



(12) FASCICULE DE BREVET

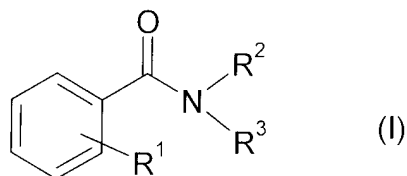
- (11) N° de publication : **MA 33426 B1** (51) Cl. internationale : **A01N 25/02; C07C 15/00; A01P 3/00; A01P 13/00; A01P 7/00**
- (43) Date de publication : **03.07.2012**

-
- (21) N° Dépôt : **34528**
- (22) Date de Dépôt : **10.01.2012**
- (30) Données de Priorité : **24.07.2009 GB 0912975.0**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/GB2010/001353 15.07.2010**
- (71) Demandeur(s) : **SYNGENTA LIMITED, European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford Surrey GU2 7YH (GB)**
- (72) Inventeur(s) : **BELL, Gordon, Alastair ; STOCK, David ; WAILES, Jeffrey, Steven**
- (74) Mandataire : **M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI**

-
- (54) Titre : **FORMULATIONS**
- (57) Abrégé : CETTE INVENTION PORTE SUR DES COMPOSITIONS AGROCHIMIQUES COMPRENANT UN COMPOSÉ BENZAMIDE DE FORMULE (I) DANS LAQUELLE R1 REPRÉSENTE FLUORO, MÉTHOXY OU ALKYLE EN C1-4; R2 ET R3 REPRÉSENTENT CHACUN INDÉPENDAMMENT ALKYLE EN C1-6 ÉVENTUELLEMENT SUBSTITUÉ OU ALCÉNYLE EN C2-C6 ÉVENTUELLEMENT SUBSTITUÉ; OU R2 REPRÉSENTE HYDROGÈNE ET R3 REPRÉSENTE ALKYLE EN C5-8 ÉVENTUELLEMENT SUBSTITUÉ OU ALCÉNYLE EN C4-6 ÉVENTUELLEMENT SUBSTITUÉ OU BENZYLE ÉVENTUELLEMENT SUBSTITUÉ; OU R2 ET R3 ET L'ATOME D'AZOTE AUQUEL ILS SONT TOUS DEUX ATTACHÉS FORMENT ENSEMBLE UN NOYAU DE 5, 6 OU 7 CHAÎNONS ÉVENTUELLEMENT SUBSTITUÉ, LEQUEL NOYAU CONTIENT ÉVENTUELLEMENT AU MOINS UN AUTRE HÉTÉROATOME CHOISI PARMI O, N ET S; SUR L'UTILISATION DE CES COMPOSÉS BENZAMIDES COMME SOLVANTS; SUR CERTAINS NOUVEAUX COMPOSÉS DE FORMULE (I); ET SUR UN PROCÉDÉ POUR LA PRÉPARATION DE CES NOUVEAUX COMPOSÉS.

ABRÉGÉ

Cette invention concerne des compositions agrochimiques comprenant un composé benzamide de formule (I)



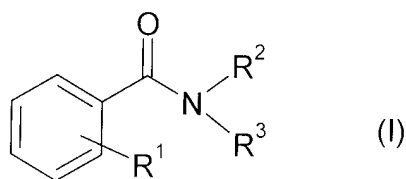
- 5 dans laquelle R¹ est un groupe fluoro, méthoxy ou C₁₋₄ alkyle ; R² et R³ sont chacun indépendamment un groupe C₁₋₆ alkyle éventuellement substitué ou un groupe C₂₋₆ alcényle éventuellement substitué ; ou R² est un hydrogène et R³ est un groupe C₅₋₈ alkyle éventuellement substitué ou un groupe C₄₋₆ alcényle éventuellement substitué ou un groupe benzyle éventuellement substitué ; ou R² et R³ et l'atome d'azote auquel ils se rattachent
- 10 ensemble forment un anneau à 5, 6 ou 7 membres éventuellement substitués, l'anneau contenant éventuellement au moins un hétéroatome supplémentaire sélectionné parmi O, N et S ; l'utilisation de ces composés benzamide en tant que solvants ; certains composés nouveaux de formule (I) ; et le procédé de préparation de ces composés nouveaux.

FORMULATIONS

La présente invention concerne des compositions agrochimiques comprenant certains composés benzamide ; l'utilisation de ces composés benzamide comme solvants, notamment dans des formulations, particulièrement dans des formulations agrochimiques et des formulations biologiques ; certains nouveaux composés benzamide, et un procédé pour la préparation de tels nouveaux composés.

De nos jours, les chimistes doivent satisfaire à un certain nombre de critères lors de la formulation de nouvelles préparations. Dans l'idéal, un solvant adapté disposera de puissantes propriétés dissolvantes pour les pesticides ou autres molécules organiques. Les composants de la présente invention disposent d'une excellente action dissolvante ; ils s'utilisent avec efficacité comme solvants.

Par conséquent, la présente invention fournit une composition comprenant un produit agrochimique et un composé de formule (I)



selon laquelle R^1 est un groupe fluoro, méthoxy ou C_{1-4} alkyle ; R^2 et R^3 sont chacun indépendamment un groupe C_{1-6} alkyle éventuellement substitué ou un groupe C_{2-6} alcényle éventuellement substitué ; ou R^2 est un hydrogène et R^3 est un groupe C_{5-8} alkyle éventuellement substitué ou un groupe C_{4-6} alcényle éventuellement substitué ou un groupe benzyle éventuellement substitué ; ou R^2 et R^3 et l'atome d'azote auquel ils se rattachent ensemble forment un anneau à 5, 6 ou 7 membres éventuellement substitués, l'anneau contenant éventuellement au moins un hétéroatome supplémentaire sélectionné parmi O, N et S.

Selon un autre aspect, la présente invention fournit l'utilisation d'un composé de formule (I) tel que précédemment défini en tant que solvant.

Les groupes et fractions alkyles sont des chaînes linéaires ou ramifiées. Des exemples comprennent le méthyle, l'éthyle, l'*iso*-propyle, le *n*-propyle, le *n*-butyle, le *sec*-butyle, le *tert*-butyle, le *n*-amyle, et l'*iso*-amyl [3-méthylbutyle].

Les groupes et fractions alcényles peuvent se trouver sous forme de chaînes linéaires ou ramifiées, et lorsque le cas s'applique, peuvent soit correspondre à la configuration (E)- soit à la configuration (Z)-. Le vinyle et l'allyle en constituent des exemples.

Tout substituant éventuel est sélectionné indépendamment.

Chaque groupe alkyle éventuellement substitué est un groupe alkyle éventuellement substitué par un ou deux groupes phényle, de préférence un groupe phényle.

Chaque groupe alkyle est judicieusement non substitué.

5 Chaque groupe alcényle éventuellement substitué est un groupe alcényle éventuellement substitué par un ou deux groupes phényle, de préférence un groupe phényle.

Chaque groupe alcényle est judicieusement non substitué.

Les substituants éventuels de chaque anneau à 5, 6 ou 7 membres sont sélectionnés à partir d'un groupe C₁₋₄ alkyle ; judicieusement à partir d'un groupe C₁₋₂ alkyle, et davantage
10 judicieusement à partir du méthyle.

Lorsque R³ est un groupe benzyle éventuellement substitué, judicieusement les substituants éventuels du groupe benzyle sont un ou plusieurs groupes C₁₋₃ alkyle, indépendamment sélectionnés aux positions *ortho*, *méta*, *para* ou méthylène ; et davantage judicieusement, les substituants éventuels sont chacun un groupe méthyle.

15 Judicieusement, R¹ se trouve en position *ortho* ou *méta* ; davantage judicieusement il se trouve en position *ortho*.

Judicieusement, R¹ est un groupe fluoro, méthoxy ou C₁₋₂ alkyle ; davantage judicieusement R¹ est un groupe C₁₋₂ alkyle ; et encore davantage judicieusement R¹ est un groupe méthyle.

20 Judicieusement, R² et R³ comprennent ensemble un à quatre atomes de carbone.

Lorsque R² et R³ sont chacun indépendamment un groupe C₁₋₆ alkyle éventuellement substitué ou un groupe C₂₋₆ alcényle éventuellement substitué, R² et R³ sont alors judicieusement, chacun indépendamment, un groupe C₁₋₆ alkyle ou C₂₋₆ alcényle, et davantage judicieusement R² et R³ sont chacun indépendamment un groupe C₁₋₅ alkyle ou C<sub>3-
25 4</sub> alcényle.

Lorsque R² est un hydrogène et R³ est un groupe C₅₋₈ alkyl éventuellement substitué ou un groupe C₄₋₆ alcényle éventuellement substitué ou un groupe benzyle éventuellement substitué, R³ est alors judicieusement un groupe C₅₋₈ alkyle ou un groupe C₄₋₆ alcényle ou benzyle ; davantage judicieusement R³ est un groupe *n*-pentyle, 2-éthylhexyle ou benzyle.

30 Lorsque R² et R³ et l'atome d'azote auquel ils se rattachent ensemble forment un anneau à 5, 6 ou 7 membres éventuellement substitués, l'anneau contient éventuellement au moins un hétéroatome supplémentaire sélectionné à partir de O, N et S, l'au moins un hétéroatome supplémentaire est alors judicieusement sélectionné à partir de O et S, et

davantage judicieusement, l'au moins un hétéroatome supplémentaire est O ; et encore davantage judicieusement, l'anneau est un groupe morpholinyle.

Judicieusement, l'invention fournit l'utilisation d'un composé de formule (I) dans une formulation agrochimique. Chaque composé de la présente invention présente une faible solubilité dans l'eau, et constitue néanmoins un solvant satisfaisant pour des produits agrochimiques.

Judicieusement, la composition est une préparation concentrée qui peut se dissoudre ou se disperser [typiquement dans de l'eau] par un utilisateur final [typiquement un agriculteur] dans un réservoir destiné aux solutions pulvérisables avant son application.

Judicieusement, le produit agrochimique selon la composition de la présente invention est un herbicide, un fongicide, un insecticide, ou un régulateur de croissance des plantes.

Le document WO2009/130281A1 décrit à la fois des produits agrochimiques et des composants de formulation conventionnelle qui peuvent s'utiliser dans le cadre de la présente invention. Par conséquent, les enseignements du document WO2009/130281A1 sont incorporés ici par référence.

Notamment, le document WO2009/130281A1 divulgue, de la page 28, ligne 37 à la page 45, ligne 32, des principes agrochimiques actifs dont l'utilisation convient à la présente invention. Bien entendu, les diverses éditions du manuel des pesticides « The Pesticide Manual » [en particulier les 14^{ème} et 15^{ème} éditions] divulguent aussi des détails concernant les produits agrochimiques, un quelconque desquels conviendrait à la présente invention.

En particulier, le document WO2009/130281A1 divulgue, de la page 46, ligne 5 à la page 51, ligne 40, des composants de formulation conventionnelle qui conviennent à une utilisation dans le cadre de la présente invention [malgré le fait que le document WO2009/130281A1 se rapporte aux adjuvants, alors que la présente invention concerne des solvants]. Il existe bien entendu d'autres publications de formulations conventionnelles qui divulguent aussi des composants de formulation convenable pour une utilisation selon la présente invention [par exemple, les ouvrages Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, édité par Alan Knowles, publié par Kluwer Academic Publishers aux Pays-Bas en 1998, et Adjuvants and Additives, Edition 2006 de Alan Knowles, Agrow Report DS256, publié par Informa UK Ltd., en décembre 2006].

Les herbicides convenables incluent le bicyclopyrone, le mésotrione, le fomesafén, la tralcoxydime, la napropamide, l'amtiaz, le propanil, le pyriméthanil, le dicloran, le

tecnazène, le toclofos-méthyle, le flamprop M, 2,4-D, le MCPA, le mecoprop, le clodinafop-propargyle, le cyhalofop-butyle, le diclofop méthyle, le haloxyfop, le quizalofop-P, l'acide indol-3-ylacétique, l'acide 1-naphthylacétique, l'isoxaben, le tébutam, le chlorthal diméthyle, le bénomyle, le benfurésate, le dicamba, le dichlobénil, la bénazoline, le triazoxyde, le
 5 fluazuron, le téflubenzuron, le phénmédipham, l'acétochlore, l'alachlore, le métolachlore, le prétilachlore, le thénylechlore, l'alloxydime, la butroxydime, la cléthodime, la cyclodime, la séthoxydime, la tépraloxydime, la pendiméthaline, le dinoterb, le bifénox, l'oxyfluorfen, l'acifluorfen, le fluoroglycofen-éthyle, le bromoxynil, l'ioxynil, l'imazaméthabenz-méthyle, l'imazapyr, l'imazaquine, l'imazéthapyr, l'imazapic, l'imazamox, la flumioxazine, le
 10 flumiclorac-pentyle, le picloram, l'amodosulfuron, le chlorsulfuron, le nicosulfuron, le rimsulfuron, le triasulfuron, le triallate, le pébulate, le prosulfocarb, le molinate, l'atrazine, la simazine, la cyanazine, l'amétryne, la prométryne, la terbuthylazine, la terbutryne, le sulcotrione, l'isoproturon, le linuron, le fénuron, le chlorotoluron et le métoxuron.

Les fongicides convenables incluent l'isopyrazam, la mandipropamide,
 15 l'azoxystrobine, la trifloxystrobine, la krésoxime méthyle, la famoxadone, la métominostrobine et la picoxystrobine, le cyprodanil, la carbendazime, le thiabendazole, le diméthomorphe, la vinclozoline, l'iprodione, le dithiocarbamate, l'imazalile, le prochloraz, le fluquinconazole, l'époxiconazole, le flutriafol, l'azaconazole, le bitertanol, le bromuconazole, le cyproconazole, le difenoconazole, l'hexaconazole, le paclobutrazole, le propiconazole, le
 20 tébuconazole, le triadiméfon, le trititiconazole, le fenpropimorphe, le tridémorphe, la fenpropidine, le mancozeb, le métiram, le chlorothalonil, le thiram, le ziram, le captafol, le captan, le folpet, le fluazinam, le flutolanil, la carboxine, le métalaxyle, le bupirimate, l'éthirimol, la dimoxystrobine, la fluoxastrobine, l'orysastrobine, la métominostrobine et le prothioconazole.

Les insecticides convenables incluent le thiaméthoxam, l'imidacloprid, l'acétamiprid,
 25 la clothianidine, le dinotéfuran, le nitenpyram, le fipronil, l'abamectine, l'émamectine, le bendiocarb, le carbaryle, le fenoxycarb, l'isoprocarb, le pirimicarb, le propoxur, le xylylcarb, l'asulam, le chlorpropham, l'endosulfan, l'heptachlore, la tébufénozide, le bensultap, le diéthofencarb, le pirimiphos méthyle, l'aldicarb, le méthomyle, la cyperméthrine, la
 30 bioalléthrine, la deltaméthrine, la lambda-cyhalothrine, la cyhalothrine, la cyfluthrine, le fenvalérate, l'imiprothrine, la perméthrine et l'halfenprox.

Les régulateurs de croissance des plantes convenables incluent le paclobutrazole et le 1-méthylcyclopropène.

La composition de la présente invention peut aussi comprendre un ou plusieurs surfactants ou agents dispersant afin de faciliter l'émulsion du produit agrochimique en dispersion ou dilution dans un milieu aqueux (système dispersant). Le système émulsifiant existe surtout pour aider à maintenir le produit agrochimique émulsifié dans l'eau. De nombreux émulsifiants, surfactants et mélanges de ceux-ci qui conviennent à la formation d'un système d'émulsion de produit agrochimique sont connus des personnes du métier, et un très large choix est disponible. Les surfactants typiques qui peuvent s'utiliser sous forme d'un système émulsifiant incluent ceux qui contiennent de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène; des sulfonates d'aryle ou d'alkylaryle et des combinaisons de ceux-ci, soit avec de l'oxyde d'éthylène, soit avec de l'oxyde de propylène, soit avec les deux; des carboxylates et des combinaisons de ceux-ci, soit avec de l'oxyde d'éthylène, soit avec de l'oxyde de propylène, soit avec les deux. Des polymères et copolymères sont aussi utilisés couramment.

Les compositions de la présente invention peuvent aussi inclure d'autres solvants, dont les propriétés de solubilité dans l'eau sont étendues. Des huiles dont les propriétés de solubilité dans l'eau sont très faibles peuvent aussi s'ajouter au solvant de la présente invention pour des raisons diverses, telles que l'addition d'un parfum, d'un enrichissement biologique, de phyto-protecteurs; la réduction des coûts; l'amélioration des propriétés émulsifiantes, et la modification des propriétés de solubilisation. Des solvants dont les propriétés de solubilité dans l'eau sont plus fortes peuvent aussi être ajoutés pour diverses raisons, telles que la modification de la facilité avec laquelle la préparation s'émulsifie dans l'eau; l'amélioration de la solubilité du pesticide ou des autres additifs éventuels de la préparation; la modification de la viscosité de la préparation; ou pour procurer un avantage commercial supplémentaire.

Les autres ingrédients éventuels qui peuvent être ajoutés à la préparation incluent les colorants, les parfums, les phyto-protecteurs, et autres matières bénéfiques dans le cadre d'une préparation agrochimique typique.

Les formulations concentrées d'émulsion agrochimique (soit Emulsion Concentrate, ou EC) sont des solutions de pesticide qui s'émulsifient lorsqu'elles sont versées dans des réservoirs de pulvérisation remplis d'eau. La nécessité d'une action dissolvante satisfaisante, de pair à des propriétés de solubilité aqueuse suffisamment faibles pour éviter une dissolution à l'intérieur du réservoir de pulvérisation, complique la sélection des solvants convenables. Les huiles insolubles dans l'eau sont généralement de moins bons solvants pour

les produits agrochimiques que les solvants solubles dans l'eau. Par conséquent, une huile qui constitue un bon solvant est très utile pour ces préparations. L'invention fournit une série de composés dont la solubilité dans l'eau est faible, typiquement inférieure à 0,1% pds/pds dans l'eau, et qui sont aussi capables de dissoudre des concentrations élevées de pesticides.

5 Outre les EC, d'autres types de préparations convenables incluent les émulsions huile dans l'eau [soit Emulsion in Water, ou EW], les suspoémulsions [SE], les suspensions en capsules [soit Capsule Suspension, ou CS] et les concentrés solubles [SL].

Judicieusement, le composé de formule (I) dispose d'une solubilité aqueuse à 25°C, inférieure à 5% pds/pds ; davantage judicieusement inférieure à 2,5% pds/pds ; encore
10 davantage judicieusement inférieure à 0,5% pds/pds ; et le plus judicieusement inférieure à 0,1% pds/pds.

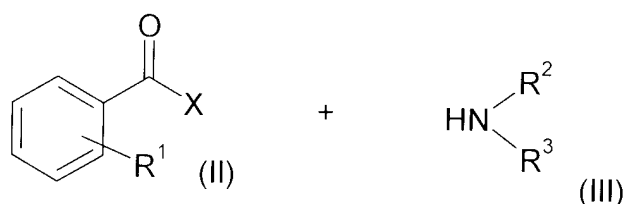
Judicieusement, la solubilité du produit agrochimique du composé de formule (I) à 25°C est supérieure à 5% pds/pds ; davantage judicieusement supérieure à 10% pds/pds ; et encore davantage judicieusement supérieure à 20% pds/pds.

15 De nombreux composés divulgués par la présente invention sont nouveaux.

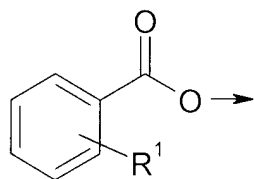
Par conséquent, selon un aspect supplémentaire, l'invention fournit un composé de formule (I) tel que précédemment défini, dans lequel (i) lorsque R¹ est un méthyle en position *mé*ta, R² n'est pas un éthyle lorsque R³ est un éthyle ; et (ii) lorsque R¹ est un méthyle en position *ortho*, R³ n'est pas un n-pentyle ni un benzyle lorsque R² est un
20 hydrogène ; R³ n'est pas un n-propyle lorsque R² est un n-propyle ; R² n'est pas un méthyle lorsque R³ est un *tert*-butyle ; R³ n'est pas un méthyle lorsque R² est un *tert*-butyle ; et R², R³ et l'atome d'azote auquel ils se rattachent ensemble ne forment pas ensemble un pyrrolidinyle, un morpholinyle, ni un 2,6-diméthylmorpholinyle.

25 Les composés de la présente invention peuvent se préparer moyennant réaction d'une amine convenable avec un chlorure d'acide, un anhydride d'acide ou un ester.

Par conséquent, selon un autre aspect, la présente invention fournit un procédé pour la préparation d'un composé de formule (I) tel que défini précédemment, comprenant l'étape consistant à faire réagir un composé de formule (II) avec un composé de formule (III)



où X est Cl, OY ou



- et Y est un groupe partant, tel qu'un groupe méthoxy, éthoxy, propoxy (linéaire ou ramifié), butoxy (linéaire ou ramifié) ou paratoluène sulphonyle ; et R¹, R² et R³ sont tels que
- 5 précédemment définis.

Le tableau 1 fournit les structures des solvants convenables et présente des données sélectionnées RMN ¹H (400MHz), toutes ayant été obtenues avec CDCl₃ comme solvant. Les abréviations suivantes sont utilisées dans toute la description :

« RMN » = spectre de résonance magnétique nucléaire

s = singulet

br = broad (large)

d = doublet

dd = doublet de doublets

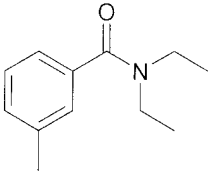
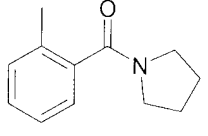
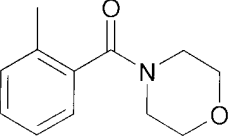
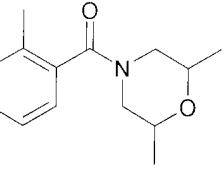
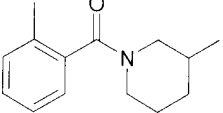
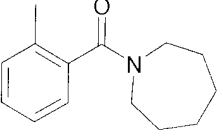
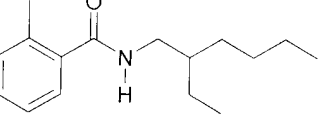
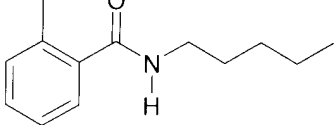
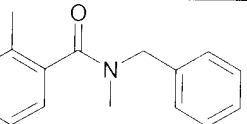
t = triplet

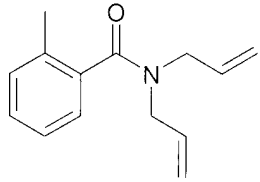
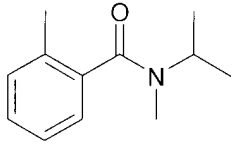
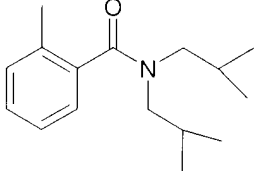
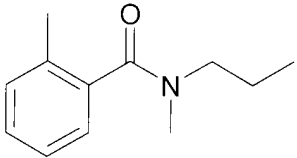
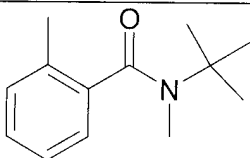
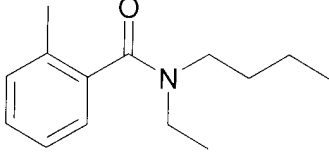
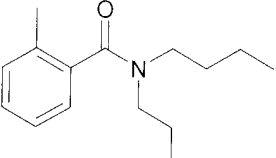
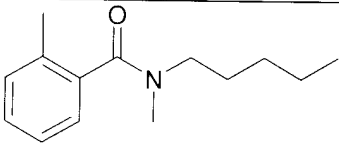
q = quartet

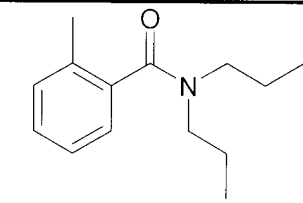
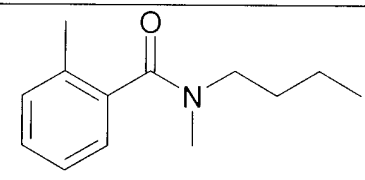
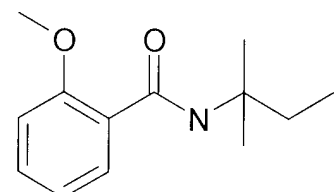
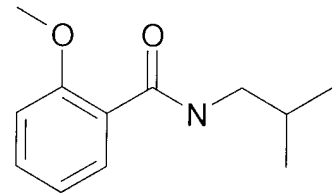
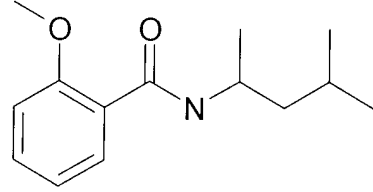
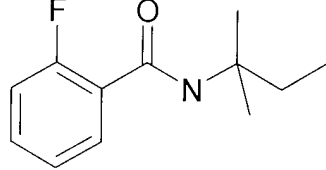
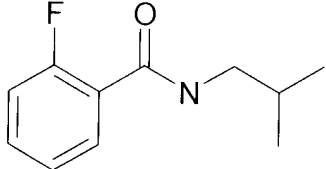
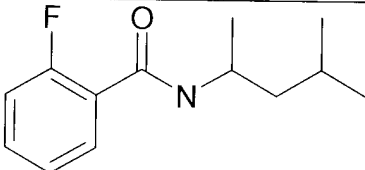
m = multiplet

ppm = parties par million

Tableau 1

Composé No.	Structure	Données RMN ¹ H : (ppm/nombre d'H/multiplicité)
1		S.O.
2		7,30-7,15(4H,m) ; 3,65(2H,t) ; 3,15(2H,t) ; 2,30(3H,s) ; 2,00(2H,m) ; 1,90 (2H,m).
3		7,30-7,15(4H,m) ; 3,85(2H,m) ; 3,80(2H,m) ; 3,60(2H,m) ; 3,25(2H,m) ; 2,30(3H,s).
4		7,30-7,15(4H,m) ; 4,65(1H,br) ; 3,65(1H,br) ; 3,50(1H,br) ; 3,25(1H,br) ; 2,75(1H,br) ; 2,55(1H,dd) ; 2,35 et 2,30 (3H,2br.s) ; 1,30(3H,d) ; 1,05(3H,d).
5		(très complexes en raison d'une rotation restreinte) 7,30-7,10(4H,m) ; 4,60, 3,35, 2,80 & 2,75-2,40(4H,4m) ; 2,30(3H,d et s) ; 1,90-1,10(5H, m) ; 1,00 et 0,75(3H, d et m).
6		7,30-7,10(4H,m) ; 3,90-3,50(2H,br) ; 3,25(2H,br) ; 2,30(3H,s) ; 1,95- 1,80(2H,br) ; 1,70-1,50(6H,br).
7		7,35-7,15(4H,m) ; 5,70(1H,br) ; 3,40(2H,m) ; 2,45(3H,s) ; 1,55(1H,m) ; 1,40(2H,m) ; 1,35-1,25(6H,m) ; 1,00-0,90(6H,m).
8		7,35-7,25(2H,m) ; 7,20-7,15(2H,m) ; 5,80(1H,br) ; 3,40(2H,m) ; 2,45(3H,s) ; 1,60(2H,m) ; 1,35(4H,m) ; 0,95(3H,t).
9		(complexes en raison d'une rotation restreinte) 7,40-7,10 (9H,m), 4,80 et 4,35 (2H,2br), 3,05 et 2,50 (3H,2s), 2,30 (3H,2s).

10		7,30-7,15(4H,m) ; 5,90(1H,m) ; 5,65(1H,m) ; 5,30-5,05(4H,m) ; 4,50-3,80(2H,br) ; 3,70(2H,d) ; 2,30(3H,s).
11		(complexes en raison d'une rotation restreinte) 7,30-7,10(4H,m) ; 5,05 & 3,75(1H,2m) ; 3,00 & 2,65(3H,2 s) ; 2,30(3H,2s) ; 1,15 & 1,10(6H, d et m).
12		7,30-7,15(4H,m) ; 3,60-3,20(2H,br) ; 3,10-2,85(2H,br) ; 2,30(3H,s) ; 2,15(1H,m) ; 1,85(1H, m) 1,00(6H,d) ; 0,75(6H,d).
13		(complexes en raison d'une rotation restreinte) 7,30-7,10(4H,m) ; 3,55 et 3,05(2H.br et t) ; 3,10 et 2,80 (3H,2s) ; 2,30(3H,2s) ; 1,70 et 1,50 (2H,2m) ; 1,00 et 0,75 (3H,2t).
14		7,25-7,10(4H,m) ; 2,75(3H,s) ; 2,30 (3H,s) ; 1,55(9H,s).
15		(complexes en raison d'une rotation restreinte) 7,30-7,15(4H,m) ; 3,80- 3,20(2H.br) ; 3,15 et 3,05(2H,2m) ; 2,30(3H,2s) ; 1,70, 1,45 et 1,10 (4H,3m) ; 1,25, 1,05, 1,00 et 0,75 (6H,4t).
16		(complexes en raison d'une rotation restreinte) 7,30-7,10 (4H,m) ; 3,80- 3,10(2H.br) ; 3,05(2H,m) ; 2,30(3H,s) ; 1,70, 1,45 et 1,10 (6H,3m) ; 1,00(3H,m) ; 0,75(3H,m).
17		(complexes en raison d'une rotation restreinte) 7,30-7,15(4H,m) ; 3,55 et 3,10(2H,br et t) ; 3,10 et 2,80 (3H,2s) ; 2,30(3H,s) ; 1,70, 1,50, 1,40-1,35, 1,20 et 1,10 (6H,5m) ; 0,95 et 0,80 (3H,2t).

18		7,30-7,15(4H,m) ; 3,80-3,20(2H,br) ; 3,00(2H,br) ; 2,30(3H,s) ; 1,70(2H,m) ; 1,50(2H,m) ; 1,00(3H,t) ; 0,75(3H,t).
19		(complexes en raison d'une rotation restreinte) 7,30-7,10(4H,m) ; 3,55 et 3,10(2H, br et t) ; 3,10 et 2,80 (3H,2s) ; 2,30(3H,s) ; 1,65, 1,50-1,40 et 1,15 (4H,3m) ; 1,00 et 0,80 (3H,2t).
20		RMN ¹ H (400MHz, CDCl ₃) 8,10 (2H, dd), 7,70 (1H, br), 7,30 (1H, dt), 6,95 (1H, dt), 6,85 (1H, d), 3,85 (3H, s), 1,75 (2H, q), 1,35 (6H, s), 0,85 (3H, t).
21		RMN ¹ H (400MHz, CDCl ₃) 8,05 (1H, dd), 7,85 (1H, br), 7,25 (1H, dt), 6,90 (1H, t), 6,80 (1H, d), 3,80 (3H, s), 3,15 (2H, t), 1,80 (1H, m), 0,85 (6H, m).
22		RMN ¹ H (400MHz, CDCl ₃) 8,10 (1H, dd), 7,60 (1H, br d), 7,35 (1H, dt), 6,95 (1H, t), 6,85 (1H, d), 4,20 (1H, m), 3,85 (3H, s), 1,75 (1H, m), 1,40 (1H, m), 1,30 (1H, m), 1,15 (3H, d), 0,90 (6H, d).
23		RMN ¹ H (400MHz, CDCl ₃) 7,95 (1H, dt), 7,35 (1H, m), 7,15 (1H, t), 7,00 (1H, dd), 6,45 (1H, br), 1,75 (2H, q), 1,35 (6H, s), 0,85 (3H, t).
24		RMN ¹ H (400MHz, CDCl ₃) 7,85 (1H, dt), 7,30 (1H, m), 7,10 (1H, t), 6,95 (1H, dd), 6,90 (1H, br), 3,20 (2H, dt), 1,80 (1H, m), 0,85 (6H, s).
25		RMN ¹ H (400MHz, CDCl ₃) 7,95 (1H, dt), 7,35 (1H, m), 7,15 (1H, t), 7,00 (1H, dd), 6,55 (1H, br), 4,25 (1H, m), 1,65 (1H, m), 1,45 (1H, m), 1,30 (1H, m), 1,20 (3H, d), 0,90 (6H, m).

Les composés de l'invention peuvent s'utiliser dans diverses applications (y compris les préparations agrochimiques), notamment en tant que solvants. De tels solvants peuvent s'utiliser en combinaison avec une grande variété de produits, y compris les herbicides, les fongicides, les acaricides, les nématicides et les insecticides (ainsi que les régulateurs de croissance des plantes).

Les composés de l'invention peuvent s'utiliser pour la préparation de solutions à partir de divers produits, y compris les produits agrochimiques, qui peuvent se préparer sous forme de concentrés d'émulsion ou de dispersion, d'émulsions dans de l'eau ou de l'huile, de préparations en microcapsules, d'aérosols pulvérisables ou de brumisations ; et ceux-ci peuvent en outre se préparer sous forme de produits granulés ou de poudres, par exemples pour une application anhydre, ou sous forme de préparation dispersible dans de l'eau. Les solutions ainsi préparées peuvent aussi s'utiliser directement au sol ou sur les plantes ou dans le cadre d'autres applications non-agrochimiques.

De telles applications incluent par exemple la fabrication de la pâte à papier, l'assainissement des eaux, les applications forestières, le traitement des eaux publiques ; leur utilisation dans les étangs ou les voies d'eau, leur utilisation à proximité des rivières, des lacs, des réservoirs d'eau ou de la mer ; et leur utilisation là où une émission dans l'atmosphère doit être minimisée ou contrôlée, et là où il convient de protéger la qualité de l'atmosphère. Les applications s'étendent, par exemple, aux peintures d'extérieur et d'intérieur, aux revêtements, aux vernis, aux cires ou autres couches protectrices ou aux opacifiants, aux colorants ou aux écrans ; aux teintures, aux pigments, et à leur utilisation pour les encres ; aux produits de nettoyage pour utilisation domestique, dans les jardins ou industrielle ; et aux savons ou détergents pour utilisation industrielle, domestique ou dans l'environnement. Les composés de la présente invention peuvent aussi s'utiliser dans les shampoings, les détergents à usage domestique, et les produits de nettoyage domestique [par exemples pour les produits de nettoyage du four ou des surfaces].

Les composés de la présente invention possèdent de puissantes propriétés dissolvantes pour une grande variété de produits agrochimiques, pharmaceutiques et autres composés de valeur commerciale, et ces propriétés dissolvantes s'étendent en outre à la dissolution des saletés, des graisses ou des cires.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, dans lesquels :

g = grammes

°C = degrés centigrades

Sauf mention contraire, toutes les concentrations sont exprimées sous forme de pourcentage poids.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la grande solubilité de chacun d'un certain nombre d'ingrédients actifs agrochimiques du Composé No. 1 [DEETTM].

Un flacon en verre a été rempli d'environ un huitième avec un ingrédient actif [AI] et ensuite un solvant [dans cet exemple, le composant Numéro 1 du Tableau 1] a été ajouté jusqu'à ce que le flacon soit rempli environ au tiers. L'échantillon obtenu a été mélangé avec un mélangeur WhirlimixerTM et ensuite conservé à 25°C. L'échantillon a été examiné tous les 2 ou 3 jours pour vérifier l'absence de l'ingrédient actif solide, et ensuite de l'ingrédient actif supplémentaire a été ajouté. Lorsqu'il n'y avait plus de liquide restant, un supplément de solvant était ajouté. Cette procédure a été répétée jusqu'à équilibrage pendant 4 semaines suivant l'addition finale, soit de l'ingrédient actif soit du solvant. La couche liquide surnageant a ensuite été analysée par chromatographie gazeuse [sauf pour le 4-hydroxy-3-[2-(2-méthoxyéthoxyméthyl)-6-trifluorométhylpyridine-3-carbonyl]-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one qui a été analysé par chromatographie liquide] afin de déterminer la concentration d'ingrédient actif. Les résultats figurent au Tableau 2 :

Tableau 2

AI	Solubilité dans le Composé No. 1 à 25°C (%pds/pds)
Difénoconazole	35,7
Cyprodinil	61,9
4-Hydroxy-3-[2-(2-méthoxyéthoxyméthyl)-6-trifluorométhylpyridine-3-carbonyl]-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one	24,7
Azoxystrobine	11,3
Cyproconazole	33,4

EXEMPLE 2

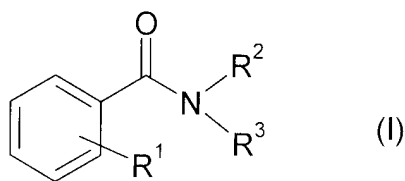
Cet exemple illustre l'efficacité inhabituelle du Composant No. 1 pour la dissolution de pesticides, compte tenu de sa faible solubilité dans de l'eau. Le Tableau 3 présente la solubilité aqueuse et la solubilité de pesticides de plusieurs solvants. On y constate que les solvants solubles dans l'eau, ceux qui possèdent une solubilité aqueuse supérieure à 0,1 % pds/pds, dissolvent mieux les pesticides que les huiles.

Tableau 3

Solvant	Solubilité aqueuse % pds/pds	Solubilité du principe actif à 25°C (%pds/pds)		
		Azoxy- strobine	Cypro- conazole	Cyprodinil
N-Méthyl pyrrolidone	100	41,5	60,6	67,2
DMSO	100	32,1	55,5	69,0
Alcool tétrahydrofuryle	100	11,1	39,8	55,7
Solvesso TM 200 ND/ULN	0,1	5,6	10,4	34,4
n-Butylbenzoate	0,1	4,0	11,9	35,5
Triméthylbenzène	0,1	1,7	5,8	31,3
Composé No. 1	0,1	11,3	33,4	61,9
Méthyle ester d'acide gras (C6-C10) (caprylate de méthyle)	0,040	1,8	10,4	34,2
Menthone	0,030	3,2	19,1	42,3
Exxate TM 700 (acétate d'heptyle)	0,030	1,7	11,4	34,5
Solvesso TM 100 ND/ULN	0,005	1,7	5,8	31,1
Acétate d'isobornyle	0,003	1,6	12,7	32,8
Exxate TM -80 (acétate d'heptyle)	0,001	0,1	0,5	4,0

REVENDICATIONS

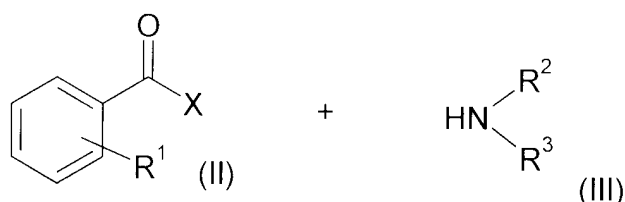
1. Composition comprenant un produit agrochimique et un composé de formule (I)



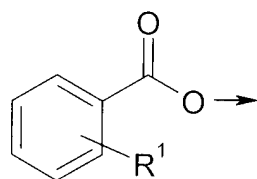
- 5 dans laquelle R¹ est un groupe fluoro, méthoxy ou C₁₋₄ alkyle ; R² et R³ sont chacun indépendamment un groupe C₁₋₆ alkyle éventuellement substitué ou un groupe C₂₋₆ alcényle éventuellement substitué ; ou R² est un hydrogène et R³ est un groupe C₅₋₈ alkyle éventuellement substitué ou un groupe C₄₋₆ alcényle éventuellement substitué ou un groupe benzyle éventuellement substitué ; ou R² et R³ et l'atome d'azote auquel
10 ils se rattachent ensemble forment un anneau à 5, 6 ou 7 membres éventuellement substitués, l'anneau contenant éventuellement au moins un hétéroatome supplémentaire sélectionné parmi O, N et S.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé de la
15 formule (I) possède une solubilité aqueuse à 25°C inférieure à 5% pds/pds.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la solubilité du produit agrochimique du composé de formule (I) à 25°C est supérieure à 5% pds/pds.
- 20 4. Composition selon la revendication 1, 2, ou 3, caractérisée en ce que R¹ est en position *ortho* ou *méto*.
5. Composition selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisée en ce que R¹ est un
25 groupe fluor, méthoxy ou C₁₋₂ alkyle.
6. Composition selon la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisée en ce que R² et R³ ensemble comprennent un à quatre atomes de carbone.
7. Composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel
30 (i) lorsque R¹ est un méthyle en position *méto*, R² n'est pas un éthyle lorsque R³ est

un éthyle; et (ii) lorsque R¹ est un méthyle en position *ortho*, R³ n'est pas un n-pentyle ni un benzyle lorsque R² est un hydrogène ; R³ n'est pas un n-propyle lorsque R² est un n-propyle ; R² n'est pas un méthyle lorsque R³ est un *tert*-butyle ; R³ n'est pas un méthyle lorsque R² est un *tert*-butyle ; et R², R³ et l'atome d'azote auquel ils se rattachent ensemble ne forment pas ensemble un pyrrolidinyle, un morpholinyle, ni un 2.6-diméthylmorpholinyle.

8. Procédé pour la préparation d'un composé de formule (I) selon la définition de la revendication 7, comprenant l'étape consistant à faire réagir un composé de formule (II) avec un composé de formule (III)



où X est du Cl, OY ou



et Y est un groupe partant ; et R¹, R² et R³ sont tels que définis à la revendication 7.

9. Utilisation d'un composé de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 en tant que solvant.
10. Utilisation d'un composé de formule (I) en tant que solvant selon la revendication 9, ladite utilisation étant sous forme d'un concentré émulsifiable ou d'une émulsion.
11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que le concentré ou l'émulsion est une préparation agrochimique.