

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 611 714**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **87 03281**

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 D 405/06; A 01 N 43/00 // (C 07 D 405/06,
233:60, 307:14) (C 07 D 249:08, 307:14).

①2 **DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION** A2
À UN BREVET D'INVENTION

②2 Date de dépôt : 6 mars 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 9 septembre 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés : 1^{re} addition au brevet 86 06075 pris le 23 avril
1986.

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

⑦2 Inventeur(s) : Alfred Greiner ; Régis Pépin.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : M. Ranguis, D.P.I., Rhône-Poulenc Agro-
chimie.

⑤4 Composés à groupements triazole ou imidazole et tétrahydrofuran, utilisation de ceux-ci à titre de fongicides et
procédés de préparation.

⑤7 L'invention concerne des composés de formule I dans
laquelle :

Y est un atome d'halogène ou un groupe cyano ou nitro, ou
un groupe alkyle ou alkoxy éventuellement halogéné

n est un nombre entier positif ou nul, inférieur à 6,

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

R₁ à R₅ représentent l'atome d'hydrogène ou un radical
alkyle inférieur,

X₁, X₂ représentent ensemble =O ou =S ou =N-O-R₁₁, ou
gem halogéné,

R₁₁ étant un radical hydrocarboné ou X₁ = NR₈R₉, R₈, R₉
étant des radicaux hydrocarbonés et X₂ = H.

Utilisation de ces composés à titre de fongicides, notam-
ment contre la maladie des céréales et en arboriculture.

FR 2 611 714 - A2

D

La présente invention concerne de nouveaux composés, à usage phytosanitaire, à groupements triazole ou imidazole et tétrahydrofuranne. Elle concerne également les procédés de préparation desdits composés et les produits éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation. Elle concerne ensuite l'utilisation à titre de fongicides de ces composés, les compositions fongicides à base de ces composés et les procédés pour lutter contre les maladies fongiques des cultures utilisant ces composés.

De nombreux produits à groupes triazole, notamment des fongicides, sont déjà connus en particulier par la demande de brevet européen n° 151 084. Cette demande de brevet décrit effectivement les composés de formule indiquée en fin de description, et leur utilisation comme fongicide.

Un but de la présente invention est de proposer des composés présentant des propriétés améliorées dans le traitement des maladies fongiques.

Un autre but de la présente invention est de proposer des composés présentant un spectre d'utilisation également amélioré dans le domaine des maladies fongiques.

Il a maintenant été trouvé que ces buts pouvaient être atteints grâce aux produits de l'invention. Ceux-ci sont caractérisés en ce qu'ils répondent aux formules (I) indiquées en fin de description dans lesquelles

Y est un atome d'halogène ou un groupe cyano ou nitro, ou un groupe alkyle ou alkoxy éventuellement halogénés,

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

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

- R_1 à R_5 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, cycloalkyle inférieur, aryle (notamment phényle), aralkyle (notamment benzyle), alkoxy inférieur, aryloxy, alcanoyle inférieur, aroyle (notamment benzoyle), ces divers radicaux pouvant être éventuellement substitués (par exemple par un ou plusieurs atomes ou radicaux tels que les atomes d'halogènes, et les radicaux alkoxy inférieurs),
- 5
- 10 X_1 , représente un groupement $-N R_8 R_9$ dans lequel R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, un radical cycloalkyle inférieur, aryle (notamment phényle), aralkyle (notamment benzyle), ces divers radicaux pouvant être éventuellement substitués de façon similaire aux groupes R_1 à R_5 , ou bien R_8 et R_9 peuvent former ensemble un radical unique divalent hydrocarboné, comprenant de 3 à 6 atomes de carbones, l'un de ces atomes de carbone pouvant être remplacé par un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, ledit radical unique divalent étant lui-même éventuellement substitué (par exemple par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux
- 15
- 20
- 25 alkyle inférieur, alkoxy inférieur éventuellement halogénés, hydroxy),
- ou X_1 représente un groupement de formule $=N-OR_{11}$ dans laquelle R_{11} est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ou un radical aralkyle, aryle, ce radical pouvant être substitué de façon
- 30 similaire aux groupes R_1 à R_5 ,
- ou X_1 représente $=O$ ou $=S$ ou deux atomes d'halogène en position gem, de préférence le chlore ou le brome.
- 35 On entend par position gem deux atomes liés par une simple liaison au même carbone.

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

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

Il faut noter que les composés revendiqués ne sont pas décrits dans la demande de brevet européen n° 151 084.

Au sens du présent texte, on entend que l'adjectif
15 inférieur, lorsqu'il qualifie un radical organique, signifie que ce radical comporte au plus six atomes de carbone. Ce radical peut être linéaire ou ramifié.

Le déposant souhaite souligner que les planches annexes, qui regroupent les formules, ne sauraient en
20 aucune manière être considérées comme des dessins mais comme faisant partie intégrante de la description de l'invention.

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

En vue des applications fongicides il a été trouvé
35 que l'invention concernait de préférence les composés de formule I dans laquelle Y est un halogène et $n = 1, 2$ ou 3 .

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

5 De préférence encore $n = 2$ et Y est un atome d'halogène, avantageusement le chlore placé en ortho et en para.

Compte tenu des restrictions définies ci-dessus prises séparément ou en combinaisons, il a été trouvé
10 qu'il était préférable en raison des propriétés fongicides d'utiliser en outre les composés triazoles de formule I dans laquelle X_1 est $-NR_8R_9$, R_8 et R_9 correspondant à des groupes alkyles inférieurs ou X_1 est $=O$ ou X_1 est $=N-OR_{11}$, R_{11} correspondant à un radical
15 alkyle inférieur.

De plus, les composés de formule I préférés sont les composés triazoles dont les groupements R_1 à R_5 correspondent à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle inférieur, de préférence à l'atome
20 d'hydrogène.

La présente invention concerne également des procédés de préparation des composés selon l'invention. Préparation des composés de formule (I) où X_1 est $=O$ ou $=S$ ou deux atomes d'halogène en position gem.

25 Etape a) On fait réagir une halogènocétone de formule IIa obtenue par un procédé connu, dans laquelle Y, n, R_5 ont la même signification que celle donnée pour les composés de formule I et Z correspond à un atome d'halogène, avec un organométallique de formule IIb,
30 dans laquelle R_1 à R_4 , ont la même signification que ci-dessus et M correspond à un métal alcalin ou à un magnésien (Mg Hal) ou à un zincique (Zn Hal) par exemple, dans un solvant, choisi de préférence parmi les éthers, tels que l'éther diéthylique ou le
35 tétrahydrofurane, les hydrocarbures aliphatiques, alicycliques ou aromatiques tels que l'hexane, le

5 toluène à une température choisie entre -50°C et le reflux du solvant considéré et dans un rapport molaire II a : II b compris de préférence entre 1,1 et 0,2. La réaction conduit au composé de formule IIc après neutralisation du milieu réactionnel.

10 Etape b) On fait réagir ensuite le composé de formule IIc avec un imidazole ou un triazole non substitué en présence de base organique ou minérale par exemple la pyridine, la triéthylamine, la soude, la potasse, les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino terreux et dans un solvant approprié tel que par exemple les alcools, les cétones, les amides, les nitriles, les hydrocarbures aromatiques éventuellement halogénés à une température comprise entre 80° et le reflux du solvant et dans un rapport molaire IIc : imidazole ou triazole de préférence compris entre 1,1 et 0,2, ce qui conduit au composé de formule IID. La réaction passe en général par un intermédiaire époxyde de formule IIh qui peut éventuellement être isolé ou préparé séparément par des méthodes connues de l'homme de l'art.

25 Etape c) On additionne sur le composé IID de préférence mole à mole une molécule d'halogène ou d'halogène mixte dans un solvant inerte tel que les hydrocarbures saturés ou aromatiques éventuellement halogénés ce qui conduit au composé IIe.

30 Etape d) Le composé II est obtenu de préférence à température ambiante par cyclisation du composé IIe en présence d'une base organique ou minérale indiquée en b dans un rapport molaire composé II : base de préférence compris entre 1,1 et 0,66. La réaction peut s'effectuer en milieu solvant protique ou aprotique (eau, alcool, cétone, nitrile, ester, hydrocarbure saturé ou

35

aromatique éventuellement halogéné, diméthylsulfoxyde, amide comme le diméthylformamide).

Un second procédé de préparation consiste à placer l'étape b) de greffage du noyau imidazole ou triazole après l'étape d) en utilisant le même mode opératoire pour les différentes étapes. Ainsi on additionne sur le composé IIc une molécule d'halogène ou d'halogénure d'halogène (halogène mixte) pour donner le composé II_f, celui-ci étant ensuite cyclisé pour donner le composé II_g, qui est ensuite pourvu d'un groupement triazole ou imidazole pour donner le composé II.

Etape e) On fait réagir en présence éventuellement d'un solvant organique inerte à une température comprise entre -30° et le reflux du solvant des composés de formule II_g ou II avec un hydroperoxyde, un hydroxyde, un oxyde ou un supéroxyde alcalin, alcalino-terreux ou métallique, dans un rapport molaire de préférence compris entre 1,1 et 0,2, ce qui conduit respectivement aux composés III et IIIa, puis on fixe, dans le cas du composé IIIa un noyau imidazole ou triazole afin d'obtenir le composé III.

On peut également faire réagir les composés de formule II ou II_g avec le benzoate d'un métal alcalin ou alcalino terreux ou un aroyloxydate, ou un acylate équivalent en présence d'un catalyseur de transfert de phase et, de préférence, d'un solvant inerte aprotique, de préférence au reflux de celui-ci.

On peut également faire réagir les composés IIc ou II_d avec un peroxyde afin d'obtenir les composés epoxydes de formule III_b pour IIc, et III_c pour le composé II_d. Ces epoxydes peuvent ensuite être hydratés en triol respectivement III_d, III_e de façon bien connue. On cyclise en présence d'un agent de déshydratation comme les acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique ou sulfonique éventuellement dans un solvant protique ou aprotique. Ce qui conduit au composé IIIa sur lequel on fixe ensuite un noyau triazole ou imidazole dans le cas où l'on part du

composé IIIId, ou au composé III dans le cas du composé IIIe. Eventuellement, si nécessaire, la fonction alcool peut être protégée de manière connue en soi pour les composés IIIId et IIIe.

5 Etape f) Elle consiste à opérer à partir d'un composé de formule IIIa ou III avec un oxydant bien connu pour obtenir un composé IV ou IVa (dans lequel X est =O) auquel on greffe un noyau imidazole ou triazole.

10 Etape g) Pour atteindre la fonction thiocétone (composé de formule IV où X_1 correspond à l'atome de soufre) on effectue une thionation de la fonction cétone en faisant réagir les composés IV ou IVa par exemple avec H_2S ou P_2S_5 dans un rapport molaire de préférence compris entre 1,1 et 0,2 en présence d'un solvant organique inerte (pyridine ou hydrocarbure par exemple) à température 15 comprise entre 20° et le reflux puis on fixe un noyau imidazole ou triazole si on est parti de IVa ou X_1 est =O.

20 Etape h) Pour atteindre la fonction gem halogéné on ajoute du pentachlorure de phosphore à la cétone (IV ou IVa), en présence, éventuellement d'un solvant inerte aprotique et d'un halogénure d'ammonium quaternaire, de préférence à température ambiante.

Préparation des composés de formule (I) où X_1 est
 $N-R_8R_9$

25 Dans le cas où X_1 correspond à $N-R_8R_9$, un procédé de préparation consiste à faire réagir un composé de formule II ou de formule IIg avec un amine de formule $H-N R_8R_9$ dans un rapport molaire compris entre 1,1 et 0,2, éventuellement en présence d'une autre base organique 30 ou minérale. Ce qui conduit au composé de formule V dans le cas où l'on est parti du composé de formule II et au composé Va auquel on fixe ultérieurement un noyau imidazole ou triazole dans le cas où l'on est parti du composé de formule IIg.

35

Préparation des composés de formule (I) où X_1 est

$=N-OR_{11}$

5 Dans le cas où X_1 correspond au groupement
 $=N-O-R_{11}$ (composé de formule VI), on fait réagir un
composé de formule IV ou IVa (dans laquelle X_1 est =O)
avec une amine de formule $R_{11}ONH_2$ ou un de ses sels
dans un rapport molaire de préférence compris entre 1,1 et
0,2 dans un solvant organique inerte. Dans le cas du
composé IVa on obtient le composé VIa auquel on adjoint
10 ensuite un noyau imidazole ou triazole.

On peut également faire réagir le composé de
formule VI dans lequel R_{11} correspond à l'hydroxyle avec
un agent alkylant de formule $R_{11}D$ dans laquelle R_{11}
est un alkyle inférieur ou un aralkyle éventuellement
15 substitué et dans laquelle D correspond à un groupe partant
d'halogène, sulfonium, ammonium, sulfonate ou sulfate en
présence d'une base organique ou minérale afin d'obtenir
l'oxime substituée sur l'oxygène.

L'invention a également pour objet les composés
20 éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans
les procédés de préparation décrit ci-dessus et de formule
II, IIc, IID, IIe, IIf, IIg, IIh, III, IIIa, IIIb, IIIc,
IIId, IIIe, IV, IVa, V, Va, VI, VIa, dans lesquelles R_1 à
 R_5 , Y, W, n, X_1 , Hal, Z ont l'une quelconque des
25 significations indiquées dans la description ci-avant.

La présente invention concerne également
l'utilisation des composés de formule I à titre de
fongicides.

Les composés selon l'invention peuvent être
30 utilisés pour la lutte tant préventive que curative contre
les champignons, notamment de type basidiomycètes,
ascomycètes, adelomycètes ou fungi-imperfecti, en
particulier les rouilles, oïdium, piétin-verse, fusarioses,
helminthosporioses, septorioses, rhizoctones des végétaux
35 et des plantes en général et en particulier des céréales
telles que le blé, l'orge, le seigle, l'avoine et leurs

hybrides et aussi le riz et le maïs. Les composés selon l'invention sont actifs en particulier contre les champignons notamment de type basidiomycètes, ascomycètes, adelomycètes ou fungi-imperfecti comme *Botrytis cinerea*,
 5 *Erysiphe graminis*, *Puccinia recondita*, *Piricularia oryzae*, *Cercospora beticola*, *Puccinia striiformis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Fusarium oxysporum* (melonis), *Pyrenophora avenae*, *Septoria tritici*, *Venturia inaequalis*, *Wetzelinia sclerotiorum*, *Monilia laxa*, *Mycosphaerella fijiensis*,
 10 *Marssonina panettoniana*, *Alternaria solani*, *Aspergillus niger*, *Cercospora arachidicola*, *Cladosporium herbarum*, *Helminthosporium oryzae*, *Penicillium expansum*, *Pestalozzia* sp, *Phialophora cinerescens*, *Phoma betae*, *Phoma foveata*, *Phoma lingam*, *Ustilago maydis*, *Verticillium dahliae*,
 15 *Ascochyta pisi*, *Guignardia bidwellii*, *Corticium rolfsii*, *Phomopsis viticola*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia minor*, *Coryneum cardinale*, *Rhizoctonia solani*.

Ils sont aussi et encore actifs contre les champignons suivants : *Acrostalagmus koningi*, les
 20 *Alternaria*, les *Colletotrichum*, *Corticium rolfsii*, *Diplodia natalensis*, *Gaeumannomyces graminis*, *Gibberella fujikuroi*, *Hormodendron cladosporioides*, *Lentinus degener* ou *tigrinus*, *Lenzites quercina*, *Memnoniella echinata*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecylomyces varioti*, *Pellicularia sasakii*,
 25 *Phellinus megaloporus*, *Polystictus sanguineus*, *Poria vaporaria*, *Sclerotium rolfsii*, *Stachybotris atra*, les *Stereum*, *Stilbum* sp. *Trametes trabea*, *Trichoderma pseudokoningi*, *Trichothecium roseum*.

Les composés de l'invention sont spécialement
 30 intéressants par leur spectre large au niveau des maladies des céréales (oïdium, rouille, piétin-verse, helminthosporioses, septorioses et fusarioses). Ils présentent également un grand intérêt en raison de leur activité sur la pourriture grise (*Botrytis*) et les
 35 cercosporioses, et, de ce fait, ils peuvent être appliqués sur des cultures aussi variées que la vigne, les cultures

marais et l'arboriculture et les cultures tropicales telles que l'arachide, le bananier, le caféier, la noix de pécan et d'autres.

5 Outre les applications déjà décrites plus haut, les produits selon l'invention présentent en outre une excellente activité biocide à l'égard de nombreuses autres variétés de microorganismes parmi lesquelles on peut citer à titre non limitatif, des champignons comme ceux des genres :

- 10 - Pullularia comme l'espèce P. pullulans,
- Chaetomium comme l'espèce C. globosum,
- Aspergillus comme l'espèce Aspergillus niger,
- Coniophora comme l'espèce C. puteana.

15 En raison de leur activité biocide, les produits de l'invention permettent de combattre efficacement les microorganismes dont la prolifération crée de nombreux problèmes dans les domaines agricole et industriel. A cet effet, ils conviennent tout spécialement bien à la protection des végétaux ou de produits industriels tels que
20 le bois, le cuir, les peintures, le papier, les cordages, les plastiques, les circuits d'eau industriels.

Ils sont tout particulièrement bien adaptés à la protection des produits lignocellulosiques et notamment du bois, qu'il s'agisse de bois d'ameublement, de charpente ou
25 de bois exposé aux intempéries tels que les bois de clôture, les piquets de vignes, les traverses de chemin de fer.

Les composés selon l'invention utilisés seuls ou sous la forme de compositions telles que définies ci-dessus
30 dans les traitements du bois, sont généralement mis en oeuvre avec des solvants organiques et peuvent être éventuellement associés à un ou plusieurs produits biocides connus tels que le pentachlorophénol, les sels métalliques, notamment de cuivre, de manganèse, de cobalt, de chrome, de
35 zinc dérivés d'acides minéraux ou carboxyliques (acides heptanoïque, octanoïque, naphthénique); les complexes

organiques de l'étain, le mercaptobenzothiazole, les insecticides tels que les pyrethroïdes ou les organochlorés.

Ils présentent enfin une excellente sélectivité vis-à-vis des cultures.

5 Ils s'appliquent avantageusement à des doses de 0,005 à 5 kg/ha, et plus spécifiquement de 0,01 à 0,5 kg/ha.

Pour leur emploi pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ils font partie de compositions. Ces compositions, 10 utilisables pour la protection des végétaux contre les maladies fongiques, ou dans les compositions régulatrices de la croissance des plantes, contiennent comme matière active un composé selon l'invention tel que décrit précédemment en association avec les supports solides ou 15 liquides, acceptables en agriculture et/ou les agents tensio-actifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensio-actifs usuels.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on 20 désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment 25 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 30 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 35 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),
5 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.

10 Pour leur application, les composés de formule (I) se trouvent donc généralement sous forme de compositions ; ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

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

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

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

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

des séquestrants, etc... ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides (notamment insecticides ou fongicides) ou à propriétés favorisant la 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 formulation.

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

Les 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.

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 % (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.

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 5.10^{-5} % à 95 % (en poids).

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

Exemple F (formulation) 1

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

Selon une autre formule de concentré émulsionnable,
on utilise :

10 Exemple F 2 :

	- matière active	250 g
	- huile végétale époxydée	25 g
	- mélange de sulfonate d'alcoylaryle et d'éther de polyglycol et d'alcools gras	100 g
15	- diméthylformamide	50 g
	- xylène	575 g

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
20 sur les feuilles.

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

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser)
35 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 diverses compositions de poudres mouillables :

Exemple F 3 :

10	- matière active	50 %
	- lignosulfonate de calcium (défloculant)	5 %
	- isopropylnaphtalène sulfonate (agent mouillant anionique)	1 %
	- silice antimottante	5 %
15	- kaolin (charge)	39 %

Une autre composition de poudre à pulvériser à 70 % utilise les constituants suivants :

Exemple F 4 :

20	- matière active	700 g
	- dibutylnaphtylsulfonate de sodium	50 g
	- produit de condensation en proportions 3/2/1 d'acide naphtalène sulfonique, d'acide phénolsulfonique et de	
25	formaldéhyde	30 g
	- kaolin	100 g
	- craie de champagne	120 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 40 % utilise les constituants suivants :

Exemple F 5 :

	- matière active	400 g
	- lignosulfonate de sodium	50 g
	- dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	10 g
35	- silice	540 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 25 % utilise les constituants suivants :

Exemple F 6 :

	- matière active	250 g
5	- lignosulfonate de calcium	45 g
	- mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	19 g
	- dibutylnaphtalène sulfonate de sodium	15 g
	- silice	195 g
10	- craie de Champagne	195 g
	- kaolin	281 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 25 % utilise les constituants suivants :

Exemple F 7 :

	- matière active	250 g
	- isooctylphénoxy-polyoxyéthylène-éthanol	25 g
	- mélange équipondéral de craie de Champagne et d'hydroxyéthylcellulose	17 g
20	- aluminosilicate de sodium	543 g
	- kieselguhr	165 g

Une autre composition de poudre à pulvériser à 10 % utilise les constituants suivants :

Exemple F 8 :

	- matière active	100 g
	- mélange de sels de sodium de sulfates d'acides gras saturés	30 g
30	- produit de condensation d'acide naphtalène sulfonique et de formaldéhyde	50 g
	- kaolin	820 g

Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres

broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application sur les feuilles des végétaux.

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

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

Les granulés destinés à être disposés sur le sol sont habituellement préparés de manière qu'ils aient des dimensions comprises entre 0,1 et 2 mm et ils peuvent être fabriqués par agglomération ou imprégnation. En général, les granulés contiennent 0,5 à 25 % de matière active et 0 à 10 % d'additifs comme des stabilisants, des agents de modification à libération lente, des liants et des solvants.

Selon un exemple de composition de granulé, on utilise les constituants suivants :

Exemple F 9 :

- matière active	50 g
- épichlorhydrine	2,5 g
- éther de cétyle et de polyglycol	2,5 g
- polyéthylène glycol	35 g
- kaolin (granulométrie : 0,3 à 0,8 mm)	910 g.

Dans ce cas particulier on mélange la matière active avec l'épichlorhydrine et on dissout avec 60 g d'acétone ; on ajoute alors le polyéthylène glycol et l'éther de cétyle et de polyglycol. On arrose le kaolin avec la solution obtenue et on évapore ensuite l'acétone sous vide. On utilise avantageusement un tel microgranulé pour lutter contre les champignons du sol.

Les composés de formule (I) peuvent encore être utilisés sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser une composition comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Les exemples I à VI illustrent des modes particuliers de préparation de composés selon l'invention ainsi que ces composés eux-mêmes. La nomenclature des composés a été indiquée selon les normes françaises mis à part le fait que la numérotation des substituants a été mise avant les substituants eux-mêmes.

Exemple I : Préparation du 1-[4-bromo 2-(2,4-dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1 H 1,2,4-triazole. Composés n°1a et 1b

Etape a) Préparation du 1-chloro 2-(2,4-dichlorophényl) 4-pentene 2-ol :

Un dérivé organomagnésien est préparé par addition d'une solution de bromure d'allyle (110 ml) dans l'éther éthylique (700 ml) et le tétrahydrofuranne (200 ml) avec du magnésium (110 g) entre 15 et 20°C en trois heures. On chauffe à reflux 30 mn, décante et lave à l'éther le résidu.

On additionne à la phase organique à -30°C une solution de trichloro-alpha, 2, 4 acétophénone (175 g) dans le tétrahydrofuranne (250 g), neutralise à l'acide

acétique. On lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, concentre puis distille sous vide. Une huile incolore est obtenue (205 g). Point d'ébullition ($3 \cdot 10^{-2}$ mmHg) = 140-142°C.

5

Etape b) Préparation du 1-[2-(2,4-dichlorophényl)2-hydroxy 4-pentényl] 1 H 1,2,4-triazole :

Un mélange de produit obtenu à l'étape a) (106 g), de triazole (55 g) et de carbonate de potassium (160 g) est chauffé pendant quatre heures à 120° dans le diméthylformamide (600 ml). Les insolubles sont filtrés, lavés au diméthylformamide et le mélange réactionnel est concentré sous vide. Le résidu, dissous dans le chlorure de méthylène, est lavé à l'eau puis concentré. Le produit est obtenu par cristallisation dans l'acétate d'éthyle après dilution à l'heptane. Un solide rose pâle (97 g) est isolé fondant à 101°.

10

15

Etape c) Préparation des composés n° 1a et n° 1b :

Le composé obtenu à l'étape b) (35 g) dans le chloroforme (200 ml) est traité à 0° par du brome. Après décoloration, le solvant est évaporé et le résidu redissous dans le méthanol. On ajoute ensuite une solution aqueuse de potasse jusqu'à obtention d'un pH basique. Après évaporation du milieu sous vide, le résidu est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à l'eau et concentré. L'huile obtenue (40 g) est constituée d'un mélange de deux diastéréoisomères en proportions sensiblement égales. Par chromatographie sur silice on isole successivement l'isomère le moins polaire n° 1a : cristaux blancs fondant à 83°, puis l'isomère le plus polaire n° 1b : cristaux blancs fondant à 94°. Après recristallisation on obtient la fondant à 96° et 1b fondant à 104°.

20

25

30

35

Exemple II - Préparation de 1-[2-(2,4-dichlorophényl)
4-hydroxy tétrahydro 2-furanylméthyl] 1 H 1,2,4-triazole.
Composés n° 2a et n°2b.

5 10 g de l'isomère la de l'exemple I, qui est
l'isomère le moins polaire, dissous dans 30 ml de
chlorobenzène, est chauffé à reflux pendant 48 h en
présence de 20 g de benzoate de sodium, dans 30 ml d'eau,
et de 1 g de catalyseur de transfert de phase "ADOGEN 464"
methyltrialkylammonium chlorure.

10 Après dilution à l'éther la phase organique est
lavée à l'eau et réduite sous vide. Le résidu est alors
traité à reflux pendant 3 heures dans le méthanol (100 ml)
en présence de potasse (7 g). On refroidit, dilue à l'eau,
extrait à l'acétate d'éthyle, lave à neutralité et purifie
15 par chromatographie le produit brut obtenu après
concentration sous vide. L'alcool 2a est isolé sous la
forme d'une poudre blanche (2,8 g) fondant à 193°.

En procédant de la même façon à partir de l'isomère
le plus polaire lb obtenu selon l'exemple I, on obtient
20 l'alcool optiquement actif 2b qui se présente sous la forme
d'une poudre blanche fondant à 162°C.

Exemple III

Préparation de 1-[4-oxo 2-(2,4-dichlorophényl) tétrahydro
2-furanylméthyl] 1H 1,2,4 triazole

25 L'alcool 2a (37,7 g) est ajouté à -60° à une
solution de diméthylsulfoxyde (17 ml), dans le
dichlorométhane (120 ml), traité à -60° par une solution
d'anhydride trifluoroacétique (25,4 ml) dans le
30 dichlorométhane (60 ml). Après une demi-heure à -60° on
laisse revenir à température ambiante puis on ajoute de la
triéthylamine (48 ml). Le milieu est versé dans l'eau,
extrait au dichlorométhane et évaporé. Une poudre blanche
fondant à 91° est isolée par cristallisation dans l'éther.

35

Un mélange de cétone 3 (3,1 g) de pentachlorure de phosphore (2,3 g), de dichlorométhane (30ml) contenant du chlorure de triéthylbenzylammonium (0,25 g) est agité pendant 2 heures à température ambiante jusqu'à disparition du produit de départ. Le milieu est évaporé, dilué avec de l'eau (100 ml), neutralisé au bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. Après séchage et évaporation, le résidu huileux est recristallisé dans l'éther isopropylique (2 fois). On obtient une poudre blanche (0,6 g) fondant à 138°C. Le 1-[4,4-dichloro 2-(2,4 dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1H 1,2,4-triazole, composé n° 8.

Exemple IV - Préparation de 1-[4-diméthylamino 2-(2,4-dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1 H 1,2,4-triazole 4

A une solution de potasse (0,24 g) et de chlorhydrate de diméthylamine (1,05 g) dans le méthanol on ajoute successivement la cétone de l'exemple III, puis du cyanoborohydrure de sodium (0,24 g). Après 15 heures, le milieu est dilué à l'eau, extrait à l'éther. Le produit désiré est alors extrait de la phase organique par de l'acide chlorhydrique 6N (3 x 20 ml). Après neutralisation, extraction et chromatographie sur silice on isole 4 (1,6 g) sous forme d'une huile jaune pâle (mélange 50/50 de 2 isomères).

Exemple V - Préparation de 1-[4-méthoximino 2-(2,4-dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1H 1,2,4-triazole.

La cétone de l'exemple III (2g) dans l'éthanol (30 ml) est chauffée à reflux en présence de chlorhydrate de méthoxylamine (5,8 ml d'une solution à 25 % dans l'eau) pendant 2 heures. Le milieu est dilué à l'eau, extrait au dichlorométhane et évaporé. Le produit 5 est isolé par cristallisation dans le mélange éther diisopropylique et

heptane sous forme d'une poudre blanche fondant à 108°
(mélange de deux isomères géométrique.

Exemple VI

5 De la même façon ont été préparés les composés où
R₁₁ = H (4-hydroxymino) F = 195° 6
R₁₁ = (4-isopropoxyimino) huile 7

Les exemples VIII à XI illustrent les applications
fongicides des composés selon l'invention.

10 Dans ces exemples, les pulvérisations de solutions
ou suspensions de matières actives sont effectuées dans des
conditions telles que la pulvérisation d'une solution ou
suspension de concentration égale à 1 g/l correspond en
moyenne à l'application d'environ 2 microgrammes de matière
15 active par cm² de feuille de la plante.

Dans les conditions des exemples VII à XII, les
composés illustrés n'ont pas présenté de phytotoxicité.

Dans ces exemples on considère qu'un produit exerce
une protection totale vis à vis d'une maladie fongique
20 lorsque la protection est d'au moins 95 % ; la protection
est considérée comme bonne lorsqu'elle est d'au moins 80 %
(mais inférieure à 95 %), comme assez bonne lorsqu'elle est
d'au moins 70 % (mais inférieure à 80 %), comme moyenne
lorsqu'elle est d'au moins 50 % (mais inférieure à 70 %).

25 Dans le présent exposé les pourcentages sont, sauf
indication contraire et sauf ceux concernant les
rendements, des pourcentages pondéraux. Dans le cas où les
pourcentages sont exprimés par rapport à la stoechiométrie,
il s'agit de pourcentages molaires. En ce qui concerne les
30 concentrations, certaines d'entre elles sont exprimées en
ppm (partie par million) ce qui correspond à des mg/l.

Exemple VII - Test in vivo sur Botrytis cinerea sur tomate

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

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

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

Des tomates cultivées en serre (variété Marmande) âgées de 30 à 40 jours sont traitées par pulvérisation avec des émulsions aqueuses (appelées bouillies) telles que 10 définies ci-dessus et à diverses concentrations du composé à tester. L'essai est répété deux fois avec chaque concentration.

Après 24 ou 48 heures, les feuilles sont coupées et 15 mises dans 2 boîtes de Pétri (diamètre 14 cm) dont le fond a été préalablement garni d'un disque de papier filtre humide (5 folioles par boîte).

L'inoculum est ensuite apporté à l'aide d'une seringue par dépôt de gouttes (3 gouttes par foliole) d'une 20 suspension de spores. Cette suspension de spores de Botrytis cinerea a été obtenue à partir d'une culture de 15 jours, mise ensuite en suspension dans une solution nutritive (100.000 unités/cm³).

Le contrôle est fait à 3 et 6 jours après la 25 contamination par comparaison avec un témoin non traité.

Dans ces conditions on observe, à la dose de 1 g/l, une protection bonne ou totale avec le composé 5 .

30 Exemple VIII - Test in vivo sur Erysiphe graminis sur orge (oïdium de l'orge)

De l'orge, en godets, semée dans de la terre franche, est traitée au stade 10 cm de hauteur par pulvérisation d'une émulsion aqueuse (appelée bouillie) de 35 concentration indiquée ci-après. L'essai est répété deux fois. Au bout de 24 heures, on saupoudre les plants d'orge avec des spores d'Erysiphe graminis, le saupoudrage étant

effectué à l'aide de plants malades.

La lecture se fait 8 à 14 jours après la contamination.

Dans ces conditions, on observe les résultats
5 suivants : à la dose de 1 g/l, protection bonne ou totale
avec les composés 2a, 2b, 3, 5, 7, 8.

Exemple IX - Test in vivo sur "Puccinia recondita"
responsable de la rouille du blé

10 Du blé, en godets, semé dans de la terre franche,
est traité au stade 10 cm de hauteur par pulvérisation avec
des émulsions aqueuses (appelées bouillies) de même
composition que celle décrite à l'exemple VIII et à
diverses concentrations du composé à tester. L'essai est
15 répété deux fois avec chaque concentration.

Au bout de 24 heures, une suspension aqueuse de
spores (50000 sp/cm³) est pulvérisée sur le blé ; cette
suspension a été obtenue à partir de plants contaminés. On
place ensuite le blé pendant 48 heures en cellule
20 d'incubation à environ 18°C et à 100 % d'humidité relative.

Au bout de ces 2 jours, l'humidité relative est
ramenée à 60 %. Le contrôle de l'état des plants se fait
entre le 11ème et le 15ème jour après la contamination par
comparaison avec le témoin non traité.

25 A la dose de 1 g/l, protection bonne ou totale avec
les composés 5, 7, 8.

Exemple X - Test in vivo sur "Piricularia oryzae"
responsable de la Piriculariose du riz (Rice Blast)

30 Du riz, en godets, semé dans un mélange 50/50 de
tourbe enrichie et de pouzzolane, est traité au stade 10 cm
de hauteur par pulvérisation d'une émulsion aqueuse
(appelée bouillie) ci-dessus définie de concentration
indiquée ci-après. L'essai est répété deux fois. Au bout de
35 48 heures, on traite par application sur les feuilles, par
une suspension de spores obtenues en culture pure.

La lecture se fait 8 jours après la contamination. Dans ces conditions, on observe les résultats suivants : à la dose de 1 g/l, protection bonne ou totale avec le composé 3, 8.

5

Exemple XI - Test in vitro sur champignons des semences et champignons du sol

On étudie l'action des composés selon l'invention sur les champignons suivants responsables des maladies des céréales et autres végétaux :

10

- 1) *Pyrenophorae avenae*
- 2) *Septoria nodorum*
- 3) *Helminthosporium teres*
- 4) *Fusarium roseum*
- 15 5) *Fusarium nivale*
- 6) *Fusarium culmorum*
- 7) *Rhizoctonia cerealis*
- 8) *Septoria tritici*
- 9) *Botrytis cinerea* sensible au carbendazime et aux
- 20 imides cycliques
- 10) *Botrytis cinerea* résistant au carbendazime et aux imides cycliques
- 11) *Pseudocercospora herpotrichoïdes*
- 12) *Fusarium oxysporum* F.sp *melonis*
- 25 13) *Rhizoctonia solani*
- 14) *Helminthosporium gramineum*

Les chiffres figurant avant les noms seront utilisés pour représenter ces champignons dans le tableau (II).

30

Pour chaque essai, on opère de la manière suivante : un milieu nutritif constitué de pomme de terre, de glucose et de gelose (milieu PDA) est introduit en surfusion dans une série de boîtes de Pétri (20 ml par boîte) après stérilisation à l'autoclave à 120°C.

35

Au cours du remplissage des boîtes, on injecte, dans le milieu en surfusion, une solution acétonique de la matière active, pour obtenir la concentration finale désirée.

5 On prend comme témoin des boîtes de Pétri analogues aux précédentes, dans lesquelles on coule des quantités similaires d'un milieu nutritif ne contenant pas de matière active.

10 Après 24 ou 48 h chaque boîte estensemencée par dépôt d'un fragment de mycelium provenant d'une culture précédente du même champignon.

15 Les boîtes sont conservées pendant 2 à 10 jours (selon le champignon testé) à 22°C et on compare alors la croissance du champignon dans les boîtes contenant la matière active à tester, à celle du même champignon dans la boîte utilisée comme témoin.

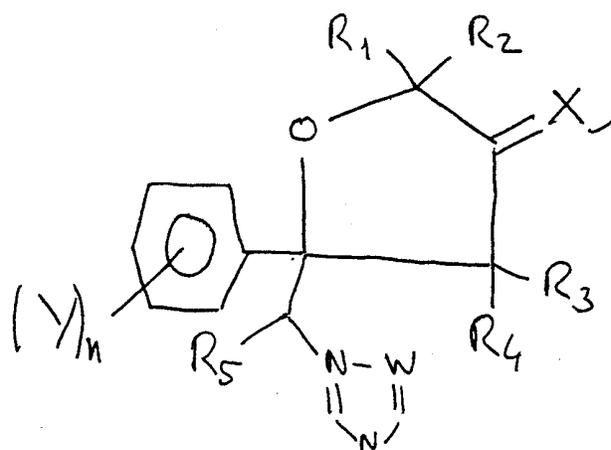
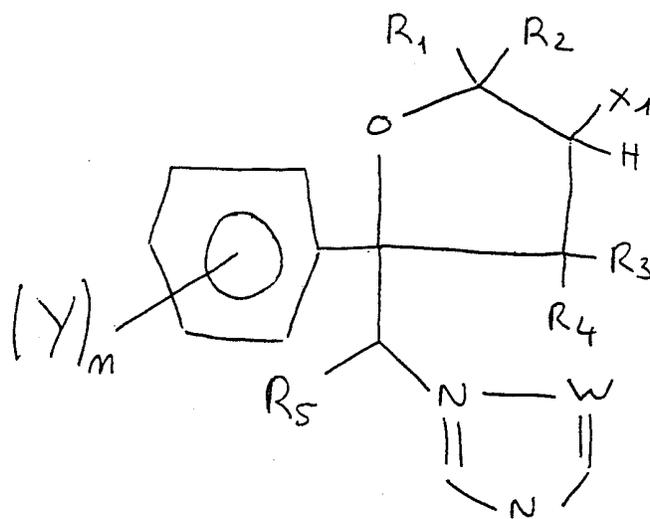
On détermine ainsi pour chaque composé testé le taux d'inhibition du champignon considéré pour une dose de 30 ppm.

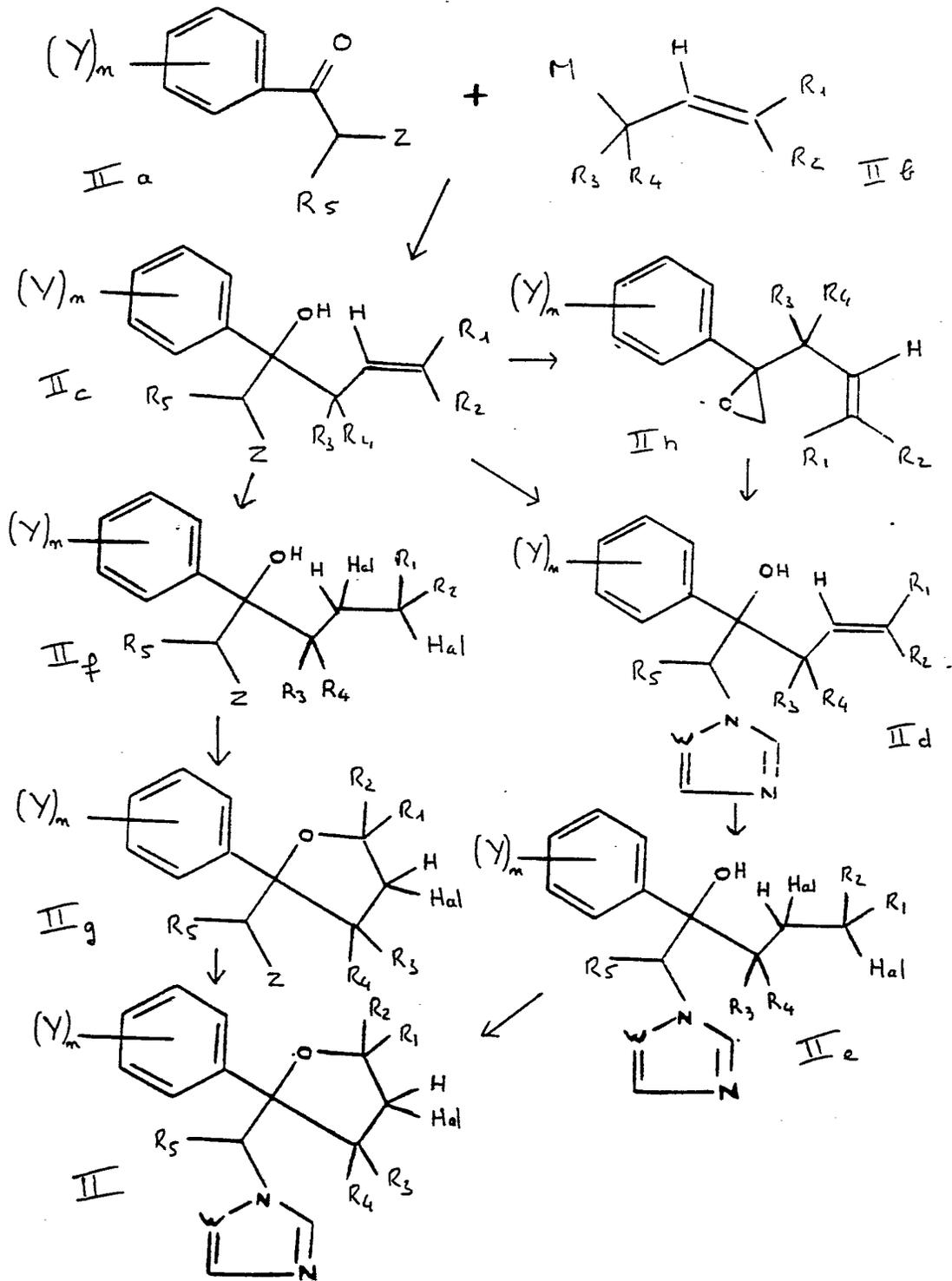
20

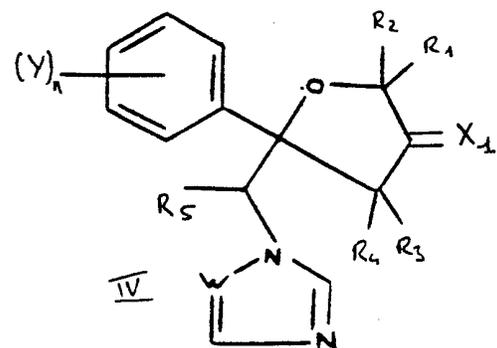
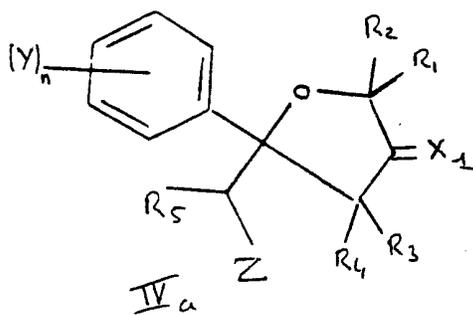
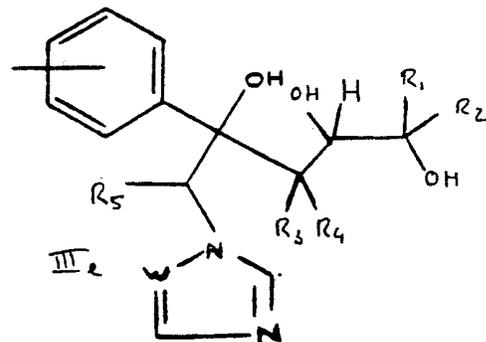
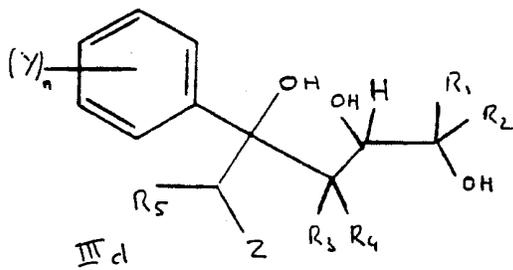
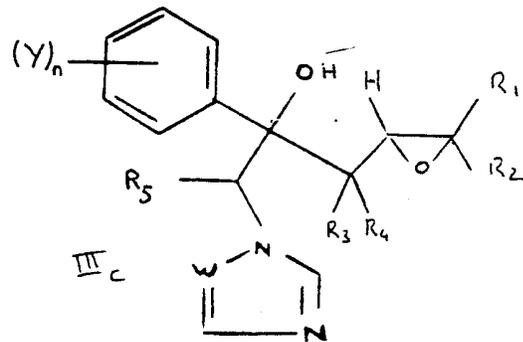
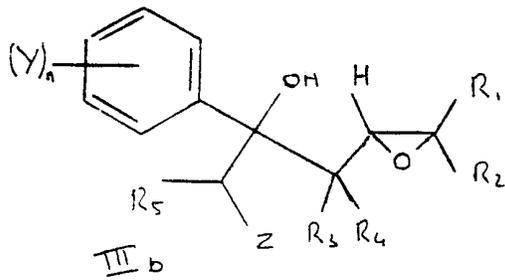
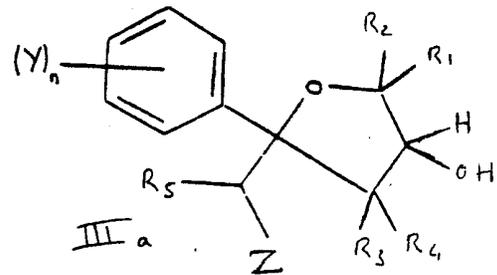
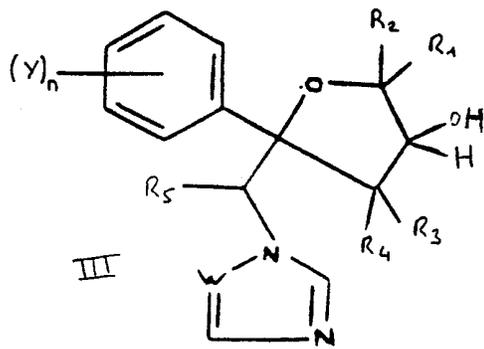
Composé		Champignons						
n°	1	2	3	4	5	6	7	
5	2a	50	95	80	50	80	100	80
	2b	80	110	80	50	90	90	80
	3	0	95	80	0	0	50	0
	4	80	0	80	0	0	50	0
	5	80	0	80	80	95	80	80
10	6							
	7	90	0	80	80	90	50	80
	8	90	80	95	90	95	90	90

Composé		Champignons						
n°	8	9	10	11	12	13	14	
15	2a	0	95	95	100	0	0	80
	2b	0	80	50	100	80	0	80
	3	-	0	0	95	0	0	0
	4							80
	5	0	80	80	0	0	0	80
20	6							
	7	0	0	0	0	0	0	90
	8	0	80	90	100	50	80	90

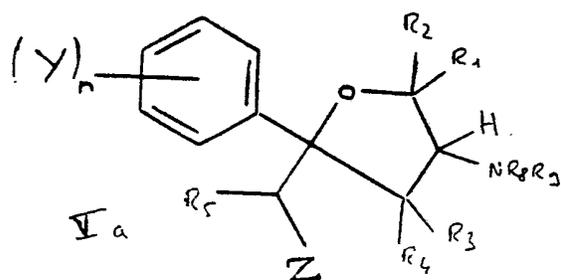
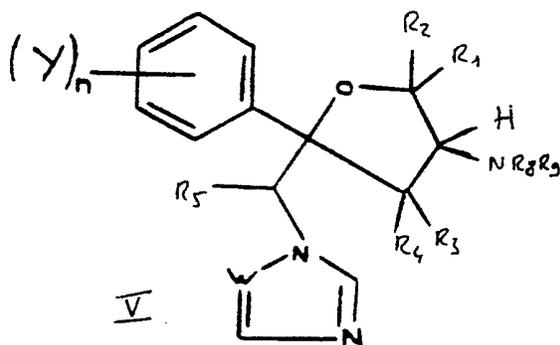
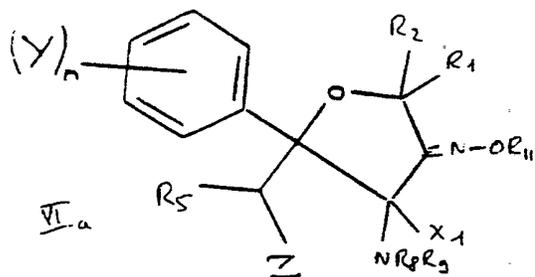
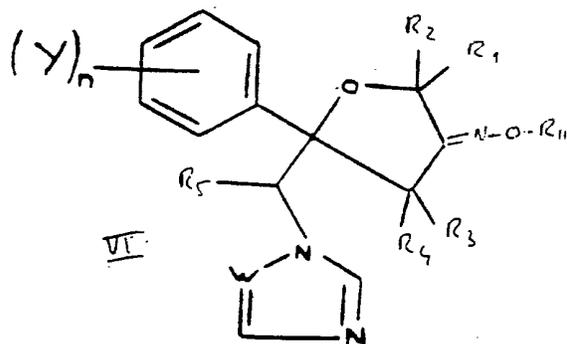
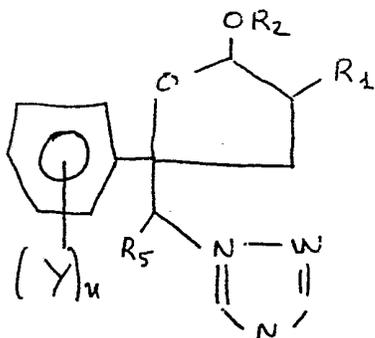
Composés de formules (I)







Composé de EP 0121979



REVENDEICATIONS

- 1) Composés à groupements triazole ou imidazole,
 5 * tétrahydrofuranne et phényle caractérisés en ce qu'ils
 répondent aux formules (I) :
 dans lesquelles
- Y est un atome d'halogène ou un groupe cyano ou
 nitro, ou un groupe alkyle ou alkoxy éventuellement
 10 halogéné,
- n est un nombre entier positif ou nul, inférieur à 6,
 les groupements Y pouvant être identiques ou
 différents lorsque n est plus grand que 2,
- W représente un groupe trivalent constitué soit d'un
 15 groupe = CH-, soit d'un atome d'azote = N-,
- R₁ à R₅, identiques ou différents, représentent
 l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur,
 cycloalkyle inférieur, aryle, aralkyle, alkoxy
 inférieur, alcanoylo inférieur, aroyle, ces divers
 20 radicaux pouvant être éventuellement substitués,
- X₁ représente un groupement -N R₈R₉ dans lequel
 R₈ et R₉, identiques ou
 différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un
 radical alkyle inférieur, un radical cycloalkyle
 25 inférieur, aryle, aralkyle, ces divers radicaux
 pouvant être éventuellement substitués de façon
 similaire aux groupes R₁ à R₅, ou bien R₈ et
 R₉ peuvent former ensemble un radical unique
 divalent hydrocarboné, comprenant de 2 à 6 atomes
 30 de carbones, l'un de ces atomes de carbone pouvant
 être remplacé par un atome d'oxygène, de soufre ou
 d'azote, ledit radical unique divalent étant
 lui-même éventuellement substitué,
 ou X¹ représente un groupement de formule
 35 =N-OR₁₁ dans laquelle R₁₁ est un atome
 d'hydrogène, un alkyle ou un aralkyle ou un aryle,
 ces radicaux pouvant être éventuellement substitués,

ou X_1 représente = 0 ou =S ou deux atomes d'halogène en position gem.

- 2) Composés selon la revendication 1 caractérisés en ce que Y est un atome d'halogène et $n = 1, 2$ ou 3.
- 5 3) Composés selon la revendication 2 caractérisés en ce que $n = 1$, ou 2 et Y est un atome d'halogène placé en ortho et/ou en para.
- 4) Composés selon la revendication 3 caractérisés en ce que Y est un atome de chlore.
- 10 5) Composés selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que X_1 est NR_8R_9 , R_8 et R_9 correspondant à des groupes alkyles inférieurs où X_1 est =NOR₁₁, R_{11} correspondant à un radical alkyle inférieur ou X_1 est =0 ou deux atomes d'halogène, de
15 préférence le chlore ou le brome, en position gem.
- 6) Composés selon la revendication 5 caractérisés en ce que les groupements R_1 à R_5 correspondent à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle inférieur, de préférence hydrogène.
- 20 7) Procédé de préparation des composés de formules I, dans lesquelles R_1 à R_5 , Y, n, W, ont la même signification que dans la revendication 1 et X_1 est =0 ou =S.
Etape a) On fait réagir une halogènocétone de formule
25 IIa, dans laquelle Y, n, R_5 ont la même signification que celle donné pour les composés de formule I et Z correspond à un atome d'halogène, avec un organométallique de formule IIb, pour obtenir le composé de formule IIc,
30 Etape b) On fait réagir ensuite le composé de formule IIc avec un imidazole ou un triazole non substitué en présence de base organique ou minérale et dans un solvant approprié,
Etape c) On additionne sur le composé IID une molécule
35 d'halogène ou d'halogène mixte dans un solvant inerte ce qui conduit au composé IIe,

- Etape d) Le composé II est obtenu par cyclisation du composé IIe en présence d'une base organique ou minérale. Ou on additionne sur le composé IIc selon la revendication 9 une molécule d'halogène ou d'halogène mixte dans un solvant inerte pour obtenir le composé II f, celui-ci étant cyclisé en présence d'une base organique ou minérale pour conduire au composé II g, auquel on fixe un groupement triazole ou imidazole non substitué en présence de base organique ou minérale et dans un solvant approprié.
- Etape e) On substitue l'atome d'halogène en position 4 du tétrahydrofuranne du composé II g ou II par un groupement hydroxyle, ce qui conduit aux composés respectivement IIIa ou III.
- Etape f) On oxyde la fonction hydroxyle des composés III ou IIIa pour obtenir respectivement les composés IVa ou IV puis on greffe un noyau triazole ou imidazole sur le composé IVa pour obtenir le composé de formule IV qui est en fait le composé de formule I ou X_1 est =O.
- Etape g) Pour atteindre la fonction thiocétone, on thione la fonction cétone des composés IV ou IVa et on greffe un noyau imidazole ou triazole sur le composé IVa.
- Etape h) Pour atteindre la fonction gem halogéné on ajoute du pentachlorure de phosphore à la cétone (IV ou IVa), en présence, éventuellement d'un solvant inerte aprotique et d'un halogénure d'ammonium quaternaire, de préférence à température ambiante.
- 8) Procédé de préparation des composés de formule (I) dans lesquelles R_1 à R_5 , Y, n, W ont la même signification que dans la revendication 1 et X_1 est $-NR_8R_9$, R_8 et R_9 ayant la même signification que dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule II ou IIg avec une amine de formule H-N R_8R_9 dans un rapport molaire compris entre 1,1 et 0,2, éventuellement en présence d'une autre base organique ou minérale, ce qui conduit au composé de

formule V dans le cas où l'on est parti du composé de formule II et au composé Va auquel on fixe ultérieurement un noyau imidazole ou triazole dans le cas où l'on est parti du composé de formule IIg.

- 5 9) Procédé de préparation des composés de formule (I) dans lesquelles R_1 à R_5 , Y, n, W, ont la même signification que dans la revendication 1 et X_1 est =N-O- R_{11} , R_{11} ayant la même signification que dans la revendication 11, caractérisé en ce que on fait
- 10 réagir un composé de formule IV ou IVa (dans laquelle X_1 est =O) avec une amine de formule $R_{11}NH_2$ ou un de ses sels dans un rapport molaire de préférence compris entre 1,1 et 0,2 dans un solvant organique inerte. Dans le cas du composé IVa on obtient le composé
- 15 VIa auquel on adjoint ensuite un noyau imidazole ou triazole.
- 10) Utilisation des composés selon l'une des revendications 1 à 6 à titre de fongicide, notamment sous forme de composition fongicide contenant comme matière active un
- 20 composé selon l'une des revendications 1 à 6, cette matière active étant en association avec au moins un support inerte, acceptable en agriculture et/ou un agent tensioactif, acceptable en agriculture.