

Description

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 dont la formule est 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 à la formule (I) dans laquelle

A est le groupement $(Y)_n \text{Ph}-(\text{CH}_2)_m$ où Ph est un noyau phénylène et $m = 0$ ou 1, de préférence 0,

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,

Tr représente un groupe 1, 2, 4-triazole 1-yl et Im un groupe 1,3-imidazole 1-yl,

- R_1 à R_5 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone (linéaire ou ramifié), cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone phényle, benzyle, alkoxy comportant au plus six atomes de carbone, 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 comportant au plus six atomes de carbone,

- X_1 , X_2 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical phényle, ou benzyle, ces divers radicaux pouvant être éventuellement substitués de façon similaires aux groupes R_1 à R_5 ,

un groupement $Q-R_6$ dans lequel Q représente O ou S, et R_6 représente l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, phényle, benzyle, acyle, benzoyle,

ces radicaux pouvant être substitués de façon similaire aux groupes R_1 à R_5 et pouvant avoir des significations identiques ou différentes lorsque X_1 et X_2

correspondent chacun à OR_6 ou SR_6 ,

un groupement de formule $-Q-R_7-Q-$ où Q a la même signification que précédemment et dans laquelle R_7 est un radical divalent hydrocarboné, comprenant de 2 à 6 atomes de carbones, l'un de ces atomes de carbone pouvant être remplacé par un atome d'oxygène ou d'azote, ledit radical unique divalent étant lui-même éventuellement substitué (par exemple par un ou plusieurs atomes d'halogène ou radicaux alkyle comportant au plus six atomes de carbone, alkoxy comportant au plus six atomes de carbone, hydroxy), 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 comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, phényle,

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 2 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 alkyle comportant au plus six atomes de carbone, alkoxy comportant au plus six atomes de carbone éventuellement halogénés, hydroxy),

un groupement $= N-R_{10}$ dans lequel R_{10} correspond à un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, à un groupement de formule OR_{11} dans laquelle R_{11} est un alkyle, ces radicaux pouvant être substitués de

façon similaire aux groupes R_1 à R_5 , à un groupement hydroxy
un groupement N_3 à la condition que X_2 soit différent de N_3 .

X_1 et X_2 peuvent constituer ensemble = O ou = S, aux conditions générales que X_1 et X_2 ne
puissent pas correspondre simultanément à l'atome d'hydrogène, à un radical alkyle comportant au
plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, un
radical phényle ou un radical benzyle et si X_1 et X_2 sont différents et que l'un des deux est OR_6
alors, dans ce cas là seulement, R_6 ne peut être que le groupe benzoyle ou acyle.

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

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

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

En vue des applications fongicides il a été trouvé 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 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 qu'il était préférable en raison des propriétés fongicides d'utiliser les composés triazole de formule II
dans laquelle R_1 à R_5 correspondent à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle
inférieur, Y, n, m ont la même signification que dans la formule I avec les variantes préférées énoncées ci-
dessus, Hal correspond à un atome d'halogène, de préférence le chlore ou le brome, X_1 est un atome
d'halogène, de préférence le chlore ou le brome, ou un atome d'hydrogène et avantageusement l'atome
d'hydrogène.

Compte tenu des restrictions définies ci-dessus prises séparément ou en combinaisons, il a été
trouvé qu'il était préférable en raison des propriétés fongicides d'utiliser les composés triazole de formule III
dans laquelle R_1 à R_5 correspondent à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle
inférieur, Y, n, m ont la même signification que dans la formule I avec les variantes préférées énoncées ci-
dessus X_1 correspond à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle inférieur, Q a la
même signification que dans la formule I, R^6 correspond à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle
ou cycloalkyle inférieur.

Les composés triazole de formule II préférés sont ceux dont les groupements R_1 à R_5 correspondent à
un atome d'hydrogène.

Les composés triazole de formule III préférés sont ceux dont les groupements R_1 à R_5 correspondent à
un atome d'hydrogène où X_1 correspond à l'atome d'hydrogène ou alkyle ou cycloalkyle inférieur, et où R_6
correspond à un groupement alkyle, cycloalkyle inférieur et de préférence $Q = 0$.

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

Dans le cas où le groupement X_2 correspond à un atome d'halogène, (composé de formule II), un
procédé de préparation consiste dans les étapes suivantes :

Etape a) On fait réagir une halogénocétone 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, dans laquelle R_1 à R_4 , X_1 , 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 tétrahydrofurane, les hydrocarbures aliphatiques, alicycliques ou aromatiques tels que l'hexane, le 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.

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.

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.

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

Un second procédé de préparation des composés où le groupement X_2 est un halogène 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 IIf, celui-ci étant ensuite cyclisé pour donner le composé IIg, qui est ensuite pourvu d'un groupement triazole ou imidazole pour donner le composé II.

Bien entendu d'autres procédés de préparation peuvent également convenir.

Dans le cas où le groupement X_2 correspond à QR_6 , et X_1 est différent de Hal, (composés de formule III), un procédé de préparation consiste à faire réagir un composé de formule II avec un nucléophile hétéroatomique de formule R_6-Q-E , dans laquelle R_6 et Q ont la même signification que dans la formule I et E est un cation, par exemple un métal alcalin ou alcalino terreux ou un ammonium quaternaire. La réaction est effectuée dans un solvant approprié en présence d'une base et éventuellement d'un catalyseur de transfert de phase et à des températures de réaction comprises généralement entre -30 °C et le reflux du solvant utilisé et dans un rapport molaire II : $R_6Q E$ compris de préférence entre 1,2 et 0,1.

Un autre procédé consiste à faire réagir le composé IIg dans les mêmes conditions avec le même nucléophile hétéroatomique pour obtenir un composé IIIa auquel on fixe ensuite le noyau triazole ou imidazole comme décrit précédemment.

Il est également possible d'atteindre les composés dans la formule desquels R_6 est un groupement alkyle inférieur éventuellement mono- ou polyhalogéné, en faisant réagir les composés III ou IIIa dans la formule desquels R_6 correspond à l'atome d'hydrogène avec un halogénure d'alkyle (éventuellement mono- ou polyhalogéné) dans un rapport molaire III ou IIIa : halogénure de préférence compris entre 1,1 et 0,2, en présence d'une base organique ou minérale. Si l'on est parti du composé IIIa on fixe ensuite un noyau triazole ou imidazole.

Dans le cas où X_2 correspond à un groupe hydroxyle (composés de formule III dans laquelle Q correspond à l'atome d'oxygène et R_6 à l'atome d'hydrogène) on peut également faire réagir en présence éventuellement d'un solvant organique inerte à une température comprise entre -30 ° et le reflux du solvant des composés de formule IIg ou II avec un hydroperoxyde, un hydroxyde, un oxyde ou un superoxyde alcalin, alcalino-terreux ou métallique, dans un rapport molaire de préférence compris entre 1,1 et 0,2, puis fixer, dans le cas où le composé IIg est le composé de départ, un noyau imidazole ou triazole.

Dans le cas où X_2 correspond à N_3 on fait réagir les composés IIg ou II avec un azidure de métal alcalin ou à ammonium dans un rapport molaire de préférence compris entre 1,1 et 0,2, de préférence dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -30 ° et le reflux du solvant, puis on fait réagir, si on est parti du composé IIg, le composé aziduré avec un noyau imidazole ou triazole.

Dans le cas où X_2 correspond à un groupe hydroxyle on peut également faire réagir les composés IIc ou IId avec un peroxyde afin d'obtenir les composés epoxydes de formule IIIb pour IIc, et IIIc pour le composé

1ld. Ces époxydes peuvent ensuite être hydratés en triol respectivement 1lld, 1lle 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 1lla dans lequel QR_6 correspond à OH auquel on fixe ensuite un noyau triazole ou imidazole, ou au composé 1ll dans le cas du composé 1lle. Eventuellement, si nécessaire, la fonction alcool peut être protégée de manière connue en soi pour les composés 1lld et 1lle.

On peut également faire réagir les composés de formule II ou 1lg avec le carboxylate (acylique, cyclique, saturé, insaturé ou aromatique) d'un métal alcalin ou alcalino terreux (notamment le benzoate de sodium) en présence d'un catalyseur de transfert de phase éventuellement en présence d'un solvant inerte ou polaire aprotique, éventuellement en présence d'eau et à des températures comprises entre 0° et le reflux de solvant considéré.

Dans le cas où X_1 et X_2 correspondent ensemble à un atome d'oxygène doublement lié au tétrahydrofuranne (composés de formule IV où X_1 correspond à l'atome d'oxygène), un procédé de préparation consiste à opérer à partir d'un composé de formule 1lla ou 1ll dans laquelle QR_6 correspond à hydroxyle et X_1 à l'hydrogène, avec un oxydant bien connu pour obtenir un composé IV ou IVa auquel on greffe un noyau imidazole ou triazole.

On prépare les gem halogénés ($X_1 = X_2 = Hal$) par action du pentachlorure de phosphore sur la cétone (composé de formule IV où X_1 correspond à l'atome d'oxygène), en présence éventuellement d'un solvant inerte aprotique et éventuellement d'un halogénure d'ammonium quaternaire de préférence à température ambiante.

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 comprise entre 20° et le reflux.

Dans le cas où X_1 et X_2 correspondent simultanément à QR_6 (composé de formule V) on fait réagir les composés de formule (IV) ou (IVa) dans laquelle X_1 (ou X_2) correspond à un atome d'oxygène ou de soufre doublement lié au tétrahydrofuranne avec un composé de formule HQR_6 ou Q correspond à O ou S dans un rapport molaire compris de préférence entre 1,1 et 0,2 en présence d'un catalyseur acide et dans un solvant approprié, pouvant être l'alcool ou le thiol lui-même, ou un solvant inerte comme les hydrocarbures ou les alcools. Si on est parti du composé de formule IVa on obtient le composé de formule Va, on greffe ensuite sur le composé de formule Va un noyau imidazole ou triazole.

Dans le cas où X_1 et X_2 correspondent à $Q-R_7-Q$ et R_7 formant un radical unique divalent tel que défini précédemment, on fait réagir les composés de formule (IV) ou (IVa) avec un composé $HQ-R_7-QH$ dans les mêmes conditions que pour les monoalcools ou les monothiols. Si on est parti du composé IVa on obtient le composé Vb auquel on fixe un imidazole ou triazole dans les mêmes conditions que précédemment.

Dans le cas où X_2 correspond à $N-R_8R_9$, un procédé de préparation consiste à faire réagir un composé de formule II ou de formule 1lg 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 ou minérale. Ce qui conduit au composé de formule VI dans le cas où l'on est parti du composé de formule II et au composé VIa auquel on fixe ultérieurement un noyau imidazole ou triazole dans le cas où l'on est parti du composé de formule 1lg.

Dans le cas où X_1 (ou X_2) correspond au groupement $= N-R_{10}$ (composé de formule VII), on fait réagir un composé de formule IV ou IVa avec une amine de formule $R_{10}-NH_2$ 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 VIIa auquel on adjoint ensuite un noyau imidazole ou triazole.

On peut également faire réagir le composé de formule VII dans lequel R_{10} correspond à l'hydroxyle avec un agent alkylant de formule $R_{11} D$ dans laquelle R_{11} est un alkyle inférieur éventuellement substitué et dans laquelle D correspond à un groupe 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 éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation décrit ci-dessus et de formule II, 1lc, 1ld, 1le, 1lf, 1lg, 1lh, 1li, 1lla, 1llb, 1llc, 1lld, 1lle, IV, IVa, V, Va, Vb, VI, VIa, VII, VIIa dans lesquelles R_1 à R_6 , Y, Tr, Im, m, n, X_1 , X_2 , Q, Hal, Z ont l'une quelconque des 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 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 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*, *Erysiphe graminis*, *Puccinia recondita*, *Piricularia oryzae*, *Cercospora beticola*, *Puccinia striiformis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Fusarium oxysporum* (melonis), *Pyrenophora avenae*, *Septoria tritici*, *Venturia inaequalis*, *Whetzelinia sclerotiorum*, *Monilia laxa*, *Mycosphaerella fijiensis*, *Marssonina panettoniana*, *Alternaria solani*, *Aspergillus niger*, *Cercospora arachidicola*, *Cladosporium herbarum*, *Helminthosporium oryzae*, *Penicillium expansum*, *Pestalotzia* sp, *Phialophora cinerescens*, *Phoma betae*, *Phoma foveata*, *Phoma lingam*, *Ustilago maydis*, *Verticillium dahliae*, *Ascochyta pisi*, *Guignardia bidwellii*, *Corticium rolfsii*, *Phomopsis viticola*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia minor*, *Coryneum cardinale*, *Rhizoctonia solani*.

- 10 Ils sont aussi et encore actifs contre les champignons suivants : *Acrostalagmus koningi*, les *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*, *Phellinus megaloporus*, *Polystictus sanguineus*, *Poria vaporaria*, *Sclerotium rolfsii*, *Stachybotris atra*, les *Stereum*, *Stilbum* sp. *Trametes trabea*,
15 *Trichoderma pseudokoningii*, *Trichothecium roseum*.

Les composés de l'invention sont spécialement 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 cercosporioses, et, de ce fait, ils peuvent être appliqués sur des cultures aussi variées que la vigne, les cultures maraîchères et l'arboriculture et les cultures tropicales telles que l'arachide, le bananier, le caféier, la noix de pécan et d'autres.

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 :

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

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 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 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 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 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.

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.

45 Pour leur emploi pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent ils font partie de compositions. Ces compositions, 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 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 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 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 émulsifiant, 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.

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.

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

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

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

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 $5 \cdot 10^{-5}$ % 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
- nonylphénol oxyéthylé à 10 molécules d'oxyde d'éthylène	16 g/l
- cyclohexanone	200 g/l
- solvant aromatique	q.s.p 1 litre

Selon une autre formule de concentré émulsionnable, on utilise :

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

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 diverses compositions de poudres mouillables :

Exemple F 3 :

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

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

Exemple F 4 :

- matière active	700 g
- dibutylaphtylsulfonate de sodium	50 g
- produit de condensation en proportions 3/2/1 d'acide naphtalène sulfonique, d'acide phénolsulfonique et de 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
- dibutylaphtalène sulfonate de sodium	10 g
- silice	540 g

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

Exemple F 6 :

6

- matière active	250 g
- 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
- craie de Champagne	195 g
- kaolin	281 g

10

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

15 Exemple F 7 :

20

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

25

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

Exemple F 8 :

30

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

35

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.

40

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.

45

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".

50

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 A 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.

55

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.

5

10 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.

15 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.

20 Les exemples I à VII 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, 1b et 1a + 1b

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

25

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.

30 On additionne à cette 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 10⁻² mmHg) = 140-142 ° C.

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

35

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 40 l'acétate d'éthyle après dilution à l'heptane. Un solide rose pâle (97 g) est isolé fondant à 101 °.

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

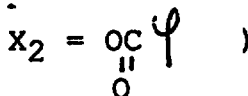
45 Le composé obtenu à l'étape b (35 g) dans le chloroforme (200 ml) est traité à 0 ° par du brome. Après décoloration, le solvant est évaporé et le résidu redissous dans le méthanol. On ajoute ensuite une solution aqueuse de potasse jusqu'à obtention d'un pH basique. Après évaporation du milieu sous 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 50 polaire n° 1b : cristaux blancs fondant à 94 °. Après recristallisation on obtient la fondant à 96 ° et 1b fondant à 104 °. Le mélange 50/50 de 1a et 1b fond à 74 °.

De la même façon ont été préparés les composés suivants à partir des matières premières appropriées : 1-[4-bromo 2-(4-chlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1 H 1,2,4-triazole 1 C F = 74 ° Id F = 78 ° Ic + d F = 69 °.

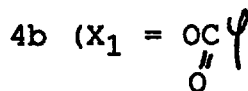
55

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.

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 "ADGEN 464" méthyltrialkylammonium chlorure. On obtient alors intermédiairement le composé 4-benzoate, c'est à dire le composé 4a ($X_1 = H$ et



de de point de fusion 98° C ou le composé



et $X_2 = H$) de point de fusion 140° C.

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 (100ml) en présence de potasse (7g). On refroidit, dilue à l'eau, extrait à l'acétate d'éthyle, lave à neutralité et purifie par chromatographie le produit brut obtenu après concentration sous vide. L'alcool 2a est isolé sous la forme d'une poudre blanche (2,8g) fondant à 193°.

En procédant de la même façon à partir de l'isomère le plus polaire 1b obtenu selon l'exemple I, on obtient l'alcool optiquement actif 2b qui se présente sous la forme d'une poudre blanche fondant à 162° C. Le mélange 50/50 2a et 2b est une huile.

Exemple III - Préparation de 1-(2-(2,4-dichlorophényl) 4-éthoxy tétrahydro 2-furanylméthyl) 1H 1, 2, 4-triazole. Composés n° 3a et n° 3b.

L'alcool 2a (2,2 g) en solution dans le diméthylsulfoxyde (12ml) est traité successivement par de l'hydruide de sodium à 80 % (0,42 g) puis de l'iodure d'éthyle (1,15 ml). Après 15 minutes le milieu est dilué à l'eau et extrait à l'acétate d'éthyle. Après lavage à l'eau, le solvant est évaporé et le résidu purifié par chromatographie sur silice pour donner une huile incolore qui est l'isomère 3a qui cristallise par trituration au pentane fondant à 90° ; de même à partir de 2b on obtient l'isomère 3b poudre blanche fondant à 63° . Le mélange 50/50 de 3a + 3b est une huile. De la même façon ont été obtenus les composés de formule VIII réunis dans le tableau suivant en utilisant les alcools appropriés :

n°	X_1	X_2	Point de fusion
5a	H	O-CH ₃	huile
5b	O-CH ₃	H	huile
6a	H	O-n-Pr	huile
6b	O-n-Pr	H	huile

Exemple IV - Préparation de 1-[2(2,4-dichlorophényl) 4-éthylthio tétrahydro 2-furanylméthyl] 1H 1,2,4-triazole. Composés n° 7a et n° 7b

Le bromure la (3,8 g) en solution dans le diméthylsulfoxyde (38 ml) contenant de l'eau (2 ml) est traité par de l'hydrogénosulfure de sodium (2,8 g) pendant 2 heures. De la potasse en poudre (3,3 g) est alors ajoutée suivie d'iodure d'éthyle (4 ml). Après 10 minutes d'agitation, le milieu est dilué à l'eau et extrait à l'éther. Après séchage et évaporation on obtient l'isomère 7a qui est une huile jaune (3,9 g) fondant à 88°.

En procédant de la même manière à partir de 1b on obtient 7b sous forme d'une poudre jaune pâle fondant à 64° . Le mélange des isomères est une huile. De la même façon ont été obtenus les composés de formule VIII réunis dans le tableau suivant en utilisant les thiols appropriés :

n°	X ₁	X ₂	Point de fusion
8a	H	S-CH ₃	96
8b	S-CH ₃	H	huile
9a	H	S-n-Pr	110
9b	S-n-Pr	H	huile
10a	H	S-2-ClEt	127
10b	S-2-ClEt	H	huile
11a	H	S-i-Bu	68
11b	S-i-BU	H	huile
12a	H	S-i-Pr	75
12b	S-i-Pr	H	65

Exemple V - Préparation de 1-[7-(2,4-dichloro phényl) 1,4,6-trioxo spiro [4,4] 7-nonanyl méthyl] 1 H 1,2,4-triazole . Composé n° 13

Etape a) Préparation du 1-chloro 2-(2,4-dichlorophényl) 3,4,5-pentanetriol.

La chlorhydrine obtenue à l'étape a) de l'exemple I (91 g) est époxydée dans le dichloro-1,2 éthane (125 ml) en présence d'acétylacétate de vanadyl (5 g) et de peroxyde de tertiobutyle à 70 % (200 ml) par chauffage à reflux pendant 48 heures. Le milieu refroidi est dilué à l'eau, lavé plusieurs fois avec une solution de bisulfite de sodium puis concentré. Le résidu est alors converti en triol par chauffage dans l'eau (200 ml) et le dioxanne (200 ml) en présence d'acide perchlorique (5 ml) pendant 3 heures. Après dilution à l'eau, le milieu est extrait au toluène (300 ml) puis concentré.

Etape b) Préparation de la 2-(2,4-dichlorophényl) 2-chlorométhyl tétrahydro 4-furanone

Le résidu huileux obtenu à l'étape a) est alors chauffé dans le toluène (100 ml) et le butanol (200 ml) en présence d'acide paratoluènesulfonique (0,5 g) avec séparation de l'eau formée. Après évaporation du milieu réactionnel, le résidu est chromatographié sur silice (éluant acétate d'éthyle/heptane 40 : 60) pour donner une huile incolore (14,5 g) correspondant à un mélange de diastéréoisomères d'alcool qui est le 2-(2,4-dichlorophényl) 4-hydroxy 2-chlorométhyl tétrahydrofuranne. Ce produit est oxydé directement par l'anhydride chromique dans l'acide acétique pour donner après purification par chromatographie sur silice la furanone sous forme de cristaux blancs fondant à 99° C.

Etape c) Préparation de 7-chlorométhyl 7-(2,4-dichlorophényl) 1,4,6-trioxa spiro [4,4] nonane.

La furanone obtenue à l'étape b) (4,2 g), dans le toluène (50 ml) est chauffée à reflux en présence d'éthylène glycol (6,5 ml) et d'acide ptoluène sulfonique (0,1 g) avec séparation de l'eau formée jusqu'à disparition du produit de départ.

Le milieu est lavé à la soude puis diluée à l'eau, extrait à l'éther et concentré. On obtient un solide blanc (5,1 g) fondant à 99°.

Etape d) Préparation du composé 13

L'halogénure de l'étape c) (5 g) dans le diméthylsulfoxyde (20 ml) est chauffé A 170° en présence de triazolysodium (2,75 g) pendant 6 heures. Le milieu est versé dans l'eau, extrait à l'acétate d'éthyle, concentré et purifié par chromatographie sur silice. On isole des cristaux jaune pâle (3,6 g) qui fondent à 123° après recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle/heptane.

Exemple VI - Préparation du 1-[4-chloro (2-(2,4-dichlorophényl) tétrehydro 2-furanylméthyl] 1 H 1,2,4-triazole. Composés n° 14a et n° 14b

Etape a) Préparation du 2-(2,4-dichlorophényl) 1,4,5-trichloro 2-pentanol.

Le chlorhydrine obtenue à l'étape a) de l'exemple I en solution dans le dichlorométhane (150 ml) est traité par du chlore gazeux (13,4 g) à -15°. Le milieu est alors traité avec une solution de bisulfite de

sodium à 37 % (15 ml) lavé à l'eau et séché puis évaporé. On obtient un produit brut sous forme d'une huile incolore (49,7 g) contenant environ 70 % du produit désiré sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères.

5 Etape b) Préparation du 1-(2,4-dichlorophényl) 1-(2,3-dichloro 1-propanyl) oxiranne

Une première méthode consiste à mettre la chlorhydrine brute (10,3 g) obtenue à l'étape a) ci-dessus en solution dans le méthanol (30 ml) et à la traiter par une solution de potasse méthanolique titrant $2,55 \cdot 10^{-3}$ moles/l (12 ml) à température ambiante. Le précipité est filtré et la solution méthanolique évaporée
10 sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur silice. Une huile incolore est obtenue (7,4 g).

Une seconde méthode consiste à mettre la chlorhydrine (19,9 g) obtenue à l'étape a de l'exemple I en solution dans le méthanol (75 ml) et à la traiter par une solution de potasse (4,9 g) dans le méthanol (20 ml) à température ambiante. Après filtration des insolubles et évaporation, on obtient l'époxyde (17,1 g) sous forme d'une huile jaune. Cet époxyde est traité par du chlore jusqu'à persistance de la couleur jaune
15 (10,1 g) à -15°C . Le milieu est ensuite lavé avec une solution de bisulfite de sodium, de l'eau puis évaporé sous vide. Une huile jaune (20,8 g) constituée d'un mélange de deux diastéréoisomères dans un rapport 45/55 est obtenue.

20 Etape c) Préparation de 1-[4-chloro 2-(2,4-dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1 H 1,2,4-triazole

L'époxyde obtenu à l'étape b) (61,7 g) dans le butanol-1 (0,5 l) est chauffé à 90° pendant 6 heures en présence de triazolysodium (18,6 g). Le précipité minéral est filtré et le butanol évaporé. Le résidu est purifié par chromatographie sur silice (éluant 48 % Acétate d'éthyle 48 % heptane 4 % méthanol) pour donner successivement le premier diastéréoisomère 14a fondant à 113° puis le 2ème diastéréoisomère
25 14b fondant à 97° . Le mélange 50/50 14a + 14b fond à 90° .

Exemple VII

30 Préparation de 1-[4-oxo 2-(2,4-dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1H 1,2,4 triazole composé 15

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 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
35 blanche fondant à 91° est isolée par cristallisation dans l'éther.

Exemple VIII

40 Préparation de 1-[4,4-dichloro 2-(2,4 dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1H 1,2,4-triazole composé n° 20

Un mélange de cétone 15 (3,1 g), de pentachlorure de phosphore (2,3g), de dichlorométhane (30 ml) 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),
45 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° .

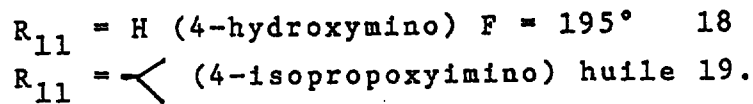
50 Exemple IX - Préparation de 1-[4-diméthylamino 2-(2,4-dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1 H 1,2,4-triazole composé 16

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
55 isole 5 (1,6 g) sous forme d'une huile jaune pâle (mélange 50/50 de 2 isomères).

Exemple X - Préparation de 1-[4-méthoximino 2-(2,4-dichlorophényl) tétrahydro 2-furanylméthyl] 1H 1,2,4-triazole composé 17.

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 est isolé par cristallisation dans le mélange éther diisopropylique et heptane sous forme d'une poudre blanche fondant à 108° (mélange de deux isomères géométriques).

De la même façon ont été préparés les composés où



Les exemples XI et suivants illustrent les applications fongicides des composés selon l'invention.

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 active par cm² de feuille de la plante.

Dans les conditions des exemples XI et suivants, 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 lorsque la protection est à 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 %).

Dans le présent expose 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 concentrations, certaines d'entre elles sont exprimées en ppm (partie par million) ce qui correspond à des mg/l.

Exemple XI - Test in vivo sur Botrytis cinerea sur tomate

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
- 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 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 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 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 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 les composés 1a, 1b, 1a + 1b, 3b, 5b, 6b, 8b, 9b, 12b, 14a, 14b, 14a + 14b, 17.

Exemple XII - 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 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 suivants : à la dose de 1 g/l, protection bonne ou totale avec les composés 1a, 1b, 1a + 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 3a + 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6a, 6b, 7a + 7b, 8a, 8b, 13,

14a, 14b, 14a + 14b, 15, 17, 19, 20.

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

5 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 répété deux fois avec chaque concentration.

10 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 plante contaminées. On place ensuite le blé pendant 48 heures en cellule 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 11^{ème} et le 15^{ème} jour après la contamination par comparaison avec le témoin non traité.

A la dose de 1 g/l, protection bonne ou totale avec les composés 1a, 1b, 1a + 1b, 3a, 3b, 3a + 3b, 5b, 6b, 7a, 7a + 7b, 8b, 12b, 13, 14a, 14b, 14a + 14b, 17, 19, 20.

15

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

20 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 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 les composés 1a, 1b, 1a + 1b, 3a, 3b, 6a, 8a, 8b, 9a, 9b, 10b, 11a, 11b, 12a, 12b, 14a, 14b, 14a + 14b, 15, 20.

25

Exemple XV - 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 :

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

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

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.

50 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.

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.

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

55 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. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après.

Composé		Champignons							
n°		1	2	3	4	5	6	7	
1a		100	100	100	95	100	100	95	
1b		100	90	100	100	100	100	90	
1a + 1b		100	95	100	95	100	100	90	
2a		50	95	80	50	80	100	80	
2b		80	110	80	50	90	90	80	
3a		95	90	100	50	80	80	90	
3b		95	95	100	80	90	100	90	
3a + 3b		80	0	80	0	80	80	80	
4a		90	0	90	80	80	90	90	
4b		95	80	95	80	80	100	90	
5a		50	90	50	50	50	50	50	
5b		100	100	100	90	95	100	95	
6a		50	90	50	50	50	50	50	
6b		100	95	95	80	90	90	90	
7a		95	95	95	0	0	0	50	
7b		95	90	95	0	0	0	50	
7a + 7b		50	95	50	0	0	0	50	
8a		95	80	95	80	50	100	80	
8b		100	90	95	80	80	90	80	
9a		95	90	95	80	80	90	80	
9b		80	95	95	0	0	80	80	
10a		80	0	80	50	90	95	80	
10b		90	80	90	0	0	50	80	
11a		90	50	95	0	0	0	80	
11b		90	80	95	0	0	0	80	
12a		90	80	95	0	80	80	80	
12b		95	90	95	80	80	90	80	

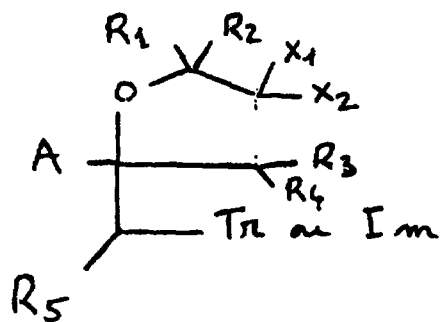
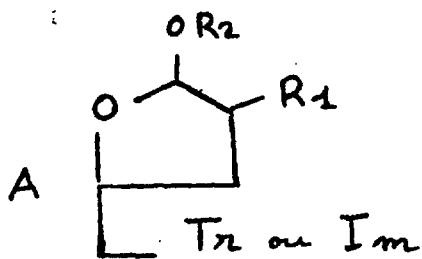
	Composé		Champignons					
	n°	1	2	3	4	5	6	7
5	13a	--	90	--	--	--	--	--
	14a	95	95	100	95	100	100	90
	14b	95	90	100	90	95	100	90
	14a+14b	100	95	100	100	100	100	95
10	15	0	95	80	0	0	50	0
	16	80	0	80	0	0	50	0
	17	80	0	80	80	95	80	80
	18							
15	19	90	0	80	80	90	50	80
	20	90	80	95	90	95	90	90

	Composé		Champignons					
	n°	8	9	10	11	12	13	14
20	1a	100	100	100	100	100	80	100
	1b	-	95	95	100	100	80	100
25	1a + 1b	100	95	95	100	100	90	95
	2a	0	95	95	100	0	0	80
	2b	0	80	50	100	80	0	80
	3a	95	90	90	95	0	0	90
30	3b	100	95	100	95	80	80	95
	3a + 3b	0	80	95	0	0	0	80
	4a	0	95	95	0	0	0	90
	4b	0	95	95	90	95	0	95
35	5a	0	0	0	100	0	0	50
	5b	0	95	90	100	95	90	90
	6a	0	50	50	100	0	0	50
	6b	50	95	95	100	80	80	95
40	7a	0	95	95	95	0	80	80
	7b	0	90	95	90	0	50	50
	7a + 7b	-	95	95	100	50	80	50
	8a	0	80	80	80	80	80	95
45	8b	0	95	95	90	80	80	95
	9a	0	90	90	90	80	80	95
	9b	0	95	90	100	80	80	50
50								

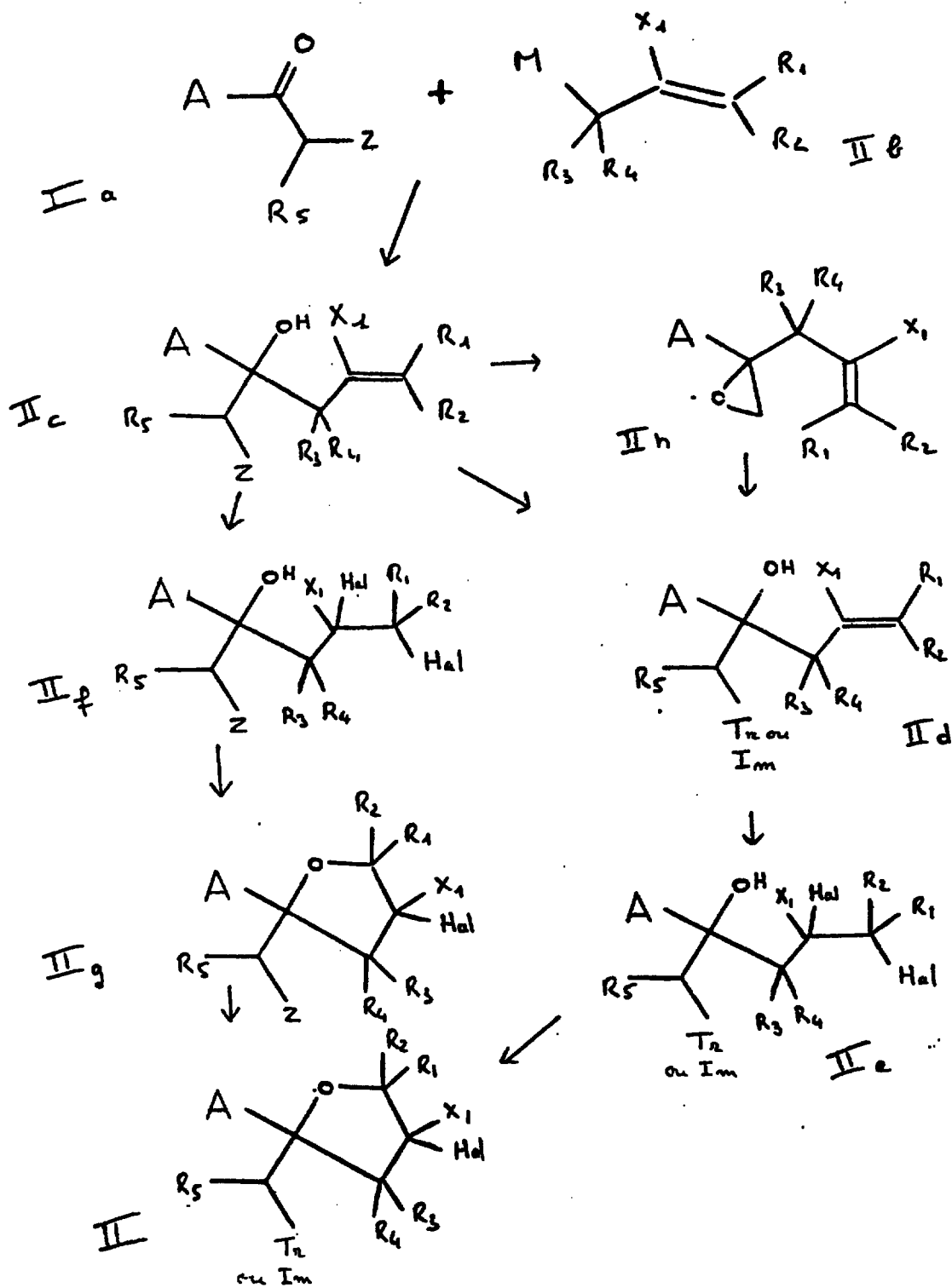
10a		50		80		0		0		0		0		0	
10b		0		90		95		80		50		50		90	
11a		0		0		80		50		50		50		95	
11b		0		80		80		80		80		80		95	
12a		0		50		80		80		0		80		90	
12b		0		95		95		90		80		80		100	
13a		-		0		0		100		50		0		-	

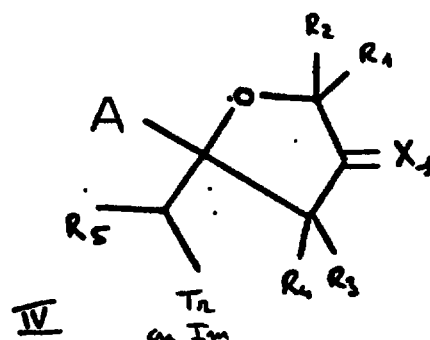
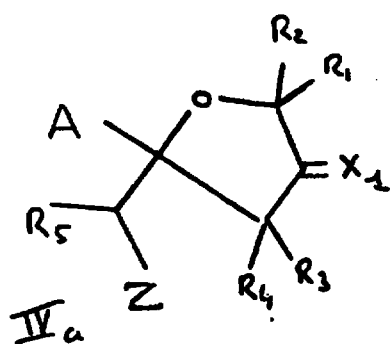
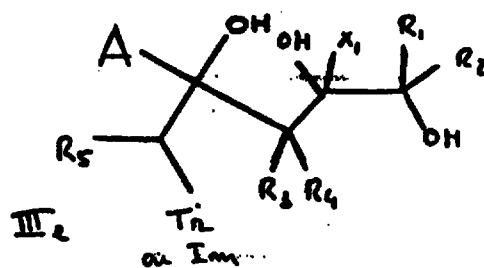
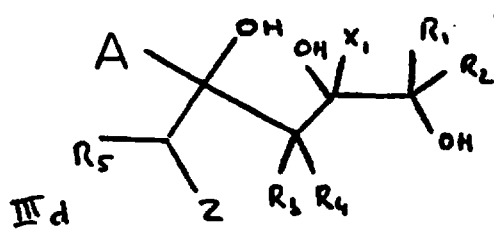
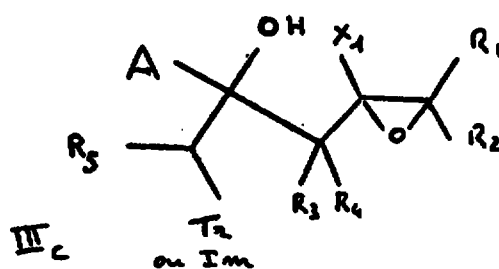
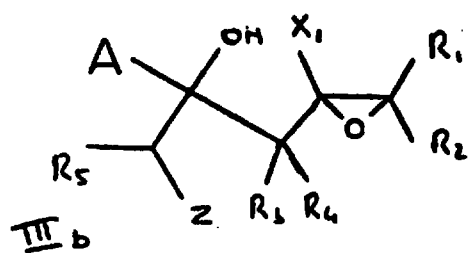
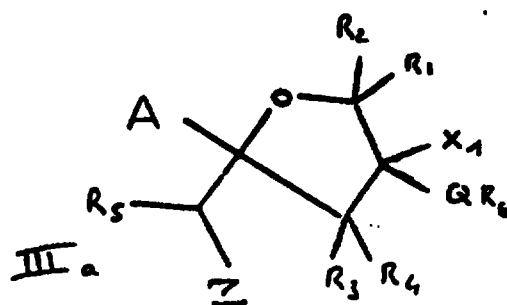
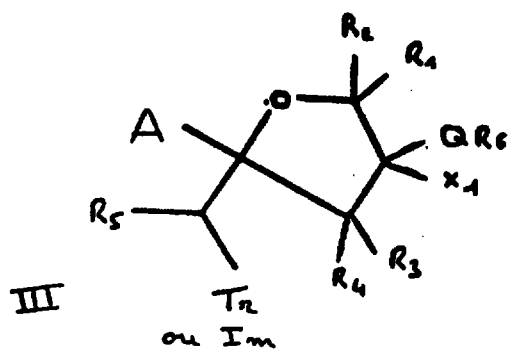
Composé	Champignons							
n°	8	9	10	11	12	13	14	
14a	-	100	100	100	100	80	100	
14b	0	95	95	100	80	80	100	
14a+14b	50	95	95	100	100	80	95	
15	-	0	0	95	0	0	0	
16	0	0	0	0	0	0	80	
17	0	80	80	0	0	0	80	
18								
19	0	0	0	0	0	0	90	
20	0	80	90	100	50	80	90	

EPO 151084



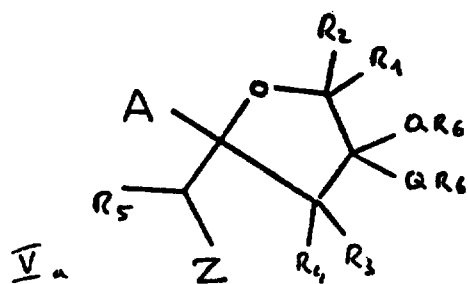
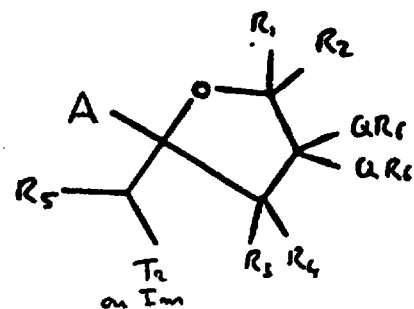
(I)





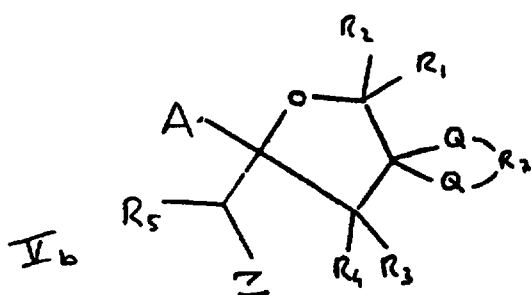
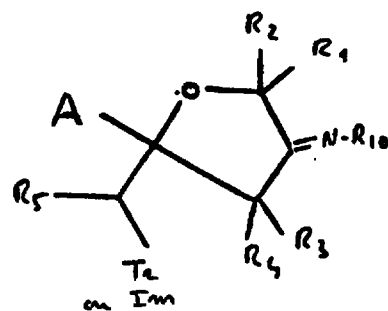
5

10

V

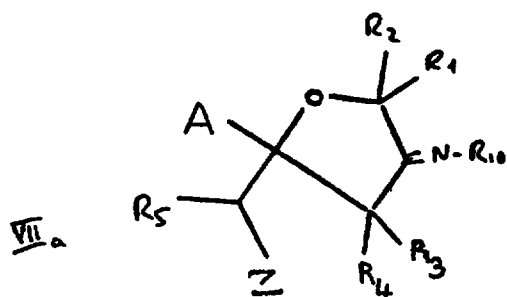
15

20

VII

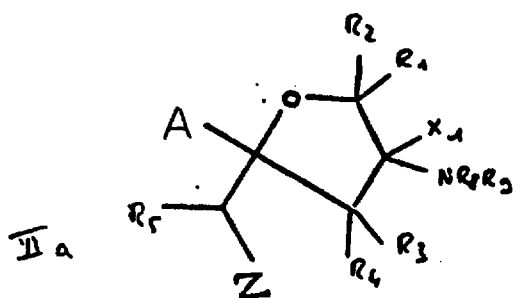
25

30



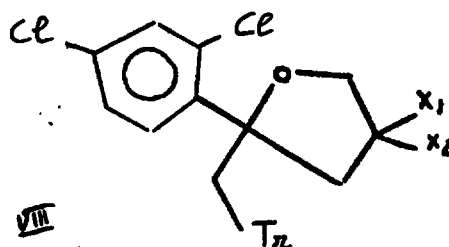
35

40



45

50



Revendications

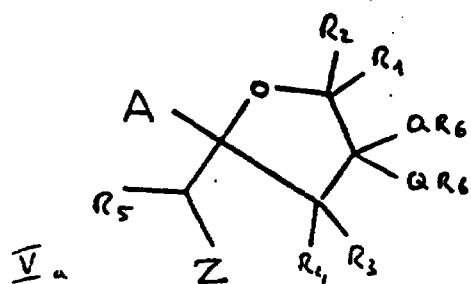
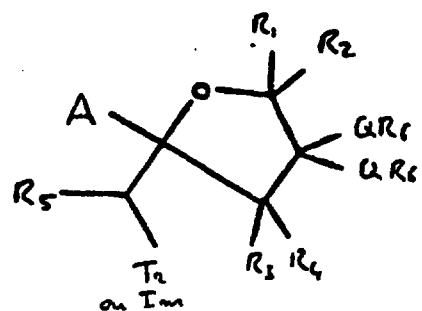
55

1. Composés à groupements triazole ou imidazole, tétrahydrofuranne et phényle caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale (I)



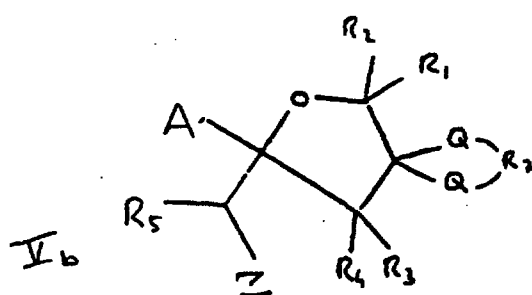
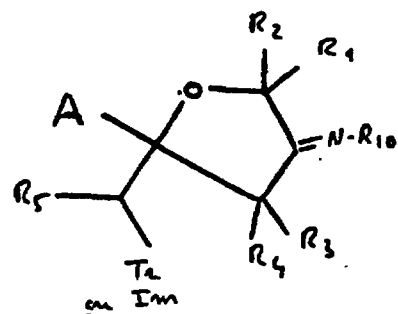
5

10

V

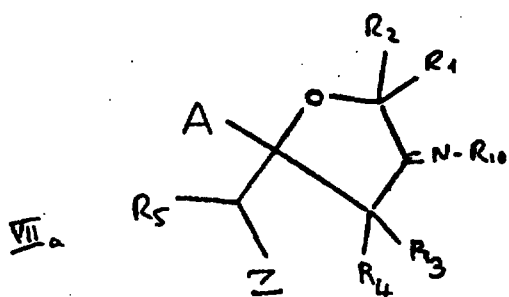
15

20

VII

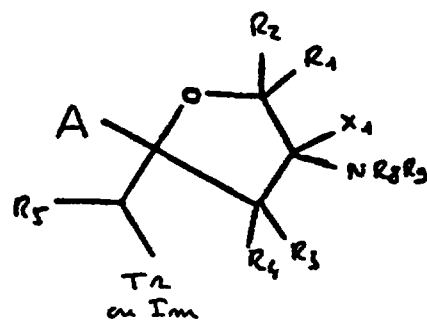
25

30



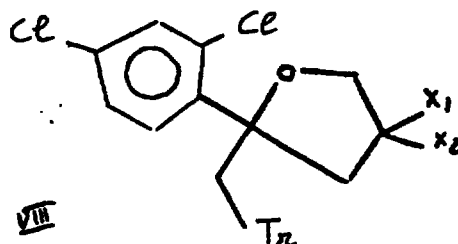
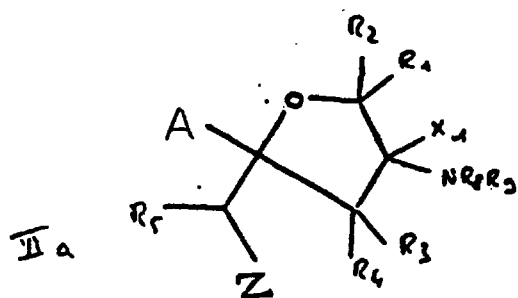
35

40



45

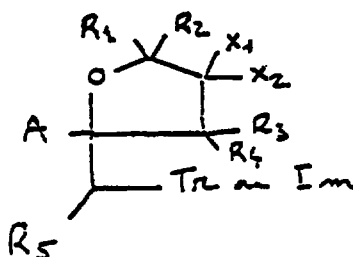
50



Revendications

55

1. Composés à groupements triazole ou imidazole, tétrahydrofuranne et phényle caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale (I)



dans laquelle

A est le groupement $(Y)_n\text{-Ph-(CH}_2\text{)}_m$ où Ph est un noyau phénylène et $m = 0$ ou 1 ,

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, les groupements Y pouvant être identiques ou différents lorsque n est plus grand que 1,

Tr représente un groupe 1,2,4-triazole 1-yl et Im un groupe 1,3-imidiazole 1-yl,

R_1 à R_5 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, linéaire ou ramifié, cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, phényle, benzyle, alkoxy comportant au plus six atomes de carbone, ces divers radicaux pouvant être éventuellement substitués, par un ou plusieurs atomes d'halogènes ou radicaux alkoxy comportant au plus six atomes de carbone;

X_1 , X_2 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical phényle, ou benzyle, ces divers radicaux pouvant être éventuellement substitués de façon similaires aux groupes R_1 à R_5 ,

un groupement $Q\text{-}R_6$ dans lequel Q représente O ou S, et R_6 représente l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, phényle, benzyle, benzoyle ou acyle, ces radicaux pouvant être substitués de façon similaire aux groupes R_1 à R_5 et pouvant avoir des significations identiques ou différentes lorsque X_1 et X_2 correspondent chacun à OR_6 ou SR_6 ,

un groupement de formule $\text{-}Q\text{-}R_7\text{-}Q\text{-}$ où Q a la même signification que précédemment et dans laquelle R_7 est un radical divalent hydrocarboné, comprenant de 2 à 6 atomes de carbones, l'un de ces atomes de carbone pouvant être remplacé par un atome d'oxygène ou d'azote, ledit radical unique divalent étant lui-même éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou hydroxy, ou radicaux alkyle comportant au plus six atomes de carbone, alkoxy comportant au plus six atomes de carbone,

un groupement $\text{-}N\text{-}R_8\text{-}R_9$ dans lequel R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, phényle 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 2 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 un ou plusieurs atomes d'halogène, groupes hydroxy ou radicaux alkyle comportant au plus six atomes de carbone ou radicaux alkoxy éventuellement halogénés comportant au plus six atomes de carbone;

un groupement $\text{= }N\text{-}R_{10}$ dans lequel R_{10} correspond à un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, à un groupement de formule OR_{11} dans laquelle R_{11} est un alkyle, ces radicaux pouvant être substitués de façon similaire aux groupes R_1 à R_5 , un groupement hydroxy,

un groupement N_3 à la condition que X_2 soit différent de N_3 ,

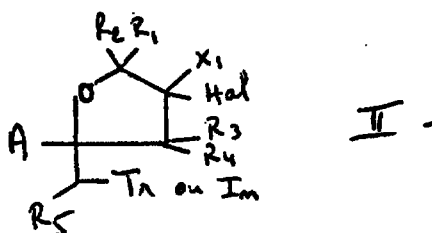
X_1 ou X_2 peuvent correspondre à = O ou = S , l'autre groupe étant supprimé,

aux conditions générales que X_1 et X_2 ne puissent pas correspondre simultanément à l'atome d'hydrogène, à un radical alkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, un radical phényle ou un radical benzyle, et si X_1 et X_2 sont différents et que l'un des deux est OR_6 alors, dans ce cas là seulement, R_6 ne peut être que le groupe benzoyle ou acyle.



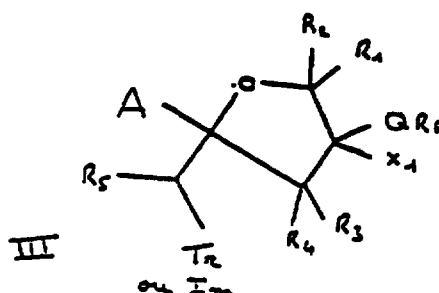
et leurs formes salifiées.

2. Composés selon la revendication 1 caractérisés en ce que $m = 0$, $n = 1$, 2 ou 3 et Y est un atome d'halogène.
3. Composés selon les revendications 1 et 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 ou de brome.
5. Composés triazole selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule II



dans laquelle Y, m, n, ont l'une des significations indiquées dans le composé de formule I, R_1 à R_5 correspondent à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, Hal correspond à un atome d'halogène, et X_1 est un atome d'halogène ou d'hydrogène.

6. Composés selon la revendication 5 caractérisés en ce que Hal est le chlore ou le brome et X_1 est le chlore ou le brome.
7. Composés triazole selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule III



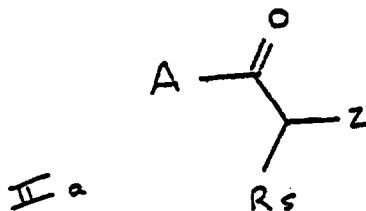
dans laquelle Y, n, m, ont l'une des significations indiquées dans le composé de formule I, R_1 à R_5 correspondent à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, X_1 correspond à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone, Q a la même signification que dans la formule I, R_6 correspond à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone.

8. Composés selon la revendication 7 caractérisés en ce que les groupements R_1 à R_5 correspondent à un atome d'hydrogène, à un groupement alkyle ou cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone et R_6 correspond à un groupe alkyle, cycloalkyle comportant au plus six atomes de carbone éventuellement substitué de façon similaire aux groupes R_1 à R_5 .
9. Procédé de préparation des composés de formule II, dans laquelle R_1 à R_5 , A, Y, n, X_1 ont la même

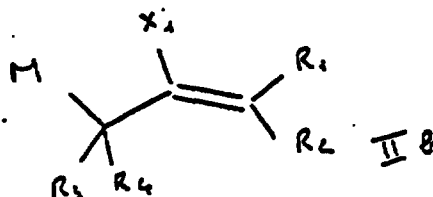


signification que dans la revendication 1 et Hal correspond à un atome d'halogène, caractérisé en ce qu'il consiste dans les étapes suivantes :

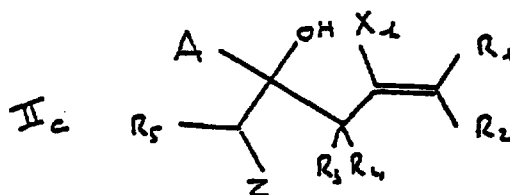
Etape a) On fait réagir une halogénocétone de formule IIa,



dans laquelle Y, n, R₅ 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,

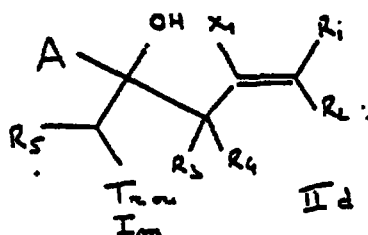


pour obtenir le composé de formule IIc,

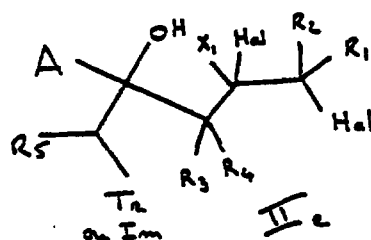


Etape b) On fait réagir ensuite le composé de formule IIc avec un imidazole ou un triazole non substitué en présence de base organique ou minérale et dans un solvant approprié,

Etape c) On additionne sur le composé IId

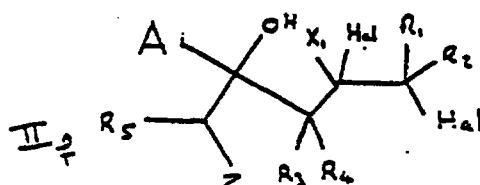


une molécule d'halogène ou d'halogène mixte dans un solvant inerte, ce qui conduit au composé IIe,

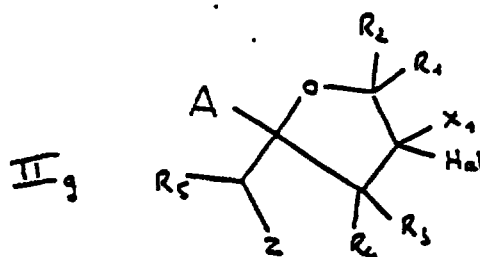


Etape d) Le composé II est obtenu par cyclisation du composé IIc en présence d'une base organique ou minérale.

10. Procédé de préparation des composés de formule II, dans laquelle R_1 à R_5 , Y, n, A, X_1 ont la même signification que dans la revendication 1 et Hal correspond à un atome d'halogène, caractérisé en ce que 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 IIc,

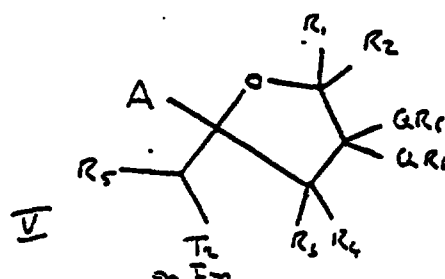
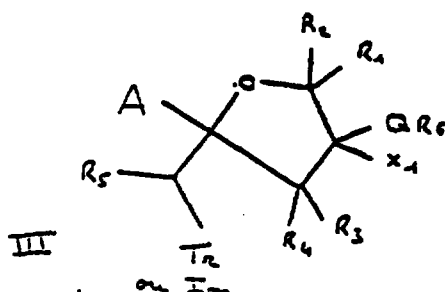


celui-ci étant cyclisé en présence d'une base organique ou minérale pour conduire au composé IIg,



auquel on fixe un groupement triazole ou imidazole non substitué en présence de base organique ou minérale et dans un solvant approprié.

11. Procédé de préparation des composés de formules III ou V,

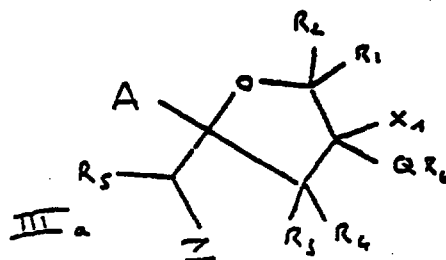


dans lesquelles R_1 à R_6 , Y, n, A, X_1 ont la même signification que dans la revendication 1 et Q correspond à un atome d'oxygène ou de soufre, caractérisé en ce que on fait réagir un composé de formule II ou IIg avec un nucléophile hétéroatomique de formule R_6 -Q-E dans laquelle R_6 et Q ont la même signification que dans le composé de formule I et E est un cation en présence d'une base et

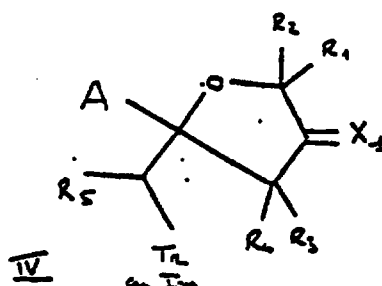


éventuellement d'un catalyseur de transfert de phase et dans le cas où l'on est parti du composé IIg on fixe un imidazole ou triazole non substitué.

12. Procédé de préparation des composés de formule III dans laquelle R_6 est un groupement alkyle comportant au plus six atomes de carbone éventuellement mono- ou polyhalogéné, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule III ou IIIa dans laquelle R_6 correspond à l'atome d'hydrogène avec un halogénure d'alkyle (éventuellement mono- ou polyhalogéné) en présence d'une base organique ou minérale et en ce que l'on fixe ensuite un noyau imidazole ou triazole si l'on est parti du composé IIIa



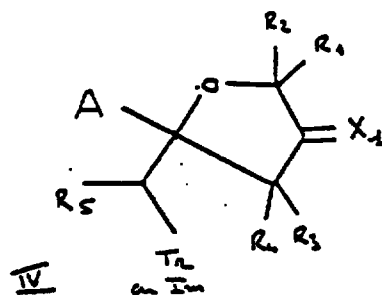
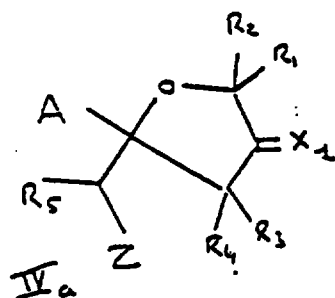
13. Procédé de préparation des composés de formule IV



dans laquelle R_1 à R_5 , n , Y , A , ont la même signification que dans la revendication 1 ou X_1 et X_2 ensemble correspondent à l'atome d'oxygène, caractérisé en ce qu'on oxyde un composé de formule III ou IIIa dans lesquelles Y , n , R_1 à R_5 , ont la même signification que dans la revendication 1, Z est un atome d'halogène et dans laquelle QR_6 correspond à un groupement hydroxyle et X_1 à un atome d'hydrogène, et en ce que lorsque l'on est parti du composé IIIa on fixe ensuite un noyau imidazole ou triazole non substitué.

14. Procédé de préparation des composés de formule IV où X_1 et X_2 ensemble correspondent à l'atome de soufre, et Y , n , R_1 à R_5 , ont la même signification que dans la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de formule IV où X_1 et X_2 ensemble correspondent à l'atome d'oxygène, est soumis à une thionation.

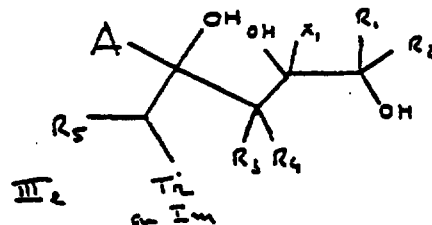
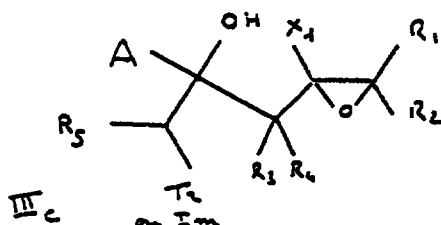
15. Procédé de préparation des composés de formule V caractérisé en ce que on fait réagir les composés de formule IV ou IVa



dans laquelle X_1 et X_2 ensemble correspondent à l'atome d'oxygène ou de soufre doublement lié au tétrahydrofuranne avec un composé de formule HQR_6 ou Q correspond à O ou S en présence d'un catalyseur acide et dans un solvant approprié, pouvant être l'alcool ou le thiol lui-même, ou un solvant inerte ; si on est parti du composé de formule IVa on obtient le composé de formule Va , on greffe ensuite sur le composé de formule Va un noyau imidazole ou triazole.

16. Procédé de préparation des composés de formule II dans laquelle R_1 à R_5 , n , Y , A , ont la même signification que dans la revendication 1 ou X_1 et X_2 correspondent à l'atome d'halogène, de préférence le chlore ou le brome caractérisé en ce qu'on oxyde un composé de formule III ou IIIa dans lesquelles Y , n , R_1 à R_5 , A , ont la même signification que dans la revendication 1, Z est un atome d'halogène et dans laquelle QR_6 correspond à un groupement hydroxyle et X_1 à un atome d'hydrogène puis en ce que on ajoute du pentachlorure de phosphore sur la cétone (composé de formule IV où X_1 correspond à l'atome d'oxygène), en présence éventuellement d'un solvant polaire aprotique et éventuellement d'un halogénure d'ammonium quaternaire de préférence à température ambiante.

17. Composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation des revendications 9 à 16, caractérisés en ce qu'ils répondent aux formules IIIc et IIIe,



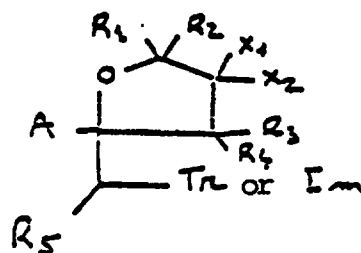
dans lesquelles R_1 à R_5 , Y , A , m , n , X_1 , X_2 , ont l'une quelconque des significations indiquées à la revendication 1 ou 8.

18. Utilisation des composés selon l'une des revendications 1 à 8 à titre de fongicide, notamment sous forme de compositions fongicides contenant comme matière active un composé selon l'une des revendications 1 à 8, de préférence 0,5 à 95 % en poids, cette matière active étant en association avec au moins un support inerte, acceptable en agriculture.

19. Procédé pour lutter contre les maladies fongiques des cultures, caractérisé en ce qu'on applique une dose efficace d'une matière active selon l'une des revendications 1 à 8, de préférence à raison de 0,005 à 5 kg/ha, avantageusement de 0,01 à 0,5 kg/ha.

Claims

1. Compounds containing triazole or imidazole, tetrahydrofuran and phenyl groups, characterised in that they correspond to the general formula (I)



in which

A is a group $(Y)_n\text{-Ph-(CH}_2)_m\text{-}$, where Ph is a phenylene ring and $m = 0$ or 1 ,

Y is a halogen atom or a cyano or nitro group, or an optionally halogenated alkyl or alkoxy group,

n is 0 or a positive integer less than 6, it being possible for the groups Y to be identical or different when n is greater than 1,

Tr represents a 1,2,4-triazol-1-yl group and Im a 1,3-imidazol-1-yl group,

R_1 to R_5 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a linear or branched alkyl radical containing at most six carbon atoms, a cycloalkyl radical containing at most six carbon atoms, a phenyl or benzyl radical or an alkoxy radical containing at most six carbon atoms, it being possible for these various radicals to be optionally substituted with one or more halogen atoms or alkoxy radicals containing at most six carbon atoms;

X_1 and X_2 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl radical containing at most six carbon atoms, a cycloalkyl radical containing at most six carbon atoms or a phenyl or benzyl radical, it being possible for these various radicals to be optionally substituted in a manner similar to the groups R_1 to R_5 ,

a group Q-R_6 , in which Q represents O or S, and R_6 represents a hydrogen atom or an alkyl radical containing at most six carbon atoms, a cycloalkyl radical containing at most six carbon atoms or a phenyl, benzyl, benzoyl or acyl radical, it being possible for these radicals to be substituted in a manner similar to the groups R_1 to R_5 and to have identical or different meanings when X_1 and X_2 each correspond to OR_6 or SR_6 ,

a group of formula $\text{-Q-R}_7\text{-Q-}$, where Q has the same meaning as above and in which R_7 is a divalent hydrocarbon radical comprising from 2 to 6 carbon atoms, it being possible for one of these carbon atoms to be replaced by an oxygen or nitrogen atom, the said single divalent radical itself being optionally substituted with one or more halogen atoms or hydroxyl groups, alkyl radicals containing at most six carbon atoms or alkoxy radicals containing at most six carbon atoms,

a group $\text{-N-R}_8\text{R}_9$, in which R_8 and R_9 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or an alkyl radical containing at most six carbon atoms, a cycloalkyl radical containing at most six carbon atoms or a phenyl radical, it being possible for these various radicals to be optionally substituted in a manner similar to the groups R_1 to R_5 , or alternatively R_8 and R_9 together can form a single divalent hydrocarbon radical comprising from 2 to 6 carbon atoms, it being possible for one of these carbon atoms to be replaced by an oxygen, sulphur or nitrogen atom, the said single divalent radical itself being optionally substituted with one or more halogen atoms, hydroxyl groups, alkyl radicals containing at most six carbon atoms or optionally halogenated alkoxy radicals containing at most six carbon atoms,

a group $=\text{N-R}_{10}$, in which R_{10} corresponds to an alkyl radical containing at most six carbon atoms, or a cycloalkyl radical containing at most six carbon atoms, or to a group of formula OR_{11} in which R_{11} is an alkyl, it being possible for these radicals to be substituted in a manner similar to the groups R_1 to R_5 , or a hydroxyl group,

a group N_3 , on condition that X_2 is other than N_3 ,

X_1 or X_2 can correspond to $=\text{O}$ or $=\text{S}$, the other group being eliminated,

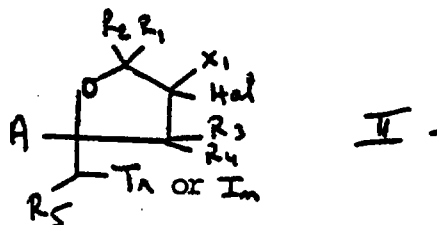
on the general conditions that X_1 and X_2 cannot simultaneously correspond to a hydrogen atom or to an alkyl radical containing at most six carbon atoms, a cycloalkyl radical containing at most six carbon atoms, a phenyl radical or a benzyl radical, and if X_1 and X_2 are different and either one of them is OR_6 , then, in this case only, R_6 can be only a benzoyl or acyl group;

and their salified forms.

2. Compounds according to Claim 1, characterised in that $m = 0$, $n = 1, 2$ or 3 and Y is a halogen atom.



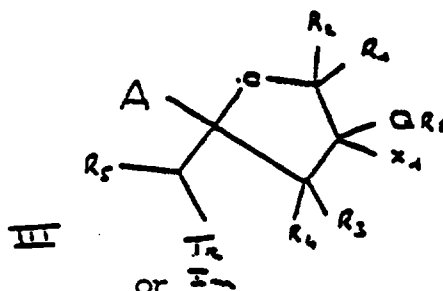
3. Compounds according to Claims 1 and 2, characterised in that $n = 1$ or 2 and Y is a halogen atom in the ortho and/or para position.
4. Compounds according to Claim 3, characterised in that Y is a chlorine or bromine atom.
5. Triazole compounds according to one of Claims 1 to 4, characterised in that they correspond to the formula II



in which Y , m and n have one of the meanings indicated in the compound of formula I, R_1 to R_5 correspond to a hydrogen atom or to an alkyl or cycloalkyl group containing at most six carbon atoms, Hal corresponds to a halogen atom and X_1 is a halogen or hydrogen atom.

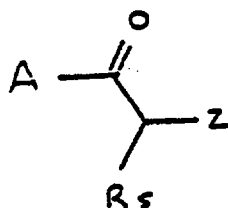
6. Compounds according to Claim 5, characterised in that Hal is chlorine or bromine and X_1 is chlorine or bromine.

7. Triazole compounds according to one of Claims 1 to 4, characterised in that they correspond to the formula III



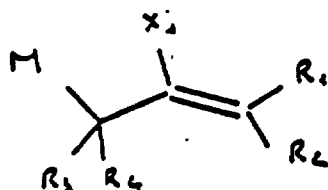
in which Y , n and m have one of the meanings indicated in the compound of the formula I, R_1 to R_5 correspond to a hydrogen atom or to an alkyl or cycloalkyl group containing at most six carbon atoms, X_1 corresponds to a hydrogen atom or to an alkyl or cycloalkyl group containing at most six carbon atoms, Q has the same meaning as in the formula I and R_6 corresponds to a hydrogen atom or to an alkyl or cycloalkyl group containing at most six carbon atoms.

8. Compounds according to Claim 7, characterised in that the groups R_1 to R_5 correspond to a hydrogen atom or to an alkyl or cycloalkyl group containing at most six carbon atoms, and R_6 corresponds to an alkyl or cycloalkyl group containing at most six carbon atoms and optionally substituted in a manner similar to the groups R_1 to R_5 .
9. Process for the preparation of the compounds of formula II, in which R_1 to R_5 , A , Y , n and X_1 has the same meaning as in Claim 1 and Hal corresponds to a halogen atom, characterised in that it consists of the following steps:
Step a) A halo ketone of formula IIa,



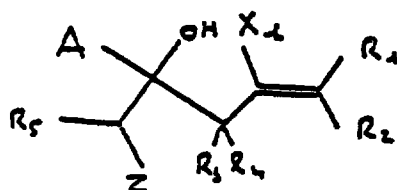
IIa

in which Y, n and R₅ have the same meaning as that given for the compounds of formula I and Z corresponds to a halogen atom, is reacted with an organometallic compound of formula IIb,



IIb

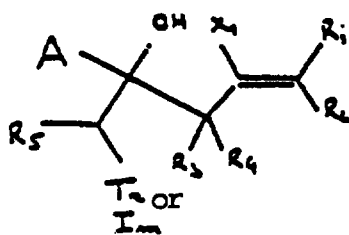
to obtain the compound of formula IIc,



IIc

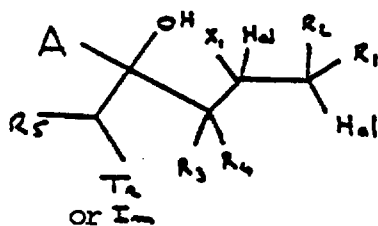
Step b) The compound of formula IIc is then reacted with an unsubstituted imidazole or triazole in the presence of an organic or inorganic base and in a suitable solvent,

Step c) A halogen molecule or mixed halogen molecule is added to the compound IIc



IIId

in an inert solvent, leading to the compound IIe,

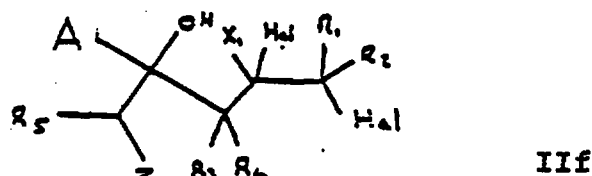


IIe

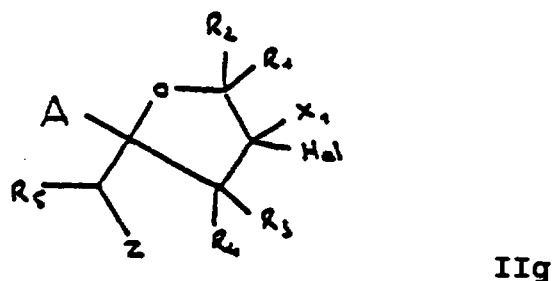


Step d) The compound II is obtained by cyclisation of the compound IIe in the presence of an organic or inorganic base.

10. Process for the preparation of the compounds of formula II, in which R_1 to R_5 , Y, n, A and X_1 have the same meaning as in Claim 1 and Hal corresponds to a halogen atom, characterised in that a halogen molecule or mixed halogen molecule is added in an inert solvent to the compound IIc according to Claim 9, to obtain the compound IIf,

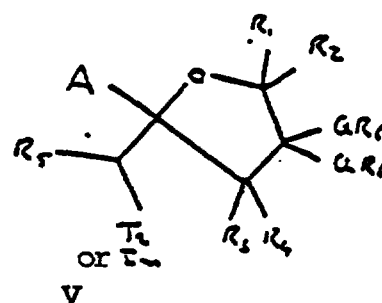
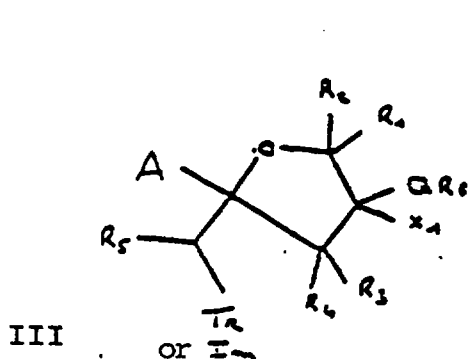


the latter being cyclised in the presence of an organic or inorganic base to lead to the compound IIg,



to which an unsubstituted triazole or imidazole group is attached in the presence of an organic or inorganic base and in a suitable solvent.

11. Process for the preparation of the compounds of formula III or V,

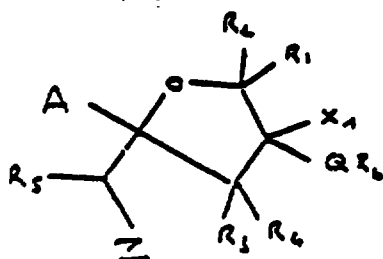


in which R_1 to R_5 , Y, n, A and X_1 have the same meaning as in Claim 1 and Q corresponds to an oxygen or sulphur atom, characterised in that a compound of formula II or IIg is reacted with a nucleophile containing a hetero atom, of formula R_6 -Q-E in which R_6 and Q have the same meaning as in the compound of formula I and E is a cation, in the presence of a base and optionally of a phase transfer catalyst, and in the case where the starting material is the compound IIg, an unsubstituted imidazole or triazole is attached.

12. Process for the preparation of the compounds of formula III in which R_6 is an optionally mono- or polyhalogenated alkyl group containing at most six carbon atoms, characterised in that a compound of formula III or IIIa in which R_6 corresponds to a hydrogen atom is reacted with an alkyl halide (where

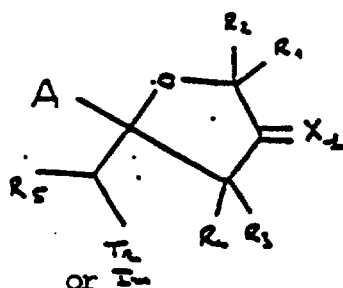


appropriate mono- or polyhalogenated) in the presence of an organic or inorganic base, and in that an imidazole or triazole ring is then attached if the starting material is the compound IIIa



IIIa

13. Process for the preparation of the compounds of formula IV

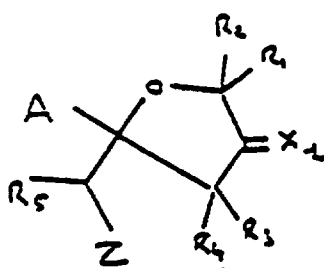


IV

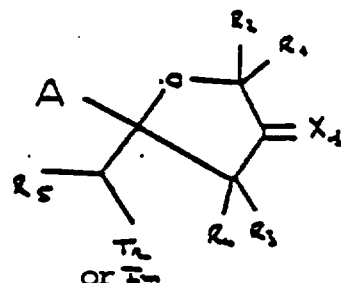
in which R_1 to R_6 , n , Y and A have the same meaning as in Claim 1 in which X_1 and X_2 together correspond to an oxygen atom, characterised in that a compound of formula III or IIIa in which Y , n and R_1 to R_6 have the same meaning as in Claim 1 and Z is a halogen atom, and in which QR_6 corresponds to a hydroxyl group and X_1 to a hydrogen atom, is oxidised, and in that, when the starting material is the compound IIIa, an unsubstituted imidazole or triazole ring is then attached.

14. Process for the preparation of compounds of formula IV in which X_1 and X_2 together correspond to a sulphur atom and Y , n and R_1 to R_6 have the same meaning as in Claim 1, characterised in that the compound of the formula IV in which X_1 and X_2 together correspond to an oxygen atom is subjected to a thionation.

15. Process for the preparation of the compounds of formula V, characterised in that the compounds of formula IV or IVa



IVa



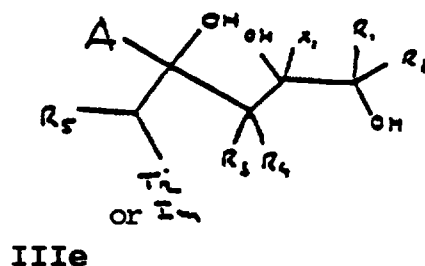
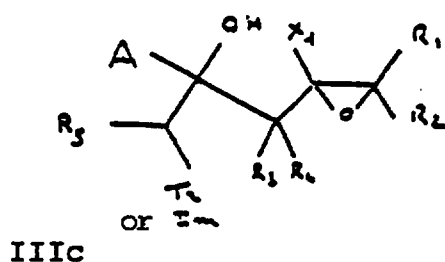
IV

in which X_1 and X_2 together correspond to an oxygen or sulphur atom doubly bonded to the tetrahydrofuran are reacted with a compound of formula HQR_6 , where Q corresponds to O or S , in the presence of an acid catalyst and in a suitable solvent, which can be the alcohol or thiol itself or an inert



solvent; if the starting material is the compound of formula IVa, the compound of formula Va is obtained, and an imidazole or triazole ring is then grafted onto the compound of formula Va.

16. Process for the preparation of the compounds of formula II in which R_1 to R_5 , n , Y and A have the same meaning as in Claim 1 where X_1 and X_2 correspond to a halogen atom, preferably chlorine or bromine, characterised in that a compound of formula III or IIIa in which Y , n , R_1 to R_5 and A have the same meaning as in Claim 1 and Z is a halogen atom, and in which QR_6 corresponds to a hydroxyl group and X_1 to a hydrogen atom, is oxidised and in that phosphorous pentachloride is then added to the ketone (compound of formula IV in which X_1 corresponds to an oxygen atom), optionally in the presence of an aprotic polar solvent and optionally of a quaternary ammonium halide, preferably at room temperature.
17. Compounds which can be used, where appropriate, as intermediates in the preparation processes of Claims 9 to 16, characterised in that they correspond to the formulae IIIc and IIIe



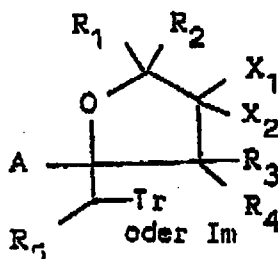
in which R_1 to R_5 , Y , A , m , n , X_1 and X_2 have any one of the meanings stated in Claim 1 or 8.

18. Use of the compounds according to one of Claims 1 to 8 as a fungicide, in particular in the form of fungicidal compositions containing as active substance a compound according to one of Claims 1 to 8, preferably 0.5 to 95 % by weight, this active substance being in combination with at least one agriculturally acceptable inert carrier.
19. Process for the control of fungal diseases of crops, characterised in that an effective dose of an active substance according to one of Claims 1 to 8 is applied, preferably at a rate of 0.005 to 5 kg/ha, and advantageously 0.01 to 0.5 kg/ha.

Patentansprüche

1. Verbindungen mit Triazol- oder Imidazol-, Tetrahydrofuran- und Phenylgruppen,

dadurch gekennzeichnet, daß sie der allgemeinen Formel I entsprechen,



worin bedeuten:

- A eine Gruppe $(Y)_n\text{-Ph-(CH}_2)_m\text{-}$, worin darstellen:
 Ph eine Phenylengruppe,
 m 0 oder 1



und

Y

ein Halogenatom, Cyano, Nitro, ggf. halogeniertes Alkyl oder ggf. halogeniertes Alkoxy,

n

0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

5

n

> 1, wobei die Substituenten Y bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein können,

Tr

1,2,4-Triazol-1-yl und Im 1,3-Imidazol-1-yl,

R₁ bis R₅,

die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Phenyl, Benzyl oder Alkoxy mit höchstens 6 C-Atomen, wobei diese verschiedenen Gruppen ggf. mit einem oder mehreren Halogenatomen oder einer oder mehreren Alkoxygruppen mit höchstens 6 C-Atomen substituiert sind,

10

sowie

X₁ und X₂,

die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, Alkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl, wobei diese verschiedenen Gruppen ggf. in gleicher Weise wie die Gruppen R₁ bis R₅ substituiert sind,

15

eine Gruppe Q-R₆, in der Q O oder S und R₆ ein Wasserstoffatom, Alkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Phenyl, Benzyl, Benzoyl oder Acyl bedeuten, wobei diese Gruppen ggf. in gleicher Weise wie die Gruppen R₁ bis R₅ substituiert sind und gleich oder verschieden sein können, wenn X₁ und X₂ jeweils QR₆ oder SR₆ bedeuten,

20

zusammen eine Gruppe der Formel -Q-R₇-Q-, wobei Q die obige Bedeutung besitzt und R₇ eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen darstellt und eines dieser C-Atome durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom ersetzt sein kann und die einzige zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe selbst, ggf. mit einem oder mehreren Halogenatomen, einer oder mehreren Hydroxygruppen, einer oder mehreren Alkylgruppen mit höchstens 6 C-Atomen oder einer oder mehreren ggf. halogenierten Alkoxygruppen mit höchstens 6 C-Atomen substituiert ist,

25

eine Gruppe -NR₈R₉, in der R₈ und R₉, die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder Alkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit höchstens 6 C-Atomen oder Phenyl bedeuten, wobei diese verschiedenen Gruppen ggf. in gleicher Weise wie die Gruppen R₁ bis R₅ substituiert sind, oder wobei R₈ und R₉ zusammen eine einzige zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen bilden, bei der eines der C-Atome durch ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Stickstoffatom ersetzt sein kann, und wobei diese einzige Kohlenwasserstoffgruppe ihrerseits ggf. mit einem oder mehreren Halogenatomen, einer oder mehreren Hydroxygruppen, einer oder mehreren Alkylgruppen mit höchstens 6 C-Atomen oder einer oder mehreren Alkoxygruppen mit höchstens 6 C-Atomen substituiert ist,

35

zusammen eine Gruppe =N-R₁₀, in der R₁₀ Alkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit höchstens 6 C-Atomen, eine Gruppe OR₁₁, bei der R₁₁ Alkyl darstellt, wobei diese Gruppe ggf. in gleicher Weise wie die Gruppen R₁ bis R₅ substituiert sind, oder Hydroxy bedeutet,

45

eine Gruppe N₃ mit der Maßgabe, daß X₂ von N₃ verschieden ist,

50

oder

X₁ und X₂ zusammen ein Sauerstoffatom =O oder ein Schwefelatom =S,

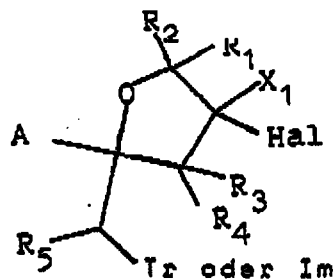
mit den allgemeinen Maßgaben, daß X₁ und X₂ nicht gleichzeitig Wasserstoffatome, Alkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit höchstens 6 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl darstellen, und, wenn X₁ und X₂ verschieden sind und einer dieser beiden Substituenten -OR₆ bedeutet, R₆ ausschließlich in diesem Fall nur Benzoyl oder Acyl bedeuten kann,

55



sowie ihre Salze.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m 0, n 1, 2 oder 3 und Y ein Halogenatom bedeuten.
3. Verbindungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß n 1 oder 2 und Y ein o- und/oder p-ständiges Halogenatom bedeuten.
4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Y ein Chlor- oder Bromatom ist.
5. Triazolverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel II entsprechen,

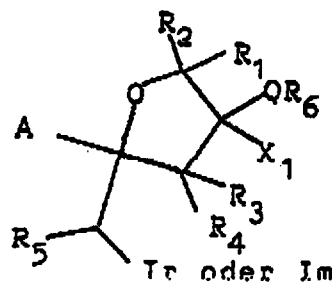


II,

wobei bedeuten:

- Y, m und n eine der für die Verbindung der Formel I angegebenen Bedeutungen,
 R₁ bis R₅ ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit höchstens 6 C-Atomen,
 Hal ein Halogenatom
 und
 X₁ ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Hal Chlor oder Brom und X₁ Chlor oder Brom bedeuten.
7. Triazolverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel III entsprechen,



III.,

wobei bedeuten:

- Y, n und m eine der für die Verbindung der Formel I angegebenen Bedeutungen,
 R₁ bis R₅ ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit höchstens 6 C-Atomen,
 X₁ ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit höchstens 6 C-Atomen,
 Q dasselbe wie in Formel I

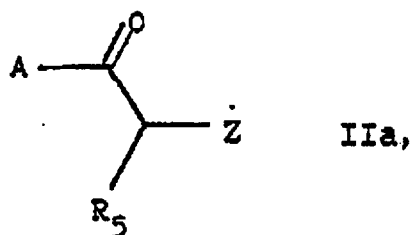


R_6 und ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit höchstens 6 C-Atomen.

8. Verbindungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 bis R_5 ein Wasserstoffatom oder Alkyl oder Cycloalkyl mit höchstens 6 C-Atomen und R_6 Alkyl oder ggf. substituiertes Cycloalkyl mit höchstens 6 C-Atomen bedeuten.
9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II, in der R_1 bis R_5 , A, Y, n und X_1 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 besitzen und Hal ein Halogenatom darstellt,

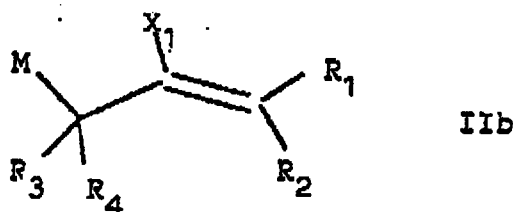
gekennzeichnet durch folgende Stufen:

Stufe a) Umsetzung eines Halogenketons der Formel IIa,

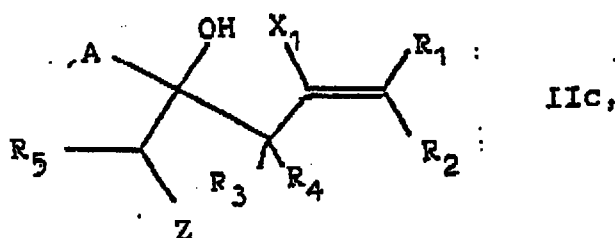


wobei Y, n und R_5 dasselbe wie bei den Verbindungen der Formel I

und
Z ein Halogenatom bedeuten,
mit einer Organometallverbindung der Formel IIb

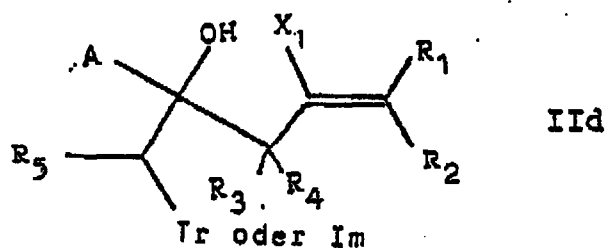


zu einer Verbindung der Formel IIc

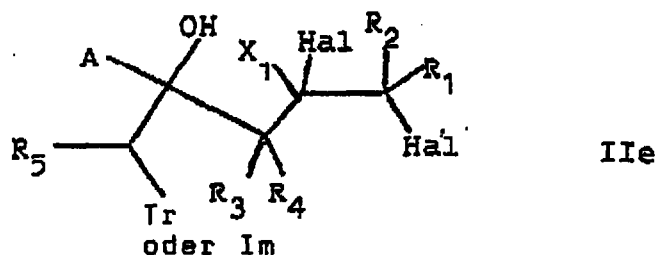


Stufe b) anschließende Umsetzung der Verbindung der Formel IIc mit einem nichtsubstituierten Imidazol oder Triazol in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base sowie in einem geeigneten Lösungsmittel,

Stufe c) Umsetzung der erhaltenen Verbindung der Formel IId



mit einem Halogen oder Halogengemisch in einem inerten Lösungsmittel unter Erhalt einer Verbindung der Formel IIe



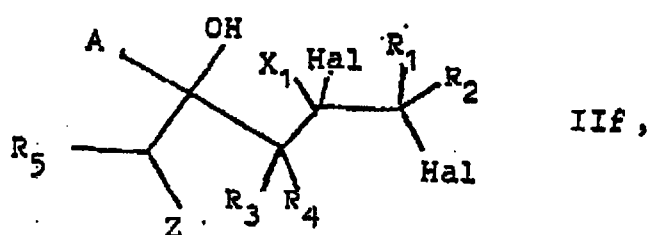
und

Stufe d) Cyclisierung der Verbindung der Formel IIe in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base zur Verbindung der Formel II.

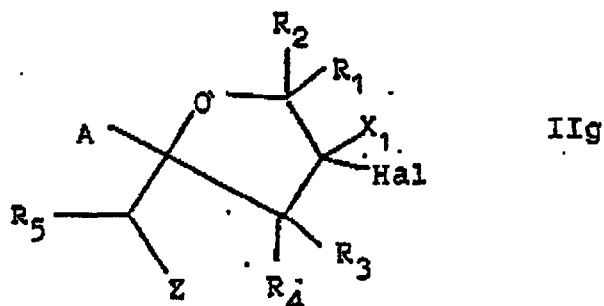
10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II, wobei

R₁ bis R₅, Y, n, A und X₁ dasselbe wie in Anspruch 1 bedeuten und Hal ein Halogenatom darstellt,

gekennzeichnet durch Umsetzung der Verbindung der Formel IIc nach Anspruch 9 mit einem Halogen oder Halogengemisch in einem inerten Lösungsmittel unter Erhalt der Verbindung der Formel IIf,



Cyclisierung der Verbindung der Formel IIIf in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base zu einer Verbindung der allgemeinen Formel IIg

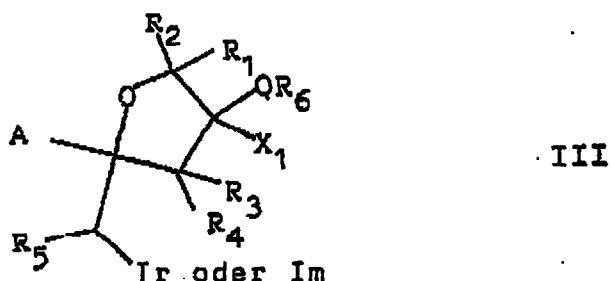




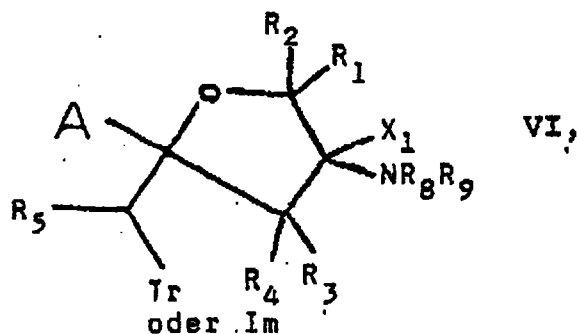
und

Verknüpfung mit einer nichtsubstituierten Triazol- oder Imidazolgruppe in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base und in einem geeigneten Lösungsmittel.

11. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln III oder VI,



oder



worin bedeuten:

R₁ bis R₆, Y, n, A und X₁ dasselbe wie in Anspruch 1 und

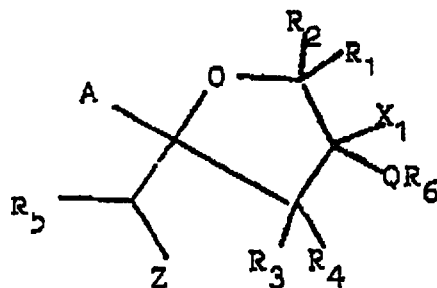
Q ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom, gekennzeichnet durch

Umsetzung einer Verbindung der Formel II oder einer Verbindung der Formel IIg mit einem heteroatomischen Nucleophil der Formel R₆-Q-E, worin R₆ und Q dasselbe wie bei den Verbindungen der Formel I und E ein Kation bedeuten,

in Gegenwart einer Base und ggf. eines Phasenübertragungskatalysators

sowie, wenn von der Verbindung der Formel IIg ausgegangen wird, Verknüpfung mit einem unsubstituierten Imidazol oder Triazol.

12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel III, in der R₆ ggf. mono- oder polyhalogeniertes Alkyl mit höchstens 6 C-Atomen darstellt, gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel III oder einer Verbindung der Formel IIIa,



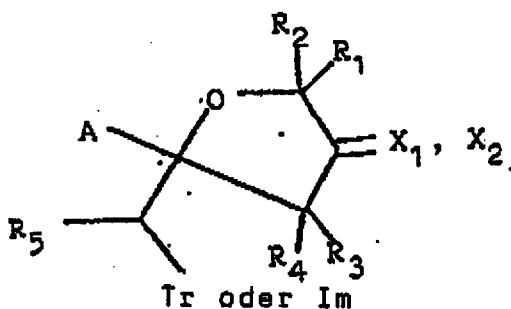
IIIa,

worin R_6 ein Wasserstoffatom darstellt,

mit einem (ggf. mono- oder polyhalogenierten) Alkylhalogenid in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base

sowie, wenn von einer Verbindung der Formel IIIa ausgegangen wurde, anschließende Verknüpfung mit einer Triazol- oder Imidazolgruppe.

13. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel IV,



IV,

worin bedeuten:

R_1 bis R_5 , n, Y und A dasselbe wie in Anspruch 1 und

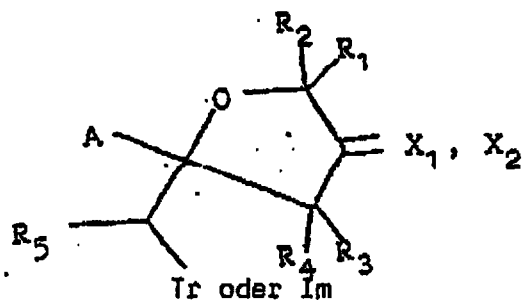
X_1 und X_2 zusammen ein Sauerstoffatom,

gekennzeichnet durch Oxidation einer Verbindung der Formel III oder der Formel IIIa, worin Y, n und R_1 bis R_5 dasselbe wie in Anspruch 1 bedeuten und QR_6 eine Hydroxygruppe und X_1 ein Wasserstoffatom darstellen,

sowie, wenn von einer Verbindung der Formel IIIa ausgegangen wurde, anschließende Verknüpfung mit einer nichtsubstituierten Imidazol- oder Triazolgruppe.

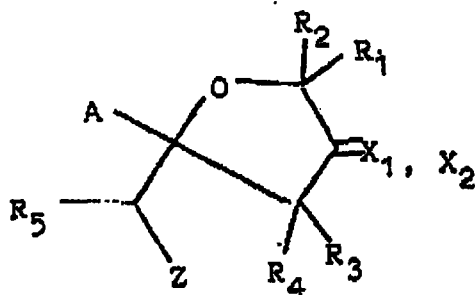
14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel IV, worin Y, n und R_1 bis R_5 dasselbe wie in Anspruch 1 bedeuten und X_1 und X_2 zusammen ein Schwefelatom darstellen, gekennzeichnet durch Thionierung einer Verbindung der Formel IV, in der X_1 und X_2 zusammen ein Sauerstoffatom darstellen.

15. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel V, gekennzeichnet durch Umsetzung von Verbindungen der Formeln IV



IV

oder IVa



IVa,

worin

X_1 und X_2 zusammen ein über eine Doppelbindung an das Tetrafurangerüst gebundenes Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeuten, mit einer Verbindung der Formel HQR_6 , worin Q O oder S bedeutet, in Gegenwart eines sauren Katalysators sowie in einem geeigneten Lösungsmittel, wobei der Alkohol oder das Thiol selbst oder ein inertes Lösungsmittel verwendbar sind,

wobei, wenn von einer Verbindung der Formel IVa ausgegangen wurde, die Verbindung der Formel Va erhalten wird, die anschließend mit einer Imidazol- oder Triazolgruppe verknüpft wird.

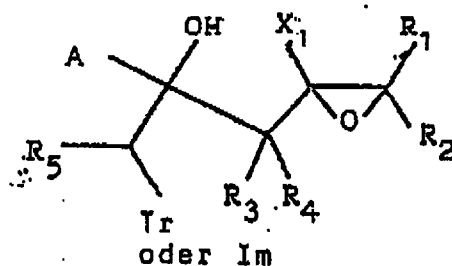
16. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II, in der R_1 bis R_5 , n, Y und A dasselbe wie in Anspruch 1 bedeuten und X_1 und X_2 ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, darstellen,

gekennzeichnet durch Oxidation einer Verbindung der Formel III oder der Formel IIIa, worin Y, n, R_1 bis R_5 und A dasselbe wie in Anspruch 1 bedeuten und

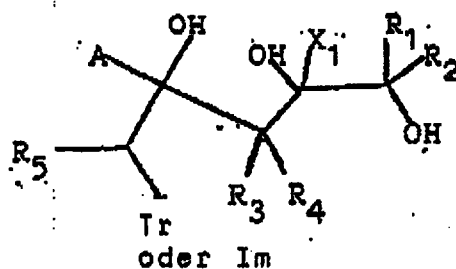
Z ein Halogenatom,
 QR_6 eine Hydroxygruppe
 und
 X_1 ein Wasserstoffatom darstellen,
 und anschließende

Umsetzung des erhaltenen Ketons (Verbindung der Formel IV, worin X_1 ein Sauerstoffatom darstellt) mit Phosphorpentachlorid, ggf. in Gegenwart eines inerten aprotischen Lösungsmittels sowie ggf. eines quaternären Ammoniumhalogenids, vorzugsweise bei Raumtemperatur.

17. Verbindungen, die ggf. als Zwischenprodukte in den Herstellungsverfahren der Ansprüche 9 bis 16 verwendbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Formeln IIIc und IIIe aufweisen,



IIIc



(IIIe),

worin R_1 bis R_5 , Y_1 A, m, n und X_1 und X_2 eine der in Anspruch 1 oder 8 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

18. Verwendung der Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Fungicide, insbesondere in Form fungicider Zusammensetzungen, die als Wirkstoff eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 95 Masse-%, wobei dieser Wirkstoff zusammen mit mindestens einem inerten, agrikulturchemisch geeigneten Trägerstoff vorliegt.
19. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen bei Kulturpflanzen, gekennzeichnet durch Anwendung einer wirksamen Dosis eines Wirkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 8, vorzugsweise in einer Dosis von 0,005 bis 5 kg/ha und vorteilhaft in einer Dosis von 0,01 bis 0,5 kg/ha.