formes de compositions liquides ou destinées 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 granulés, 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 de la matière active et du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir, quand c'est nécessaire, un co-solvant approprié et de 2 à 20 % d'additifs appropriés, comme des stabilisants, des agents tensioactifs, notamment des émulsifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants, des adhésifs.

Exemple (CE 1)

10	- matières actives (association A + B)	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
15	- solvant aromatique q.s.p	1 litre

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

Exemple (CE 2)

	- matières actives (association A + B)	250 g/l
20	- huile végétale époxydée	25 g/l
	- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et d'éther de polyglycol et d'alcool gras	100 g/l
	- diméthylformamide	50 g/l
	- xylène q.s.p l l	575 g/l

25 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.

30 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
35 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

5

sédimentation ou comme antigels pour l'eau.
A titre d'exemple, voici la composition de plusieurs suspensions aqueuses selon l'invention :
Exemple SP 1 :

On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- 10 - matière active (composé n° 1)..... 500 g/l
- agent mouillant (alcool synthétique en C₁₃ polyéthoxylé) 10 g/l
- agent dispersant (phosphate de polyaryl phénol éthoxylé salifié) 50 g/l
15 - antigel (propylèneglycol) 100 g/l
- épaississant (polysaccharide) 1,6 g/l
- biocide (méthylhydroxy-4 benzoate sodé) 3,3 g/l
- eauQ.S.P.1 litre.

On obtient ainsi une suspension concentrée fluide.

20 Exemple SP 2 - Suspension aqueuse :

On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- matière active (composé n° 2)..... 100 g/l
- agent mouillant (alkylphénol polyéthoxylé .. 5 g/l
- agent dispersant (Naphtalène sulfonate de Na 10 g/l
25 - antigel (Propylèneglycol) 100 g/l
- épaississant (Polysaccharide) 3 g/l
- biocide (Formaldéhyde) 1 g/l
- eauQ.S.P.1 litre.

Exemple SP 3 - Suspension aqueuse :

30 On prépare une suspension aqueuse comprenant :

- matière active (composé n° 4) 250 g/l
- agent mouillant (alcool synthétique en C₁₃ polyéthoxylé 10 g/l
- agent dispersant (lignosulfonate de sodium) 15 g/l
35 - antigel (urée) 50 g/l
- épaississant (Polysaccharide) 2,5 g/l

- biocide (Formaldéhyde) 1 g/l
- eau Q.S.P. 1 litre.

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

A titre d'exemple, voici la composition de plusieurs poudres mouillables.

Exemple PM 1, poudre mouillable

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

Exemple PM 2 : Poudre mouillable à 10 %

- matière active (composé n° 4) 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) qsp 100 %

Exemple PM 3 : Poudre mouillable à 75 % contenant les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

- matière active (composé n° 2) 75 %
- agent mouillant 1,50 %
- agent dispersant 8 %
- carbonate de calcium (charge inerte) qsp 100 %

Exemple PM 4 : Poudre mouillable à 90 %

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

5 Exemple PM 5: Poudre mouillable à 50 %

- matière active (composé n° 4 selon l'invention).. 50 %
- mélange de tensio-actifs anioniques et non
ioniques (agent mouillant) 2,5 %
- lignosulfonate de sodium neutre (agent disper-
10 sant) 5 %
- argile kaolinique (support inerte) 42,5 %

Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement la matière active dans des mélangeurs appropriés avec les substances
15 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 cette suspension
20 est utilisable très avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

Les composés selon l'invention peuvent être avantageusement formulés sous la forme de granulés dispersibles dans l'eau également compris dans le cadre de
25 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.

30 La teneur en matière active (composé n° 4) 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
35 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 et de préférence organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée.

5 Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé), adjuvants tensio-actifs dont plus de la moitié est
10 constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un poly(naphtalène 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
15 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
20 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.

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

Exemple GD I : Granulés dispersibles à 90 % de matière active

Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de
30 matière active (composé n° 2) 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
35 séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés d'une dimension comprise

entre 150 et 2000 microns.

Exemple GD 2 : Granulés dispersibles à 75 % de matière active

- 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 0,16 et 0,40 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.

- Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des 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 des compositions utilisables dans 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".

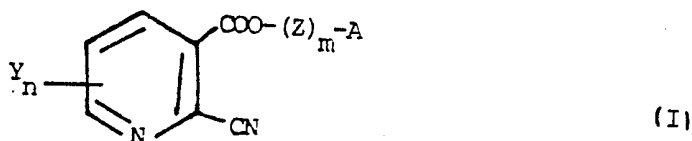
- Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces végétaux une quantité efficace d'une composition contenant comme matière active un composé selon la formule (I). Par "quantité efficace" on entend une quantité suffisante pour permettre le contrôle et la destruction des champignons présents sur ces végétaux. Les doses d'utilisation peuvent toutefois varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de

culture, les conditions climatiques, et selon le composé utilisé.

5 En pratique des doses allant de 1 g/hl à 500 g/hl correspondant sensiblement à des doses de matière active par hectare de 10 g/ha à 5000 g/ha environ donnent généralement de bons résultats.

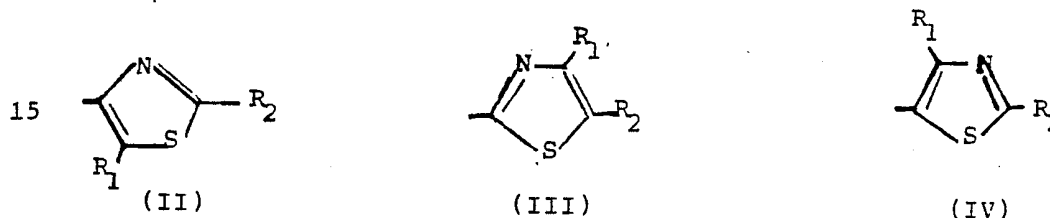
REVENDICATIONS

1) Dérivés nicotiniques de formule :



10 dans laquelle :

- A est un radical thiazolyl d'une des formules :



20 dans lesquelles R₁ et R₂, identiques ou différents sont :

. soit un atome d'hydrogène,

25 . soit un radical alcoyle ou alcényle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, non substitué ou substitué par un phényle ou phénoxy dont le noyau phényle peut être substitué par un à cinq substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

30 . soit un radical phényle non substitué ou substitué par un à cinq substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

. soit un radical pyridyle ou thiofényle,

35 . soit un groupe amino non substitué ou substitué par au moins un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, phénylaminocarbonyle, alcoyl- ou phényle carbonyle dans lequel le phényle est non substitué ou substitué par un

à cinq substituants choisis dans le groupe comprenant un atome d'halogène, un alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

- Z est un radical méthylène éventuellement substitué,

5 - n est un nombre entier de 1 à 4, de préférence 1 ou 2,

- Y est un atome d'halogène ou un radical alcoyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

- m est un nombre entier de 0 à 3.

10 2) Dérivés selon la revendication 1 caractérisés en ce que A a la formule II.

3) Dérivés selon la revendication 2 caractérisés en ce que n est égal à 1 ou 2.

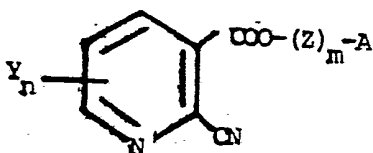
4) Dérivés selon la revendication 3 caractérisés en ce que R_2 est un radical alcoyle de 1 à 4 atome de carbone.

15 5) Dérivés selon la revendication 4 caractérisés en ce que R_2 est un méthyle.

6) Dérivés selon la revendication 5 caractérisés en ce que R_2 est un phényle substitué par 1 à 3 substituants choisis dans le groupe comprenant un atome de chlore, un radical méthyle ou éthyle un radical méthoxy ou éthoxy.

20 7) Procédé de fabrication de composés selon l'une des revendications 1 à 6 de formule

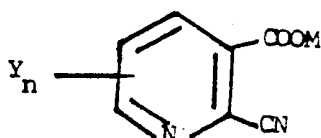
25



(I)

30

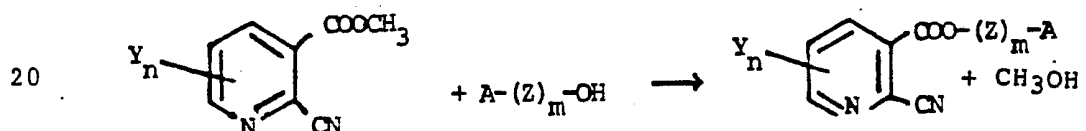
dans laquelle A, Y, Z, m et n ont les même significations qu'à la revendication 1, caractérisés en ce qu'on fait agir un sel alcalin d'acide cyanonicotinique de formule



(IV)

dans laquelle Y_n a la même signification que précédemment et M est caractérisé de métal alcalin avec un halogénure $\text{hal}-(Z)_m$ A dans lequel A et m ont les mêmes significations que précédemment et hal représente un atome d'halogène.

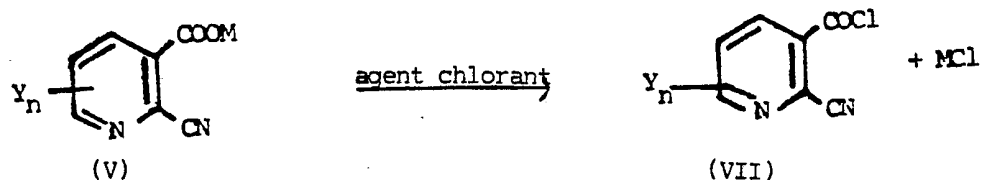
8) Procédé de préparation de composés selon, l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on fait réagir un cyano-2 nicotinate de méthyle avec un alcool en milieu solvant notamment aromatique en présence d'une quantité catalytique d'un alcoolate selon le schéma :



avec distillation azéotropique du méthanol au fur et à mesure de sa formation.

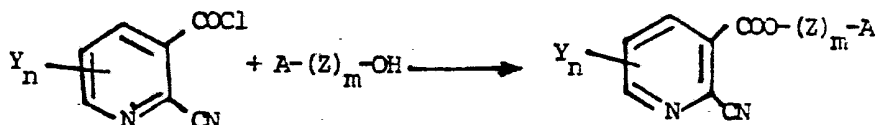
9) Procédé de préparation des composés selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule II avec un agent chlorant pour donner un dérivé chlorure d'acide III que l'on fait réagir avec un alcool selon le schéma :

a)



dans un solvant notamment aliphatique

b) On fait réagir le composé de formule III avec l'alcool approprié en présence d'une base organique telle que la pyridine, selon le schéma :



10) Compositions fongicides pour la protection des plantes contre les maladies fongiques caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un composé selon l'une des revendications 1 à 6.

11) Procédé de traitement des maladies fongiques des plantes caractérisé en ce qu'on utilise comme matière active un composé selon l'une des revendications 1 à 6.