



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 649 765 A5

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: C 07 D 307/79  
A 01 N 47/24

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑲ Numéro de la demande: 5610/81

⑳ Date de dépôt: 01.09.1981

⑳ Priorité(s): 01.09.1980 JP 55-121411  
02.06.1981 JP 56-85093  
02.06.1981 JP 56-85094

㉔ Brevet délivré le: 14.06.1985

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 14.06.1985

⑦③ Titulaire(s):  
Otsuka Chemical Co., Ltd., Osaka-shi/Osaka (JP)

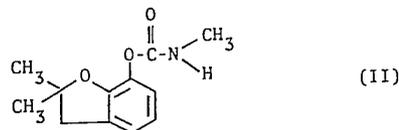
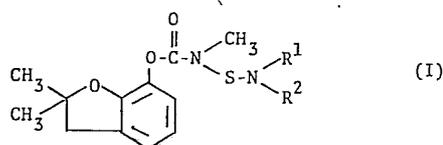
⑦② Inventeur(s):  
Goto, Takeshi, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Tanaka, Akira, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Asai, Nobuyoshi, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Takao, Hisashi, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Soeda, Takashi, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Iida, Sadahiko, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Yasudomi, Norio, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Osaki, Norio, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Murata, Tadateru, Naruto-shi/Tokushima (JP)  
Kawada, Mitsuyasu, Naruto-shi/Tokushima (JP)

⑦④ Mandataire:  
Micheli & Cie, ingénieurs-conseils, Genève

⑤④ **Dérivés de carbamate, compositions insecticides, miticides ou nématocides contenant ces dérivés et procédé pour la préparation de ceux-ci.**

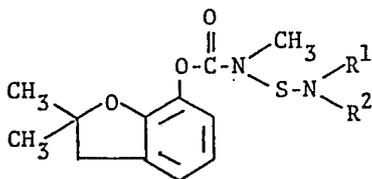
⑤⑦ Les dérivés de carbamate de formule (I) peuvent être incorporés dans des compositions insecticides, miticides ou nématocides; l'action de ces compositions est très efficace et leur toxicité notamment vis-à-vis des animaux à sang chaud est faible.

Les composés (I) peuvent être préparés par réaction d'un composé de formule (II) avec du dichlorure de soufre, puis par réaction du dérivé obtenu avec une amine.



## REVENDICATIONS

1. Dérivé de carbamate représenté par la formule générale (I):



dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun: 1) un groupement -X-COOR<sup>3</sup>, dans lequel X représente un groupe alkylène ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et R<sup>3</sup> représente un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone, ou 2) un groupement -Y-CN, dans lequel Y représente un groupe alkylène ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et R<sup>2</sup> représente également un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone; un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone; un groupe benzyle, pouvant être substitué avec un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone; un groupe phényle, pouvant être substitué avec un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, ou -Z-R<sup>4</sup>, dans lequel Z représente un groupe carbonyle ou un groupe sulfonyle, et R<sup>4</sup> représente un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe benzyle, un groupe alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe phénoxy.

2. Dérivé de carbamate selon la revendication 1, représenté par la formule (I), dans laquelle X représente un groupe alkylène ayant 1 ou 2 atomes de carbone, et R<sup>3</sup> représente un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone pouvant être en chaîne linéaire ou ramifiée, et Y représente un groupe alkylène ayant 1 ou 2 atomes de carbone et R<sup>2</sup> représente un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone.

3. N-[N,N-bis(éthoxycarbonylméthyl)aminosulfényl]-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle selon la revendication 1 ou la revendication 2.

4. N-(N-méthyl-N-éthoxycarbonylméthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle selon la revendication 1 ou la revendication 2.

5. N-(N-isopropyl-N-éthoxycarbonyléthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle selon la revendication 1 ou la revendication 2.

6. N-(N-n-butyl-N-éthoxycarbonyléthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle selon la revendication 1 ou la revendication 2.

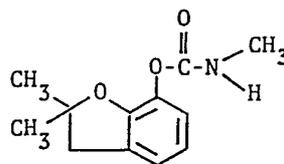
7. N-(N-cyclohexyl-N-éthoxycarbonyléthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle selon la revendication 1 ou la revendication 2.

8. N-(N-n-butyl-N-cyanoéthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle selon la revendication 1 ou la revendication 2.

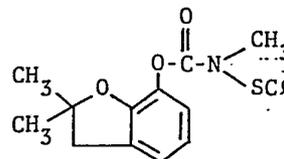
9. Composition insecticide, miticide ou nématocide comprenant une quantité efficace du point de vue insecticide, miticide ou nématocide du dérivé de carbamate de formule (I) selon la revendication 1 comme ingrédient actif.

10. Composition insecticide, miticide ou nématocide selon la revendication 9, comprenant une quantité efficace du point de vue insecticide, miticide ou nématocide du dérivé de carbamate de formule (I) selon la revendication 2 comme ingrédient actif.

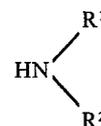
11. Procédé pour la préparation du dérivé de carbamate de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on fait réagir un composé de formule (II):



avec du dichlorure de soufre, pour former le N-(chlorosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle de formule (III):



puis qu'on fait réagir ce composé de formule (III) avec une amine de formule (IV):



dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont comme défini dans la revendication 1.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait qu'on utilise 1 à 2 mol de dichlorure de soufre par mole du composé de formule (II).

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la réaction du composé de formule (II) avec le dichlorure de soufre est effectuée en présence d'un solvant.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le diéthyléther, le dibutyléther, le tétrahydrofuranne et le dioxanne.

15. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la réaction du composé de formule (II) avec le dichlorure de soufre est effectuée en présence d'un composé basique.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que le composé basique est choisi parmi la triéthylamine, la tributylamine, la diméthylaniline, la diéthylaniline, l'éthylmorpholine, la pyridine, l'α,β,γ-picoline et la lutidine.

17. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait qu'on utilise environ 1 à 2 mol de l'amine de formule (IV) par mole du composé de formule (III).

18. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la réaction du composé de formule (III) avec l'amine de formule (IV) est effectuée en présence d'un solvant.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le diéthyléther, le dibutyléther, le tétrahydrofuranne et le dioxanne.

20. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la réaction du composé de formule (III) avec l'amine de formule (IV) est effectuée en présence d'un composé basique.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que le composé basique est choisi parmi la triéthylamine, la tributylamine, la diméthylaniline, la diéthylaniline, l'éthylmorpholine, la pyridine, l'α,β,γ-picoline et la lutidine.

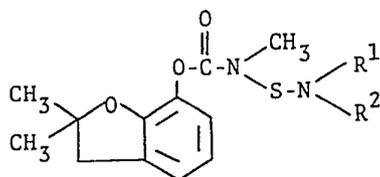
22. Procédé pour la destruction d'insectes, de mites ou de nématodes nuisibles par application à ceux-ci d'un dérivé de carbamate de formule (I) selon la revendication 1.

23. Procédé selon la revendication 22 par application du dérivé de carbamate de formule (I) selon la revendication 2.

La présente invention se rapporte à des dérivés de carbamate, à des compositions insecticides, miticides ou nématocides contenant ces dérivés comme ingrédient actif, ainsi qu'à un procédé pour la préparation de ces dérivés et à une méthode pour la destruction d'insectes, de mites ou de nématodes nuisibles. Dans la description, le terme insecticide signifie également miticide et nématocide, et le terme insecte signifie également mite et nématode, respectivement, sauf indication contraire.

Il est connu que quelques composés carbamate ont une activité insecticide élevée, certains éléments étant actuellement utilisés. Toutefois, plusieurs de ces composés carbamate présentent le désavantage d'être toxiques vis-à-vis des animaux à sang chaud. Parmi ceux-ci, le N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne (ci-après mentionné comme carbofuranne, comme il est généralement appelé) est connu pour avoir une activité insecticide élevée, mais il cause des problèmes dans son usage pratique à cause d'une toxicité élevée vis-à-vis des animaux à sang chaud. En conséquence, s'il est possible de préparer des composés carbamate qui sont comparables au carbofuranne en ce qui concerne l'activité insecticide et ayant une toxicité réduite vis-à-vis des animaux à sang chaud, de tels composés seraient très utiles. A partir de ce point de vue, différents composés carbofurannesulfényle ont été synthétisés, et la relation entre leur activité insecticide et la toxicité vis-à-vis des animaux à sang chaud a été étudiée, les résultats de ces études ayant été publiés. Par exemple, le brevet belge N° 817517 divulgue le N-(N,N-dibutylaminosulfényle)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle et le brevet allemand DT-OS N° 2254359 divulgue le N-(N-méthyl-N-benzènesulfonylamino-sulfényle)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle. Ces composés ne remplissent toutefois pas complètement les exigences en ce qui concerne l'activité insecticide, la toxicité vis-à-vis des animaux à sang chaud et le procédé de fabrication.

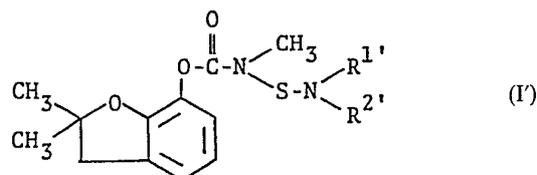
Les présents inventeurs ont effectué des recherches approfondies pour tenter de développer des composés carbamate qui remplissent complètement toutes les exigences précitées et ont trouvé que cet objectif était atteint par les composés représentés par la formule générale (I):



dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun: 1) un groupement -X-COOR<sup>3</sup> dans lequel X représente un groupe alkylène ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et R<sup>3</sup> représente un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone, ou 2) un groupement -Y-CN, dans lequel Y représente un groupe alkylène ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et R<sup>2</sup> représente en outre un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone; un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone; un groupe benzyle, pouvant être substitué avec un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ayant de 1 à 3 atomes de carbone; un groupe phényle, pouvant être substitué avec un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ayant de 1 à 3 atomes de carbone, ou un groupe -Z-R<sup>4</sup>, dans lequel Z représente un groupe carbonyle ou un groupe sulfonyle, et R<sup>4</sup> représente un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone; un groupe phényle, un groupe benzyle, un groupe alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe phénoxy.

Dans la définition ci-dessus de la formule (I), le noyau alkyle dans le groupe alkyle, alkylène et alcoxy peut être en chaîne linéaire ou ramifiée.

Les composés préférés sont représentés par la formule (I'):



dans laquelle R<sup>1'</sup> et R<sup>2'</sup>, identiques ou différents, représentent chacun: 1) un groupement -X'-COOR<sup>3'</sup>, dans lequel X' représente un groupe alkylène ayant 1 ou 2 atomes de carbone et R<sup>3'</sup> représente un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone en chaîne linéaire ou ramifiée, ou 2) un groupement -Y'-CN dans lequel Y' représente un groupe alkylène ayant 1 ou 2 atomes de carbone, et R<sup>2'</sup> représente en outre un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone en chaîne linéaire ou ramifiée, ou un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone.

Les composés de formule (I) sont des composés nouveaux qui n'ont jusqu'à présent jamais été divulgués et qui ont été découverts par les présents inventeurs pour la première fois. Ceux-ci ont trouvé que ces composés nouveaux ont une activité insecticide importante ou un effet destructeur sur les insectes nuisibles de l'agriculture et des forêts ainsi que sur les insectes nuisibles des maisons, et sont comparables en ce qui concerne leur effet au carbofuranne qui présente l'activité insecticide la plus élevée connue jusqu'à présent. Les composés sont efficaces sur une grande variété d'insectes, de mites et de nématodes nuisibles, qui sont préjudiciables aux végétaux, aux arbres, aux autres plantes ainsi qu'aux êtres humains, tels que *Hemiptera*, *Lepidoptera*, *Coleoptera*, *Diptera*, *Tysanoptera*, *Orthoptera*, *Isopoda*, *Acarina*, *Tylenchida*, etc. Comme exemples de ces insectes, mites et nématodes, on peut citer les suivants:

#### *Hemiptera*

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| 1) <i>Deltocephalidae</i> : | <i>Nephotettix cincticeps</i>                             |
| 2) <i>Delphacidae</i> :     | <i>Laodelphax striatellus</i> , <i>Nilaparvata lugens</i> |
| 3) <i>Aphididae</i> :       | <i>Myzus persicae</i> , <i>Aphis grossypii</i>            |
| 4) <i>Pentatomidae</i> :    | <i>Nezara antennata</i> , <i>Nezara viridula</i>          |

#### *Lepidoptera*

- |                         |  |
|-------------------------|--|
| 1) <i>Noctuidae</i> :   | <i>Spodoptera litura</i> , <i>Agrotis fucosa</i> , <i>Laphygma exigua</i>                |
| 2) <i>Tortricidae</i> : | <i>Adoxophyes orana</i>  |
| 3) <i>Pyralidae</i> :   | <i>Chilo suppressalis</i> , <i>Ostrinia furnacalis</i> , <i>Cnaphalocrocis medinalis</i> |
| 4) <i>Plutellidae</i> : | <i>Plutella xylostella</i>   |

#### *Coleoptera*

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| 1) <i>Curculionidae</i> : | <i>Echinocnemus squameus</i> , <i>Lissorhoptrus oryzophilus</i> |
| 2) <i>Scarabaeidae</i> :  | <i>Popillia japonica</i>  |
| 3) <i>Coccinellidae</i> : | <i>Henosepilachna vigintioctopunctata</i>                       |

#### *Diptera*

- |                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| 1) <i>Muscidae</i> :      | <i>Musca domestica</i> |
| 2) <i>Cecidomyiidae</i> : | <i>Aspondylia sp.</i>  |
| 3) <i>Agromyzidae</i> :   | <i>Phytobia cepae</i>  |

#### *Thysanoptera*

- |                    |   |
|--------------------|---|
| <i>Thripidae</i> : | <i>Thrips tabaci</i> , <i>Scirtothrips dorsalis</i> |
|--------------------|---|

#### *Orthoptera*

- |                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| <i>Gryllotalpidae</i> : | <i>Gryllotalpa africana</i> |
|-------------------------|-----------------------------|

#### *Isopoda*

- |                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| <i>Armandillidae</i> : | <i>Armandillidium vulgare</i> |
|------------------------|-------------------------------|

#### *Acarina*

- |                        |  |
|------------------------|--|
| <i>Tetranychidae</i> : | <i>Tetranychus telarius</i> , <i>Tetranychus urticae</i> , <i>Panonychus citri</i> |
|------------------------|--|

#### *Tylenchida*

- |                        |                              |
|------------------------|------------------------------|
| <i>Heteroderidae</i> : | <i>Meloidogyne incognita</i> |
|------------------------|------------------------------|

La toxicité des dérivés de carbamate de formule (I) vis-à-vis des animaux à sang chaud est aussi faible qu'environ  $\frac{1}{5}$  à environ  $\frac{1}{100}$  de la toxicité du carbofuranne. Ces composés (I) présentent une activité insecticide ou un effet destructeur sur les organismes mentionnés précédemment à toute étape de leur croissance, et sont par conséquent utilisables de façon efficace pour la destruction de ceux-ci dans le domaine de l'agriculture, de la sylviculture et de la santé.

Les composés de formule (I) sont très faciles à préparer avec des puretés élevées et de hauts rendements, et présentent des avantages commerciaux importants comme cela sera décrit plus en détail par la suite.

Comme exemples typiques des composés de formule (I), on peut citer ceux décrits dans les exemples 1 à 56 suivants. Parmi ces composés, les composés suivants sont plus particulièrement préférés dans cette invention:

N-[N,N-bis(éthoxycarbonylméthyl)aminosulfényl]-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle,

N-(N-méthyl-N-éthoxycarbonylméthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne,

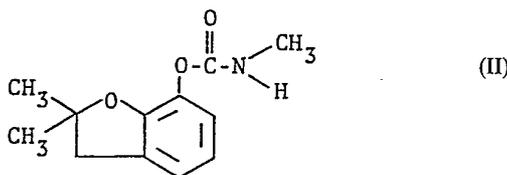
N-(N-isopropyl-N-éthoxycarbonyléthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle,

N-(N-n-butyl-N-éthoxycarbonyléthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle,

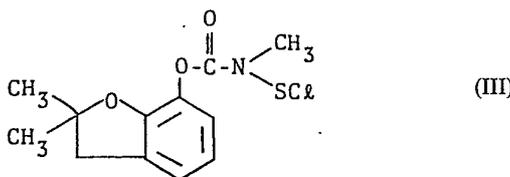
N-(N-cyclohexyl-N-éthoxycarbonyléthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle,

N-(N-n-butyl-N-cyanoéthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle.

Les composés de formule (I) peuvent être préparés, par exemple, par réaction d'un composé de formule (II):



avec du dichlorure de soufre pour former le N-(chlorosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle représenté par la formule (III):



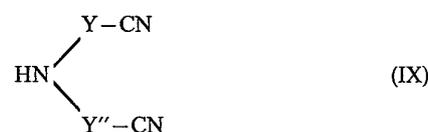
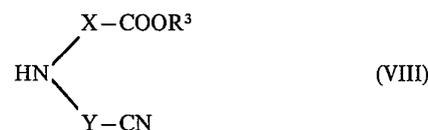
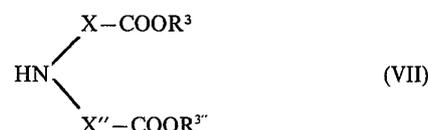
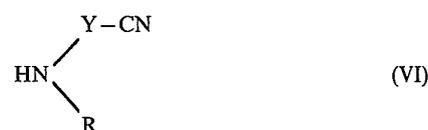
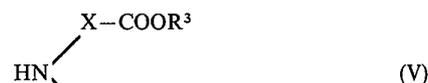
qui est alors mis en réaction avec une amine de formule (IV):



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  sont comme défini précédemment.

La réaction du composé de formule (II) avec le dichlorure de soufre peut être effectuée en présence ou en l'absence d'un solvant. Des exemples de solvants utilisables sont le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et les halogénures d'hydrocarbure similaires, ainsi que le diéthyléther, le dibutyléther, le tétrahydrofuranne, le dioxanne et les éthers similaires. Les proportions du composé de formule (II) et du  $SCl_2$  ne sont pas particulièrement limitées, mais peuvent varier très largement de façon appropriée. Généralement 1 à 2 mol, de préférence environ 1 à 1,2 mol du dernier est utilisé par mole du premier. De préférence, la réaction est effectuée en présence d'un composé basique. Des exemples de tels composés basiques utilisables sont la triéthylamine, la tributylamine, la diméthylaniline, la diéthylaniline, l'éthylmorpholine et les amines

tertiaires similaires, la pyridine, l' $\alpha,\beta,\gamma$ -picoline, la lutidine, etc. Le composé basique peut être utilisé en une quantité suffisante pour capter le chlorure d'hydrogène formé comme sous-produit par la réaction. Généralement 1 à 2 mol du composé basique sont utilisés par mole du composé de formule (II). La réaction, qui a lieu avec refroidissement, à température ambiante ou avec chauffage, est effectuée généralement à  $-70$  à  $+50^\circ C$ , de préférence entre  $-10$  et  $+30^\circ C$ . La durée de réaction est d'environ 2 à environ 7 h, de préférence entre environ 3 et 5 h. Le composé de formule (III) est mis en réaction avec une amine de formule (IV). Des exemples d'amines utilisables de formule (IV) sont des amines secondaires représentées par les formules (V) à (IX):



Dans les formules ci-dessus (V) à (IX), X, Y et  $R^3$  sont tels que définis précédemment; R représente un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone; un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone; un groupe benzyle pouvant être substitué avec un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ayant de 1 à 3 atomes de carbone; un groupe phényle pouvant être substitué avec un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ayant de 1 à 3 atomes de carbone; ou  $Z' - R^{4'}$ , dans lequel  $Z'$  représente un groupe carbonyle ou un groupe sulfonyle, et  $R^{4'}$  représente un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe benzyle, un groupe alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe phénoxy (dans lequel le groupe alkyle et le groupe alcoxy peuvent être en chaîne linéaire ou ramifiée);  $R^{3''}$  a la même signification que  $R^3$ ;  $X''$  a la même signification que X, et  $Y''$  a la même signification que Y.

Des exemples représentatifs de l'amine de formule (V) sont les suivants:

N-méthylglycineméthylester, N-méthylglycinéthylester, N-méthylglycinebutylester, N-éthylglycinéthylester, N-n-propylglycinéthylester, N-isopropylglycinéthylester, N-n-butylglycinéthylester, N-isobutylglycinéthylester, N-sec-butylglycinéthylester, N-n-octylglycinéthylester, N-cyclohexylglycinéthylester, N-benzylglycinéthylester, N-(4-méthylbenzyl)glycinéthylester, N-(4-chlorobenzyl)glycinéthylester, N-phényllycinéthylester, N-(3-méthylphényl)glycinéthylester, N-(4-méthoxyphényl)glycinéthylester, N-méthylaminopropionate d'éthyle, N-n-propylaminopropionate d'éthyle, N-isopropylaminopropionate de méthyle, N-isopropylaminopropionate d'éthyle, N-isopropylaminopropionate de butyle, N-isopropylaminopropionate de 2-éthylhexyle, N-n-butylaminopropionate de méthyle, N-n-butyl-

aminopropionate d'éthyle, N-isobutylaminopropionate d'éthyle, N-sec.-butylaminopropionate d'éthyle, N-t-butylaminopropionate d'éthyle, N-n-amylaminopropionate d'éthyle, N-isoamylaminopropionate d'éthyle, N-n-hexylaminopropionate d'éthyle, N-cyclohexylaminopropionate d'éthyle, N-acétylglycinéthylester, N-chloroacétylaminoéthylester, N-propionylglycinéthylester, N-benzoylglycinéthylester, N-(4-chlorobenzoyl)glycinéthylester, N-tosylglycinéthylester, etc.

Des exemples représentatifs de l'amine de formule (VI) sont les suivants:

N-méthylaminoacétonitrile, N-éthylaminoacétonitrile, N-n-propylaminoacétonitrile, N-isopropylaminoacétonitrile, N-n-butylaminoacétonitrile, N-isobutylaminoacétonitrile, N-benzylaminoacétonitrile, N-phénylaminoacétonitrile, N-(4-méthylphényl)aminoacétonitrile, N-méthylaminopropionitrile, N-n-propylaminopropionitrile, N-isopropylaminopropionitrile, N-n-butylaminopropionitrile, N-isobutylaminopropionitrile, N-sec.-butylaminopropionitrile, N-octylaminopropionitrile, N-cyclohexylaminopropionitrile, etc.

Des exemples représentatifs de l'amine de formule (VII) sont les suivants:

Iminodiacétate de méthyle, iminodiacétate d'éthyle, iminodiacétate d'isopropyle, iminodiacétate de cyclohexyle, iminodipropionate de méthyle, iminodipropionate d'éthyle, N-méthoxycarbonylglycinéthylester, N-éthoxycarbonylglycinéthylester, N-phénoxy-carbonylglycinéthylester, N-éthoxycarbonylméthylaminopropionate d'éthyle, 4-(éthoxycarbonylméthylamino)butyrate d'éthyle, 2-(éthoxycarbonylméthylamino)butyrate d'éthyle, N-éthoxycarbonylamino-propionate d'éthyle, etc.

Des exemples représentatifs de l'amine de formule (VIII) sont les suivants:

N-cyanométhylcarbamate de méthyle, N-cyanométhylcarbamate d'éthyle, N-cyanoéthylcarbamate d'éthyle, N-cyanométhylglycinéthylester, N-cyanoéthylglycinéthylester, N-cyanométhylaminopropionate d'éthyle, N-cyanoéthylaminopropionate d'éthyle, etc.

Des exemples représentatifs de l'amine de formule (IX) sont les suivants:

Iminodiacétonitrile, iminodipropionitrile, iminodibutyronitrile, etc.

La réaction du composé de formule (III) avec l'amine de formule (IV) peut être effectuée en présence ou en l'absence d'un solvant. N'importe lequel des solvants utiles pour la réaction du composé de formule (II) avec le dichlorure de soufre est utilisable pour cette réaction. Les proportions du composé de formule (III) et de l'amine ne sont pas particulièrement limitées, mais sont variables dans une large mesure de façon appropriée. Généralement environ 1 à environ 2 mol, de préférence de 1 à 1,2 mol du dernier est utilisée par mole du premier. Il est préférable d'effectuer cette réaction également en présence d'un composé basique, qui peut être l'un de ceux déjà mentionnés. Le composé basique peut être utilisé en une quantité telle qu'il soit suffisant pour fixer le chlorure d'hydrogène formé par la réaction comme sous-produit. Généralement 1 à 2 mol, de préférence 1 à 1,5 mol, du composé basique est utilisé par mole du composé de formule (III). La réaction, qui a lieu avec refroidissement, à température ambiante ou avec chauffage, est effectuée généralement entre  $-20$  et  $+50^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $0$  et  $30^{\circ}\text{C}$ . La durée de réaction est généralement comprise entre environ 10 et environ 15 h.

Les composés de formule (I) selon l'invention tels qu'obtenus comme précité peuvent être facilement isolés et purifiés par une technique habituelle de séparation, telle que l'extraction par solvant, la recrystallisation ou la chromatographie.

Les composés de formule (I) selon l'invention peuvent être mis sous la forme d'émulsions, de poudres mouillables, de suspensions, de suspensions concentrées, de granules, de particules fines, de pilules, de poussières, de compositions de revêtement, de spray moussant, d'aérosols, de compositions en microcapsules, de produits à imprégner dans des matériaux naturels ou synthétiques, de pro-

duits à vaporiser, de préparations concentrées à appliquer en petites quantités, etc.

Différents tensio-actifs sont utilisables pour la préparation de telles émulsions, dispersions, suspensions et mousses. Des exemples de tensio-actifs non ioniques utilisables sont les alkyléthers de polyoxyéthylène, les alkylesters de polyéthylène, les alkylesters de polyoxyéthylènesorbitan, les alkylestersorbitans, etc.

Des exemples de tensio-actifs anioniques utilisables sont les benzènesulfonates d'alkyle, les sulfosuccinates d'alkyle, les sulfates de polyoxyéthylènealkyléther, les sulfonates d'alkyl-naphtalène, les ligninesulfonates, les sulfates d'alkyle, etc.

Des solvants, agents de dilutions et supports pour les composés de formule (I) comprennent différents solvants organiques, propulsifs d'aérosols, produits minéraux naturels, végétaux, composés synthétiques, etc. Des exemples de solvants organiques préférés sont le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le chlorobenzène, l'alkyl-naphtalène, le dichlorométhane, le chloroéthylène, le cyclohexane, la cyclohexanone, l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, les alcools, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, des fractions d'huiles minérales, etc. Des exemples de propulsifs aérosols utilisables sont le propane, le butane, les halogénures d'hydrocarbure, l'azote, le dioxyde de carbone, etc. Des exemples de produits minéraux naturels utilisables sont le kaolin, le talc, la bentonite, les terres d'infusoires, l'argile, la montmorillonite, la craie, la calcite, la pumice, la dolomite, etc. Des exemples de produits végétaux utilisables sont les coques de noix de coco, les tiges de tabac, la sciure, etc. Des exemples de composés synthétiques utilisables sont l'alumine, les silicanes, les polymères de sucres, etc. Sont également utilisables les adhésifs tels que la carboxyméthylcellulose, la gomme arabique, l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle, etc. Les préparations peuvent être colorées avec des colorants organiques ou inorganiques.

Les composés de formule (I) selon l'invention sont formulés en diverses préparations, telles que celles données en exemple précédemment, de telle sorte que ces préparations contiennent, comme ingrédient actif, une quantité efficace du point de vue insecticide, miticide, ou nématocide du composé (par exemple environ 0,1 à environ 95% en poids; de préférence entre environ 0,5 et environ 90% en poids). Selon l'application souhaitée, de telles préparations sont utilisées telles quelles, ou sous forme diluée avec un support ou de l'eau.

La présente invention sera maintenant décrite en détail en référence aux exemples suivants:

#### Exemple 1:

Préparation du N-[N,N-bis(cyanométhyl)aminosulfényl]-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

Une quantité de 11 g (0,05 mol) de N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 70 ml de chlorure de méthylène, 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution en refroidissant, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte à la solution à  $0^{\circ}\text{C}$ . Le mélange a été agité à la même température pendant 2 h, puis une solution de 4,8 g (0,05 mol) d'imino-diacétonitrile dans 40 ml de tétrahydrofuranne a été ajoutée goutte à goutte au mélange à la même température, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés ensuite goutte à goutte au mélange. Le mélange obtenu a été agité à  $0^{\circ}\text{C}$  pendant 4 h, puis laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Avec l'addition de 100 ml de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel a été lavé avec 100 ml d'eau trois fois. La couche de chlorure de méthylène a été séchée, puis concentrée sous vide pour donner un produit huileux, qui était presque entièrement du produit désiré bien que contenant de faibles quantités des produits de départ. Rendement: 13,8 g (79,8%).

En vue de l'identification du produit, une portion de celui-ci a été purifiée par chromatographie sur colonne de Silicagel, en utilisant un mélange de benzène/acétate d'éthyle (4:1) comme solvant, de façon à obtenir des cristaux ayant un point de fusion de  $94$  à  $95^{\circ}\text{C}$ .

NMR dans le chloroforme- $d_1$  :

$\delta$  1,48 ppm (s, 6H)                       $\delta$  3,02 ppm (s, 2H)

$\delta$  3,50 ppm (s, 3H)                       $\delta$  4,32 ppm (s, 4H)

$\delta$  6,6-7,2 ppm (m, 3H)

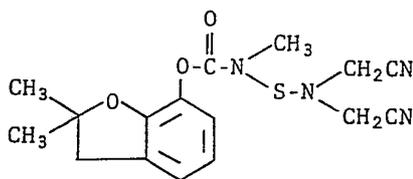
Analyse pour  $C_{16}H_{18}N_4O_3S$  :

Calculé: C 55,48 H 5,24 N 16,17%

Trouvé: C 55,36 H 5,31 N 16,05%

(Poids moléculaire 346.418)

Ainsi, il a été confirmé que le produit obtenu avait la formule suivante:



Exemple 2:

Préparation du *N*-[*N,N*-bis(éthoxycarbonylméthyl)aminosulfényl]-*N*-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

Une quantité de 11 g (0,05 mol) de *N*-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 50 ml de chloroforme, puis 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution en refroidissant, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte à la solution à 0°C. Le mélange a été agité à la même température pendant 2 h, puis une solution de 9,5 g (0,05 mol) d'iminodiacétate d'éthyle dans 20 ml de chloroforme a été ajoutée goutte à goutte au mélange à la même température, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ensuite ajoutés goutte à goutte au mélange. Celui-ci a été agité à 0°C pendant 2 h, puis laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Avec l'addition de 100 ml de chloroforme, le mélange réactionnel a été lavé avec 100 ml d'eau trois fois. La phase chloroformique a été séchée, puis concentrée sous vide pour donner un produit huileux, qui était presque entièrement composé du produit désiré bien que contenant de faibles quantités des produits de départ. Rendement: 15,9 g (72,3%).

En vue de l'identification du produit, une portion de celui-ci a été purifiée par chromatographie sur colonne de Silicagel en utilisant un mélange benzène/acétate d'éthyle (4:1) comme solvant, de manière à obtenir un produit huileux.

NMR dans le chloroforme- $d_1$  :

$\delta$  1,24 ppm (t, 6H)                       $\delta$  1,48 ppm (s, 6H)

$\delta$  3,02 ppm (s, 2H)                       $\delta$  3,42 ppm (s, 3H)

$\delta$  4,20 ppm (q, 4H)                       $\delta$  4,28 ppm (s, 4H)

$\delta$  6,6-7,2 ppm (m, 3H)

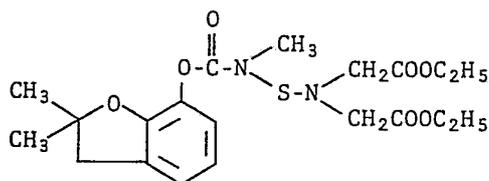
Analyse pour  $C_{20}H_{28}N_2O_7S$  :

Calculé: C 54,53 H 6,41 N 6,36%

Trouvé: C 54,68 H 6,46 N 6,38%

(Poids moléculaire 440.526)

Il a été ainsi confirmé que le produit obtenu avait la formule suivante:



Exemples 3 à 5:

Les composés représentés dans le tableau 1 ont été préparés de la même manière que celle décrite dans les exemples 1 et 2. Les propriétés physiques et les données NMR (dans le chloroforme- $d_1$ ) de ces composés sont également mentionnées dans ce tableau 1.

(Tableau en tête de la page suivante)

Exemple 6:

Préparation du *N*-[*N,N*-bis(éthoxycarbonyléthyl)aminosulfényl]-*N*-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

Une quantité de 11 g (0,05 mol) de *N*-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 70 ml de chlorure de méthylène, puis 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution avec refroidissement, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ensuite ajoutés goutte à goutte à la solution entre -10 et -5°C. Le mélange a été agité à 0°C pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 2 h. Après refroidissement jusqu'à -10 à -5°C, 10,9 g (0,05 mol) d'iminodipropionate de diéthyle ont été ajoutés goutte à goutte au mélange, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte au mélange. Celui-ci a été agité à 0°C pendant 2 h, et laissé ensuite au repos pendant une nuit à température ambiante. Après addition de 100 ml de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel a été lavé avec 100 ml d'eau trois fois. La phase chlorure de méthylène a été séchée puis concentrée sous vide pour donner un produit huileux, qui était presque entièrement composé du produit souhaité, bien que contenant de petites quantités d'impuretés. Rendement: 16,9 g (72,2%).

En vue de l'identification du produit, une portion de celui-ci a été purifiée par chromatographie sur colonne de Silicagel, en utilisant un mélange benzène/acétate d'éthyle (5:1) comme solvant, de manière à obtenir un produit huileux. NMR dans le chloroforme- $d_1$  :

$\delta$  1,21 ppm (t, 6H)                       $\delta$  1,44 ppm (s, 6H)

$\delta$  2,67 ppm (t, 4H)                       $\delta$  2,97 ppm (s, 2H)

$\delta$  3,37 ppm (s, 3H)                       $\delta$  3,42 ppm (t, 4H)

$\delta$  4,04 ppm (q, 4H)                       $\delta$  6,5-7,2 ppm (m, 3H)

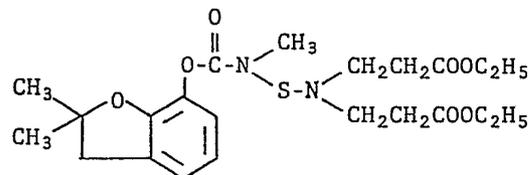
Analyse pour  $C_{22}H_{32}N_2O_7S$  :

Calculé: C 56,39 H 6,88 N 5,98%

Trouvé: C 56,26 H 6,91 N 5,52%

(Poids moléculaire 468.58)

Il a ainsi été confirmé que le produit obtenu avait la formule suivante:



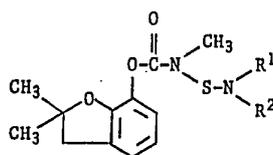
Exemple 7:

Préparation du *N*-[*N,N*-bis(cyanoéthyl)aminosulfényl]-*N*-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

Une quantité de 11 g (0,05 mol) de *N*-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 50 ml de chloroforme, puis 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution en refroidissant et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ensuite ajoutés goutte à goutte à la solution entre -10 et -5°C. Le mélange a été agité à 0°C pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 1 h. Après refroidissement entre -10 et -5°C, 6,2 g (0,05 mol) d'iminodipropionitrile ont été ajoutés goutte à goutte au mélange, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte au mélange. Celui-ci a été agité à 0°C pendant 2 h, et ensuite laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Après addition de 100 ml de chloroforme, le mélange réactionnel a été lavé avec 100 ml d'eau trois fois. La phase chloroformique a été séchée, puis concentrée sous vide pour donner un produit huileux, qui était presque entièrement composé du produit désiré bien que contenant de petites quantités d'impuretés. Rendement: 12,2 g (65,2%).

En vue de l'identification du produit, une portion de celui-ci a été purifiée par chromatographie sur colonne de Silicagel en utilisant un mélange benzène/acétate d'éthyle (4:1) comme solvant, de façon à obtenir un produit huileux.

Tableau 1



| Ex. N° | Amine | R <sup>1</sup>                                      | R <sup>2</sup>                                      | H-NMR<br>(Valeur δppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )   | Analyse élémentaire<br>Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)                             |       |       |
|--------|-------|---|---|---|---|-------|-------|
|        |       |   |   |   | C (%)   | H (%) | N (%) |
| 3      |       | -CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>                 | -CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>                 | δ1,47 (s, 6H)<br>δ3,02 (s, 2H)<br>δ3,41 (s, 3H)<br>δ3,73 (s, 6H)<br>δ4,30 (s, 4H)<br>δ6,7-7,2 (m, 3H)                         | C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>52,11 5,91 6,63<br>(52,42) (5,87) (6,79) |       |       |
| 4      |       | -CH <sub>2</sub> COO-                               | -CH <sub>2</sub> COO-                               | δ1,23 (d, 6H)<br>δ1,46 (s, 6H)<br>δ3,03 (s, 2H)<br>δ3,42 (s, 3H)<br>δ4,26 (s, 4H)<br>δ4,5-5,3 (m, 1H)<br>δ6,6-7,2 (m, 3H)     | C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>56,35 6,91 5,86<br>(56,40) (6,89) (5,98) |       |       |
| 5      |       | -CH <sub>2</sub> COO-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | -CH <sub>2</sub> COO-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | δ1,0-2,2 (m, 20H)<br>δ1,48 (s, 6H)<br>δ3,02 (s, 2H)<br>δ3,43 (s, 3H)<br>δ4,28 (s, 4H)<br>δ4,5-5,1 (m, 2H)<br>δ6,7-7,2 (m, 3H) | C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>61,32 7,39 4,95<br>(61,29) (7,35) (5,11) |       |       |

40

NMR dans le chloroforme-d<sub>1</sub> :

δ 1,43 ppm (s, 6H)                      δ 2,73 ppm (t, 4H)  
 δ 2,97 ppm (s, 2H)                      δ 3,37 ppm (s, 3H)  
 δ 3,43 ppm (t, 4H)                      δ 6,5-7,2 ppm (m, 3H)

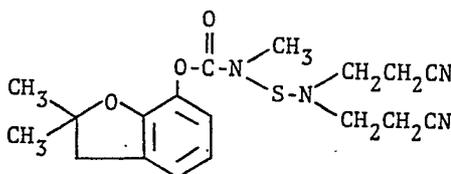
Analyse pour C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S :

Calculé: C 57,73 H 5,92 N 14,96%

Trouvé: C 57,91 H 5,79 N 15,04%

(Poids moléculaire 374,47)

Il a ainsi été confirmé que le produit obtenu avait la forme suivante:



Exemples 8 à 11 :

Les composés montrés dans le tableau 2 ont été préparés de la même manière que celle décrite dans les exemples 6 et 7. Les propriétés physiques et les données NMR (dans le chloroforme-d<sub>1</sub>) de ces composés sont également mentionnées dans le tableau 2.

(Tableau en tête de la page suivante)

Exemple 12 :

Préparation du N-(N-butyl-N-éthoxycarbonylamino-sulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

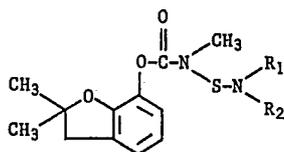
Une quantité de 11 g (0,05 mol) de N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 70 ml de chlorure de méthylène, puis 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution en refroidissant, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ensuite ajoutés goutte à goutte à la solution entre -10 et -5°C. Le mélange a été agité à 0°C pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 2 h. Après refroidissement entre -10 et -5°C, 8,0 g (0,05 mol) de N-butylglycineéthylester ont été ajoutés goutte à goutte au mélange et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été également ajoutés goutte à goutte à ce mélange. Le mélange obtenu a été agité à 0°C pendant 2 h, puis laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Après addition de 100 ml de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel a été lavé trois fois avec 100 ml d'eau. La phase chlorure de méthylène a été séchée et concentrée sous vide afin de donner un produit huileux qui était presque entièrement composé du produit désiré bien que contenant de petites quantités d'impuretés. Rendement: 15,7 g (76,6%).

En vue de l'identification du produit, une portion de celui-ci a été purifiée par chromatographie sur colonne de Silicagel, en utilisant un mélange benzène/acétate d'éthyle (4:1) comme solvant, de manière à obtenir un produit huileux.

NMR dans le chloroforme-d<sub>1</sub> :

δ 0,6-1,9 ppm (m, 7H)                      δ 1,22 ppm (t, 3H)  
 δ 1,44 ppm (s, 6H)                      δ 3,03 ppm (s, 2H)

Tableau 2



| Ex. N° | Amine | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                                    | H-NMR<br>(Valeur δppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )  | Analyse élémentaire   |       |       |
|--------|-------|---|---|--|---|-------|-------|
|        |       |   |   |  | Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)  |       |       |
|        |       |   |   |  | C (%)   | H (%) | N (%) |
| 8      |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN   | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | δ1,26 (t, 3H)<br>δ1,47 (s, 6H)<br>δ2,6-3,1 (m, 2H)<br>δ3,02 (s, 2H)<br>δ3,40 (s, 3H)<br>δ3,3-3,8 (m, 2H)<br>δ4,18 (s, 2H)<br>δ4,20 (q, 2H)<br>δ6,6-7,2 (m, 3H)               | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S<br>55,89 6,31 10,64<br>(56,01) (6,19) (10,31) |       |       |
| 9      |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | δ1,23 (t, 6H)<br>δ1,45 (s, 6H)<br>δ2,70 (t, 2H)<br>δ3,00 (s, 2H)<br>δ3,39 (s, 2H)<br>δ3,40 (t, 2H)<br>δ4,09 (q, 2H)<br>δ4,14 (s, 2H)<br>δ4,55 (q, 2H)<br>δ6,5-7,2 (m, 3H)    | C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>55,94 6,79 6,05<br>(55,50) (6,65) (6,16)   |       |       |
| 10     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | δ1,22 (t, 6H)<br>δ1,45 (s, 6H)<br>δ1,7-2,6 (m, 4H)<br>δ3,00 (s, 2H)<br>δ3,35 (t, 2H)<br>δ3,42 (s, 3H)<br>δ4,13 (q, 2H)<br>δ4,15 (s, 2H)<br>δ4,17 (q, 2H)<br>δ6,5-7,2 (m, 3H) | C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>55,94 6,93 6,25<br>(56,40) (6,89) (5,98)   |       |       |
| 11     |       |   | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | δ0,99 (t, 3H)<br>δ1,20 (t, 3H)<br>δ1,23 (t, 3H)<br>δ1,43 (s, 6H)<br>δ1,5-2,5 (m, 2H)<br>δ3,02 (s, 2H)<br>δ3,38 (s, 3H)<br>δ3,5-4,5 (m, 7H)<br>δ6,5-7,2 (m, 3H)               | C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>56,53 6,78 5,81<br>(56,40) (6,89) (5,98)   |       |       |

δ 3,30 ppm (t, 2H)

δ 4,14 ppm (s, 2H)

δ 6,5-7,2 ppm (m, 3H)

Analyse pour C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S:

Calculé: C 58,52 H 7,37 N 6,83%

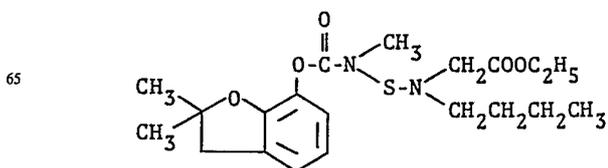
Trouvé: C 58,39 H 7,41 N 6,75%

(Poids moléculaire 410,54)

δ 3,42 ppm (s, 3H)

δ 4,13 ppm (q, 2H)

Il a ainsi été confirmé que le produit obtenu avait la formule suivante:



## Exemple 13:

Préparation du *N*-(*N*-phényl-*N*-éthoxycarbonylméthylaminosulfényl)-*N*-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

Une quantité de 11 g (0,05 mol) de *N*-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 70 ml de chlorure de méthylène, puis 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution en refroidissant, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont ensuite été ajoutés goutte à goutte à la solution entre  $-10$  et  $-5^{\circ}\text{C}$ . Le mélange a été agité à  $0^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 2 h. Après refroidissement jusqu'à  $-10$  à  $-5^{\circ}\text{C}$ , 9 g (0,05 mol) de *N*-phénylglycinéthylester ont alors été ajoutés goutte à goutte au mélange, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte au mélange. Celui-ci a été agité à  $0^{\circ}\text{C}$  pendant 2 h, puis laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Après addition de 100 ml de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel a été lavé trois fois avec 100 ml d'eau. La phase chlorure de méthylène a été séchée, puis concentrée sous vide afin de donner un produit huileux. Un mélange benzène/hexane (1:1) a été ajouté au produit huileux, de manière à obtenir la précipitation de cristaux. Ceux-ci ont été filtrés, et la liqueur mère a été concentrée pour donner un produit huileux qui a été ensuite refroidi pour obtenir des cristaux. Les cristaux ainsi obtenus ont été recristallisés dans le diéthyléther pour obtenir 13,4 g (rendement: 62,3%) de cristaux blancs ayant un point de fusion de  $92$  à  $93^{\circ}\text{C}$ .

NMR dans le chloroforme- $d_1$ :

$\delta$  1,15 ppm (t, 3H)                       $\delta$  1,46 ppm (s, 6H)  
 $\delta$  3,00 ppm (s, 2H)                       $\delta$  3,32 ppm (s, 3H)  
 $\delta$  4,12 ppm (q, 2H)                       $\delta$  4,76 ppm (s, 2H)  
 $\delta$  6,5-7,5 ppm (m, 8H)

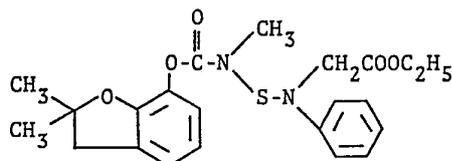
Analyse pour  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ :

Calculé: C 61,38 H 6,09 N 6,51%

Trouvé: C 61,11 H 6,15 N 6,49%

(Poids moléculaire 430,53)

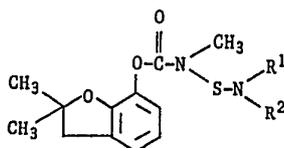
Il a ainsi été confirmé que le produit obtenu avait la formule suivante:



## Exemples 14 à 32:

Les composés présentés dans le tableau 3 ont été préparés de la même manière que celle décrite dans les exemples 12 et 13. Les propriétés physiques et les données NMR (dans le chloroforme- $d_1$ ) de ces composés sont également mentionnées dans le tableau 3.

Tableau 3



| Ex. N° | Amine | R <sup>1</sup>                        | R <sup>2</sup>              | H-NMR<br>(Valeur $\delta$ ppm<br>dans $\text{CDCl}_3$ )  | Analyse élémentaire  |
|--------|-------|---------------------------------------|-----------------------------|--|--|
|        |       |                                       |                             |  | Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)   |
|        |       |                                       |                             |  | C (%) H (%) N (%)  |
| 14     |       | $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | $-\text{CH}_3$              | $\delta$ 1,24 (t, 3H)<br>$\delta$ 1,47 (s, 6H)<br>$\delta$ 3,02 (s, 2H)<br>$\delta$ 3,17 (s, 3H)<br>$\delta$ 3,48 (s, 3H)<br>$\delta$ 4,10 (s, 2H)<br>$\delta$ 4,17 (q, 2H)<br>$\delta$ 6,6-7,2 (m, 3H)                                | $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$<br><br>55,61 6,45 7,83<br>(55,43) (6,56) (7,61) |
| 15     |       | $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $\delta$ 1,16 (d, 6H)<br>$\delta$ 1,18 (t, 3H)<br>$\delta$ 1,43 (s, 6H)<br>$\delta$ 2,94 (s, 2H)<br>$\delta$ 3,29 (s, 3H)<br>$\delta$ 3,1-3,7 (m, 1H)<br>$\delta$ 4,00 (q, 2H)<br>$\delta$ 4,02 (s, 2H)<br>$\delta$ 6,5-7,0 (m, 3H)    | $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$<br><br>57,34 7,15 7,17<br>(57,56) (7,12) (7,07) |
| 16     |       | $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ | $-\text{sec-C}_4\text{H}_9$ | $\delta$ 0,8-1,8 (m, 8H)<br>$\delta$ 1,22 (t, 3H)<br>$\delta$ 1,45 (s, 6H)<br>$\delta$ 2,97 (s, 2H)<br>$\delta$ 2,9-3,3 (m, 1H)<br>$\delta$ 3,30 (s, 3H)<br>$\delta$ 4,03 (s, 2H)<br>$\delta$ 4,08 (q, 2H)<br>$\delta$ 6,7-7,1 (m, 3H) | $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$<br><br>58,55 7,25 6,91<br>(58,52) (7,37) (6,83) |

Tableau 3 (suite)

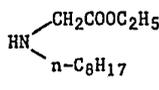
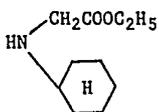
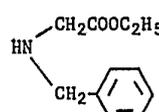
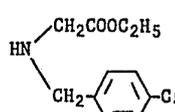
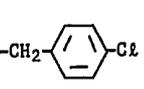
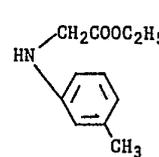
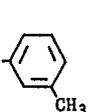
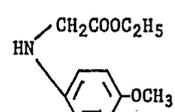
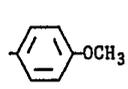
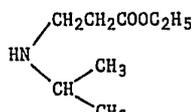
| Ex. N° | Amine   | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>   | H-NMR<br>(Valeur δppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )   | Analyse élémentaire<br>Formule empirique                          |                  |                |                |
|--------|---|---|--|---|---|------------------|----------------|----------------|
|        |   |   |  |   | Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)                               |                  |                |                |
|        |   |   |  |   | C (%)   | H (%)            | N (%)          |                |
| 17     |    | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | -n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>  | δ0,7-1,8 (m, 18H)<br>δ1,45 (s, 6H)<br>δ2,97 (s, 2H)<br>δ3,1-3,5 (m, 2H)<br>δ3,36 (s, 3H)<br>δ4,01 (s, 2H)<br>δ4,07 (q, 2H)<br>δ6,6-7,2 (m, 3H)              | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S   | 61,53<br>(61,78) | 8,11<br>(8,21) | 6,24<br>(6,00) |
| 18     |    | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 |                       | δ0,7-2,4 (m, 14H)<br>δ1,43 (s, 6H)<br>δ2,93 (s, 2H)<br>δ3,32 (s, 3H)<br>δ4,06 (q, 2H)<br>δ4,08 (s, 2H)<br>δ6,6-7,2 (m, 3H)                                  | C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S   | 60,95<br>(60,53) | 7,42<br>(7,39) | 6,51<br>(6,42) |
| 19     |   | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | -CH <sub>2</sub> -   | δ1,22 (t, 3H)<br>δ1,40 (s, 6H)<br>δ2,97 (s, 2H)<br>δ3,24 (s, 3H)<br>δ3,82 (s, 2H)<br>δ4,11 (q, 2H)<br>δ4,15 (s, 2H)<br>δ6,5-7,6 (m, 8H)                     | C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S   | 62,04<br>(62,15) | 6,39<br>(6,35) | 6,63<br>(6,30) |
| 20     |  | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | -CH <sub>2</sub> -  | δ1,25 (t, 3H)<br>δ1,42 (s, 6H)<br>δ3,04 (s, 2H)<br>δ3,42 (s, 3H)<br>δ3,92 (s, 2H)<br>δ4,21 (q, 2H)<br>δ4,23 (s, 2H)<br>δ6,7-7,2 (m, 3H)<br>δ7,2-7,5 (m, 4H) | C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ClS | 58,01<br>(57,67) | 5,54<br>(5,68) | 5,69<br>(5,85) |
| 21     |  | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 |                     | δ1,17 (t, 3H)<br>δ1,48 (s, 6H)<br>δ2,35 (s, 3H)<br>δ3,05 (s, 2H)<br>δ3,40 (s, 3H)<br>δ4,18 (q, 2H)<br>δ4,80 (s, 2H)<br>δ6,7-7,5 (m, 7H)                     | C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S   | 61,84<br>(62,15) | 6,42<br>(6,35) | 6,19<br>(6,30) |
| 22     |  | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 |                     | δ1,15 (t, 3H)<br>δ1,48 (s, 6H)<br>δ3,02 (s, 2H)<br>δ3,31 (s, 3H)<br>δ3,76 (s, 3H)<br>δ4,17 (q, 2H)<br>δ3,70 (s, 2H)<br>δ6,7-7,4 (m, 7H)                     | C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S   | 60,31<br>(59,99) | 6,22<br>(6,13) | 6,11<br>(6,08) |
| 23     |  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -CH-                | δ1,21 (t, 3H)<br>δ1,23 (d, 6H)<br>δ1,47 (s, 6H)<br>δ2,78 (t, 2H)<br>δ3,04 (s, 2H)<br>δ3,40 (s, 3H)<br>δ3,2-3,8 (m, 3H)<br>δ4,12 (q, 2H)<br>δ6,6-7,2 (m, 3H) | C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S   | 58,43<br>(58,52) | 7,29<br>(7,37) | 6,65<br>(6,83) |

Tableau 3 (suite)

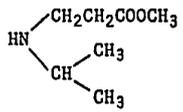
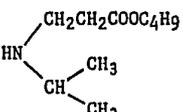
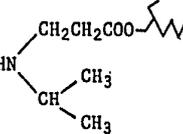
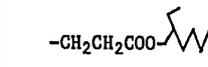
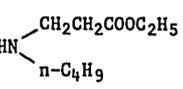
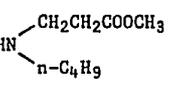
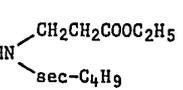
| Ex. N° | Amine   | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | H-NMR<br>(Valeur δppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )  | Analyse élémentaire<br>Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)                             |       |       |
|--------|---|---|---|--|---|-------|-------|
|        |   |   |   |  | C (%)   | H (%) | N (%) |
| 24     |    | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>   |    | δ1,18 (d, 6H)<br>δ1,43 (s, 6H)<br>δ2,68 (t, 2H)<br>δ2,99 (s, 2H)<br>δ3,0-3,5 (m, 3H)<br>δ3,31 (s, 3H)<br>δ3,51 (s, 3H)<br>δ6,5-7,1 (m, 3H)                         | C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>58,01 7,32 7,11<br>(57,56) (7,12) (7,07) |       |       |
| 25     |    | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   |    | δ0,6-1,8 (m, 7H)<br>δ1,17 (d, 6H)<br>δ1,42 (s, 6H)<br>δ2,65 (t, 2H)<br>δ2,94 (s, 2H)<br>δ3,31 (s, 3H)<br>δ3,0-3,6 (m, 3H)<br>δ3,7-4,1 (m, 2H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H)  | C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>60,48 7,69 6,13<br>(60,25) (7,82) (6,39) |       |       |
| 26     |  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-  |  | δ0,6-1,8 (m, 15H)<br>δ1,16 (d, 6H)<br>δ1,42 (s, 6H)<br>δ2,68 (t, 2H)<br>δ2,98 (s, 2H)<br>δ3,0-3,6 (m, 3H)<br>δ3,33 (s, 3H)<br>δ3,6-4,1 (m, 2H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H) | C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>63,45 8,62 5,49<br>(63,13) (8,56) (5,66) |       |       |
| 27     |  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | -n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | δ0,7-1,8 (m, 10H)<br>δ1,41 (s, 6H)<br>δ2,4-2,8 (m, 2H)<br>δ2,95 (s, 2H)<br>δ3,33 (s, 3H)<br>δ3,1-3,4 (m, 4H)<br>δ3,97 (q, 2H)<br>δ6,6-7,2 (m, 3H)                  | C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>59,01 7,38 6,79<br>(59,42) (7,60) (6,60) |       |       |
| 28     |  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>   | -n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | δ0,6-2,0 (m, 7H)<br>δ1,45 (s, 6H)<br>δ2,66 (t, 2H)<br>δ2,97 (s, 2H)<br>δ2,9-3,7 (m, 4H)<br>δ3,35 (s, 3H)<br>δ3,54 (s, 3H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H)                      | C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>58,79 7,14 6,66<br>(58,52) (7,37) (6,83) |       |       |
| 29     |  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | -sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | δ0,6-1,8 (m, 11H)<br>δ1,42 (s, 6H)<br>δ2,66 (t, 2H)<br>δ2,96 (s, 2H)<br>δ3,0-3,7 (m, 3H)<br>δ3,31 (s, 3H)<br>δ3,95 (q, 2H)<br>δ6,6-7,0 (m, 3H)                     | C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>59,62 7,71 6,53<br>(59,42) (7,60) (6,60) |       |       |

Tableau 3 (suite)

| Ex. N° | Amine | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                     | H-NMR<br>(Valeur δppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )   | Analyse élémentaire<br>Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)                             |       |       |
|--------|-------|---|------------------------------------|---|---|-------|-------|
|        |       |   |                                    |   | C (%)   | H (%) | N (%) |
| 30     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | δ0,84 (d, 6H)<br>δ1,18 (t, 3H)<br>δ1,42 (s, 6H)<br>δ1,6-2,2 (m, 1H)<br>δ2,70 (t, 2H)<br>δ2,97 (s, 2H)<br>δ3,1-3,6 (m, 4H)<br>δ3,37 (s, 3H)<br>δ4,04 (q, 2H)<br>δ6,5-7,1 (m, 3H) | C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>59,71 7,54 6,63<br>(59,42) (7,60) (6,60) |       |       |
| 31     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | δ0,7-2,0 (m, 14H)<br>δ1,46 (s, 6H)<br>δ2,63 (t, 2H)<br>δ2,98 (s, 2H)<br>δ2,9-3,6 (m, 4H)<br>δ3,35 (s, 3H)<br>δ3,97 (q, 2H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H)                                  | C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>60,85 8,11 6,32<br>(61,04) (8,02) (6,19) |       |       |
| 32     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                                    | δ0,9-2,0 (m, 10H)<br>δ1,17 (t, 3H)<br>δ1,43 (s, 6H)<br>δ2,64 (t, 2H)<br>δ2,94 (s, 2H)<br>δ3,0-3,6 (m, 3H)<br>δ2,97 (s, 3H)<br>δ3,95 (q, 2H)<br>δ6,5-7,1 (m, 3H)                 | C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>61,59 7,49 6,09<br>(61,31) (7,61) (6,22) |       |       |

## Exemple 33:

Préparation du N-(N-butyl-N-cyanométhylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

Une quantité de 11 g (0,05 mol) de N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 70 ml de chlorure de méthylène, puis 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution avec refroidissement, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte à la solution entre -10 et -5°C. Le mélange a été agité à 0°C pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 2 h. Après refroidissement, entre -10 et -5°C, 5,6 g (0,05 mol) de N-butylaminoacétonitrile ont été ajoutés goutte à goutte au mélange, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte au mélange. Celui-ci a été agité à 0°C pendant 2 h, puis laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Après addition de 100 ml de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel a été lavé avec 100 ml d'eau trois fois. La phase chlorure de méthylène a été séchée, puis concentrée sous vide pour donner un produit huileux, qui était presque entièrement composé du produit désiré bien que contenant de petites quantités d'impuretés. Rendement: 13,0 g (71,4%).

En vue de l'identification du produit, une portion de celui-ci a été purifiée par chromatographie sur colonne de Silicagel en utilisant un mélange benzène/acétate d'éthyle (5:1) comme solvant, de manière à obtenir un produit huileux.

NMR dans le chloroforme-d<sub>1</sub>:

|                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| δ 0,7-2,0 ppm (m, 7H) | δ 1,42 ppm (s, 6H)    |
| δ 2,92 ppm (s, 2H)    | δ 2,9-3,5 ppm (m, 2H) |
| δ 3,33 ppm (s, 3H)    | δ 4,01 ppm (s, 2H)    |
| δ 6,5-7,1 ppm (m, 2H) |                       |

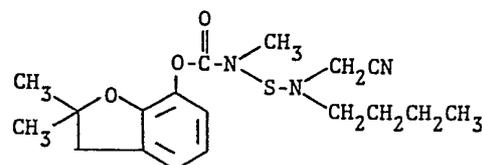
Analyse pour C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S:

Calculé: C 59,48 H 6,93 N 11,56%

Trouvé: C 59,19 H 7,02 N 11,69%

(Poids moléculaire 363,488)

Il a ainsi été confirmé que le produit obtenu avait la formule suivante:



## Exemples 34 à 42:

Les composés présentés dans le tableau 4 ont été préparés de la même manière que celle décrite dans l'exemple 33. Les propriétés physiques et les données NMR (dans le chloroforme-d<sub>1</sub>) de ces composés sont également présentées dans le tableau 4.

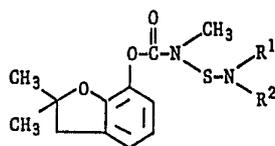
(Tableau en pages suivantes)

## Exemple 43:

Préparation du N-(N-propionyl-N-éthoxycarbonylméthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

Une quantité de 11 g (0,05 mol) de N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 70 ml de chlorure de méthylène, puis 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution avec refroidissement, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ensuite ajoutés goutte à goutte à

Tableau 4



| Ex. N° | Amine | R <sup>1</sup>                      | R <sup>2</sup>                     | H-NMR<br>(Valeur δppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )   | Analyse élémentaire   |       |       |
|--------|-------|-------------------------------------|------------------------------------|---|---|-------|-------|
|        |       |                                     |                                    |   | Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)  |       |       |
|        |       |                                     |                                    |   | C (%)   | H (%) | N (%) |
| 34     |       | -CH <sub>2</sub> CN                 |                                    | δ1,28 (d, 6H)<br>δ1,42 (s, 6H)<br>δ3,00 (s, 2H)<br>δ3,43 (s, 3H)<br>δ4,34 (s, 2H)<br>δ3,3-4,1 (m, 1H)<br>δ6,5-7,2 (m, 3H)                     | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>58,23 6,59 12,21<br>(58,44) (6,64) (12,03) |       |       |
| 35     |       | -CH <sub>2</sub> CN                 |                                    | δ1,44 (s, 6H)<br>δ2,98 (s, 2H)<br>δ3,41 (s, 3H)<br>δ4,76 (s, 2H)<br>δ6,5-7,7 (m, 8H)  | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>62,11 5,48 11,02<br>(62,65) (5,52) (10,96) |       |       |
| 36     |       | -CH <sub>2</sub> CN                 |                                    | δ1,47 (s, 6H)<br>δ2,33 (s, 3H)<br>δ3,00 (s, 2H)<br>δ3,39 (s, 3H)<br>δ4,80 (s, 2H)<br>δ6,5-7,5 (m, 7H)   | C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>63,51 5,79 10,31<br>(63,46) (5,83) (10,58) |       |       |
| 37     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN | -CH <sub>3</sub>                   | δ1,46 (s, 6H)<br>δ2,5-2,9 (m, 2H)<br>δ3,00 (s, 2H)<br>δ3,17 (s, 3H)<br>δ3,0-3,5 (m, 2H)<br>δ3,46 (s, 3H)<br>δ6,5-7,1 (m, 3H)                  | C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>57,59 6,17 12,74<br>(57,30) (6,31) (12,53) |       |       |
| 38     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN |                                    | δ1,21 (d, 6H)<br>δ1,43 (s, 6H)<br>δ2,72 (t, 2H)<br>δ3,00 (s, 2H)<br>δ3,0-3,8 (m, 3H)<br>δ3,32 (s, 3H)<br>δ6,6-7,2 (m, 3H)                     | C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>59,32 6,87 11,64<br>(59,49) (6,93) (11,56) |       |       |
| 39     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN | -n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | δ0,7-2,0 (m, 7H)<br>δ1,44 (s, 6H)<br>δ2,5-2,9 (m, 2H)<br>δ2,98 (s, 2H)<br>δ2,9-3,5 (m, 4H)<br>δ3,37 (s, 3H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H)               | C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>60,64 7,41 11,25<br>(60,46) (7,21) (11,13) |       |       |
| 40     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN | -iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | δ0,90 (d, 6H)<br>δ1,43 (s, 6H)<br>δ1,7-2,2 (m, 1H)<br>δ2,69 (t, 2H)<br>δ2,96 (s, 2H)<br>δ3,0-3,5 (m, 4H)<br>δ3,33 (s, 3H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H) | C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S<br>60,25 7,39 11,01<br>(60,46) (7,21) (11,13) |       |       |

Tableau 4 (suite)

| Ex. N° | Amine | R <sup>1</sup>                      | R <sup>2</sup>                    | H-NMR<br>(Valeur δppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )  | Analyse élémentaire<br>Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée) |                  |                |                  |
|--------|-------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---|------------------|----------------|------------------|
|        |       |                                     |                                   |  | C (%)   | H (%)            | N (%)          |                  |
| 41     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN | -n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | δ0,7-2,0 (m, 15H)<br>δ1,47 (s, 6H)<br>δ2,6-2,9 (m, 2H)<br>δ3,01 (s, 2H)<br>δ3,0-3,5 (m, 4H)<br>δ3,40 (s, 3H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H)                     | C <sub>23</sub> H <sub>35</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S                 | 63,59<br>(63,72) | 8,31<br>(8,14) | 9,54<br>(9,69)   |
| 42     |       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN |                                   | δ0,7-2,0 (m, 10H)<br>δ1,46 (s, 6H)<br>δ2,5-2,9 (m, 2H)<br>δ2,98 (s, 2H)<br>δ3,0-3,5 (m, 2H)<br>δ3,32 (s, 3H)<br>δ3,9-4,3 (m, 1H)<br>δ6,5-7,1 (m, 3H) | C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S                 | 62,33<br>(62,51) | 7,42<br>(7,25) | 10,85<br>(10,42) |

la solution entre  $-10$  et  $-5^{\circ}\text{C}$ . Le mélange a été agité à  $0^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 2 h. Après refroidissement jusqu'à  $-10$  à  $-5^{\circ}\text{C}$ , une solution de 8 g (0,05 mol) de N-propionylglycineéthylester dans 10 ml de tétrahydrofurane a été ajoutée goutte à goutte au mélange, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés goutte à goutte à ce mélange. Celui-ci a été agité à  $0^{\circ}\text{C}$  pendant 2 h, puis laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Après addition de 100 ml de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel a été lavé avec 100 ml d'eau trois fois. La phase chlorure de méthylène a été séchée, puis concentrée sous vide pour donner un produit huileux, qui était presque entièrement composé du produit désiré, bien que contenant de petites quantités des matériaux de départ et d'impuretés. Rendement: 14,3 g (69,8%).

En vue de l'identification du produit, une portion de celui-ci a été purifiée par chromatographie sur colonne de Silicagel, en utilisant un mélange benzène/acétate d'éthyle (9:1) comme solvant, de manière à obtenir des cristaux ayant un point de fusion de  $108$  à  $109^{\circ}\text{C}$ .

NMR dans le chloroforme- $d_1$ :

|                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| δ 1,14 ppm (t, 3H)    | δ 1,23 ppm (t, 3H)    |
| δ 1,49 ppm (s, 6H)    | δ 2,7-3,3 ppm (m, 2H) |
| δ 3,02 ppm (s, 2H)    | δ 3,48 ppm (s, 3H)    |
| δ 4,15 ppm (q, 2H)    | δ 4,50 ppm (s, 2H)    |
| δ 6,6-7,1 ppm (m, 3H) |                       |

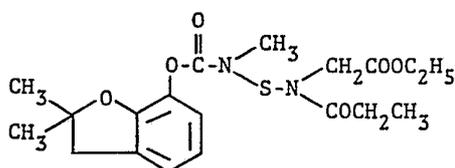
Analyse pour C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S:

Calculé: C 55,59 H 6,38 N 6,82%

Trouvé: C 55,35 H 6,41 N 6,77%

(Poids moléculaire 410,499)

Il a ainsi été confirmé que le produit obtenu avait la formule suivante:



Exemple 44:

30 Préparation de N-(N-éthoxycarbonyl-N-éthoxycarbonylméthylamino-sulfényl)-N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle

Une quantité de 11 g (0,05 mol) de N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne-7-yle a été dissoute dans 70 ml de chlorure de méthylène, puis 5,2 g (0,05 mol) de dichlorure de soufre ont été ajoutés à la solution avec refroidissement, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ajoutés ensuite goutte à goutte à la solution entre  $-10$  et  $-5^{\circ}\text{C}$ . Le mélange a été agité à  $0^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 2 h. Après refroidissement jusqu'à  $-10$  à  $-5^{\circ}\text{C}$ , 8,8 g (0,05 mol) de N-éthoxycarbonylglycineéthylester ont été ajoutés goutte à goutte au mélange, et 5 g (0,05 mol) de triéthylamine ont été ensuite ajoutés goutte à goutte à ce mélange. Celui-ci a été agité à  $0^{\circ}\text{C}$  pendant 2 h, puis laissé au repos pendant une nuit à température ambiante. Après addition de 100 ml de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel a été lavé avec 100 ml d'eau trois fois. La phase chlorure de méthylène a été séchée, puis concentrée sous vide pour donner un produit huileux, qui était presque entièrement composé du produit désiré bien que contenant de petites quantités des matériaux de départ et d'impuretés. Rendement: 18,2 g (84,7%).

En vue de l'identification du produit, une portion de celui-ci a été purifiée par chromatographie sur colonne de Silicagel, en utilisant un mélange benzène/acétate d'éthyle (4:1) comme solvant, de manière à obtenir un produit huileux.

NMR dans le chloroforme- $d_1$ :

|                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| δ 1,17 ppm (t, 6H) | δ 1,44 ppm (s, 6H)    |
| δ 2,94 ppm (s, 2H) | δ 3,41 ppm (s, 3H)    |
| δ 4,05 ppm (q, 2H) | δ 4,15 ppm (q, 2H)    |
| δ 4,41 ppm (s, 2H) | δ 6,5-7,0 ppm (m, 3H) |

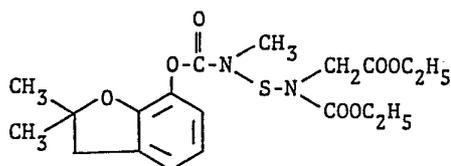
Analyse pour C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S:

Calculé: C 53,51 H 6,14 N 6,57%

Trouvé: C 53,82 H 6,19 N 6,44%

(Poids moléculaire 426,499)

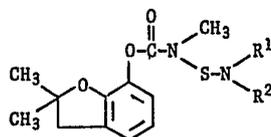
Il a ainsi été confirmé que le produit obtenu avait la formule suivante:



Exemples 45 à 52:

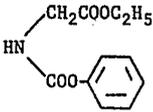
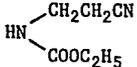
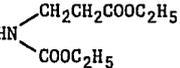
Les composés présentés dans le tableau 5 ont été préparés de la même manière que celle décrite dans les exemples 43 et 44. Les propriétés physiques et les données NMR (dans le chloroforme- $d_1$ ) de ces composés sont également mentionnés dans le tableau 5.

Tableau 5



| Ex. N° | Amine | R <sup>1</sup>                                    | R <sup>2</sup>   | H-NMR<br>(Valeur $\delta$ ppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )  | Analyse élémentaire  |
|--------|-------|---|--|--|--|
|        |       |   |  |  | Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)   |
|        |       |   |  |  | C (%) H (%) N (%)  |
| 45     |       | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -COCH <sub>2</sub> Cl  | $\delta$ 1,21 (t, 3H)<br>$\delta$ 1,46 (s, 6H)<br>$\delta$ 2,98 (s, 2H)<br>$\delta$ 3,40 (s, 3H)<br>$\delta$ 4,05 (q, 2H)<br>$\delta$ 4,36 (s, 2H)<br>$\delta$ 4,67 (s, 2H)<br>$\delta$ 5,6-7,0 (m, 3H)    | C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ClS<br>49,98 5,17 6,43<br>(50,17) (5,38) (6,50)            |
| 46     |       | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                | $\delta$ 1,18 (t, 3H)<br>$\delta$ 1,41 (s, 6H)<br>$\delta$ 2,87 (s, 3H)<br>$\delta$ 2,91 (s, 2H)<br>$\delta$ 4,06 (q, 2H)<br>$\delta$ 4,60 (s, 2H)<br>$\delta$ 6,5-7,0 (m, 3H)<br>$\delta$ 7,1-7,7 (m, 5H) | C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S<br>60,54 5,61 6,02<br>(60,25) (5,72) (6,11)              |
| 47     |       | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl                            | $\delta$ 1,21 (t, 3H)<br>$\delta$ 1,46 (s, 6H)<br>$\delta$ 2,93 (s, 3H)<br>$\delta$ 2,95 (s, 2H)<br>$\delta$ 4,07 (q, 2H)<br>$\delta$ 4,56 (s, 2H)<br>$\delta$ 6,5-7,0 (m, 3H)<br>$\delta$ 7,1-7,6 (m, 4H) | C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ClS<br>56,53 5,37 5,49<br>(56,04) (5,11) (5,68)            |
| 48     |       | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> | $\delta$ 1,18 (t, 3H)<br>$\delta$ 1,46 (s, 6H)<br>$\delta$ 2,37 (s, 3H)<br>$\delta$ 2,96 (s, 2H)<br>$\delta$ 3,48 (s, 3H)<br>$\delta$ 4,02 (q, 2H)<br>$\delta$ 4,58 (s, 2H)<br>$\delta$ 6,5-7,9 (m, 7H)    | C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub><br>54,04 5,57 5,24<br>(54,31) (5,55) (5,51) |
| 49     |       | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -COOCH <sub>3</sub>  | $\delta$ 1,19 (t, 3H)<br>$\delta$ 1,46 (s, 6H)<br>$\delta$ 2,97 (s, 2H)<br>$\delta$ 3,43 (s, 3H)<br>$\delta$ 3,74 (s, 3H)<br>$\delta$ 4,07 (q, 2H)<br>$\delta$ 4,42 (s, 2H)<br>$\delta$ 6,5-7,1 (m, 3H)    | C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>52,15 5,64 6,66<br>(52,42) (5,87) (6,79)              |

Tableau 5 (suite)

| Ex. N° | Amine  | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | H-NMR<br>(Valeur δppm<br>dans CDCl <sub>3</sub> )  | Analyse élémentaire<br>Formule empirique<br>Valeur trouvée<br>(Valeur calculée)                               |       |       |
|--------|--|---|---|--|---|-------|-------|
|        |  |   |   |  | C (%)   | H (%) | N (%) |
| 50     |   | -CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | -COO-  | δ1,19 (t, 3H)<br>δ1,44 (s, 6H)<br>δ2,95 (s, 2H)<br>δ3,50 (s, 3H)<br>δ4,05 (q, 2H)<br>δ4,52 (s, 2H)<br>δ6,5-7,4 (m, 8H)                     | C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>57,97 5,61 5,78<br>(58,22) (5,52) (5,90)   |       |       |
| 51     |   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN                               | -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | δ1,30 (t, 3H)<br>δ1,46 (s, 6H)<br>δ2,63 (t, 2H)<br>δ2,97 (s, 2H)<br>δ3,40 (s, 3H)<br>δ3,95 (t, 2H)<br>δ4,16 (q, 2H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H)    | C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S<br>55,16 5,93 10,31<br>(54,95) (5,89) (10,68) |       |       |
| 52     |  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | δ1,17 (t, 3H)<br>δ1,32 (t, 3H)<br>δ1,46 (s, 6H)<br>δ2,57 (t, 2H)<br>δ2,98 (s, 2H)<br>δ3,40 (s, 3H)<br>δ3,7-4,4 (m, 6H)<br>δ6,5-7,0 (m, 3H) | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>54,33 6,29 6,51<br>(54,54) (6,41) (6,36)   |       |       |

Des exemples de préparation selon l'invention sont maintenant donnés ci-dessous. Ces compositions sont applicables à tous les composés de formule (I) selon l'invention, une composition appropriée étant utilisable pour une application particulière. Les compositions qui ne sont présentées qu'à titre illustratif, et les proportions du composé actif, du solvant organique, du tensio-actif et du support sont variables selon les applications. Dans quelques cas, la nature du solvant organique, du tensio-actif, du support, etc., peut également être modifiée. Les pourcentages sont tous donnés en poids.

*Exemple de préparation 1 :*

60% Emulsion:

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| Composé de l'exemple 25       | 60,0% |
| Polyoxyéthylénonylphényléther | 10,0% |
| Xylène                        | 30,0% |

*Exemple de préparation 2 :*

50% Emulsion:

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| Composé de l'exemple 12               | 50,0% |
| Monooléate de polyoxyéthylènesorbitan | 6,5%  |
| Monooléate de sorbitan                | 3,5%  |
| Xylène                                | 30,0% |
| Cyclohexanone                         | 10,0% |

*Exemple de préparation 3 :*

20% Emulsion:

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Composé de l'exemple 22  | 20,0% |
| Polyoxyéthylénalkyléther | 5,0%  |
| Xylène                   | 45,0% |
| Ether de pétrole         | 30,0% |

Dans chacun des exemples de préparation 1 à 3, les ingrédients ont été mélangés de façon uniforme et dissous de façon à obtenir l'émulsion désirée.

*Exemple de préparation 4 :*

90% Poudre mouillable:

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Composé de l'exemple 1     | 90,0% |
| Ligninesulfonate de sodium | 3,0%  |
| Argile                     | 7,0%  |

*Exemple de préparation 5 :*

50% Poudre mouillable:

|   |       |
|---|-------|
| Composé de l'exemple 21                                       | 50,0% |
| Sulfate d'alkyle  | 30,0% |
| Condensat d'acide naphthalènesulfonique<br>et de formaldéhyde | 10,0% |
| Phosphate d'alkyle  | 5,5%  |
| Kaolin  | 3,5%  |
| Talc  | 1,0%  |

*Exemple de préparation 6 :*

30% Poudre mouillable:

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Composé de l'exemple 30    | 30,0% |
| Alkylbenzènesulfonate      | 3,0%  |
| Ligninesulfonate de sodium | 2,0%  |
| Carbone blanc              | 15,0% |
| Argile                     | 50,0% |

Dans chacun des exemples de préparation 4 à 6, des ingrédients ont été mélangés uniformément avec agitation en utilisant un mélangeur du type Shinagawa. Le mélange a été ensuite finement pulvérisé en utilisant un broyeur à échantillon ou un broyeur à billes afin d'obtenir la poudre mouillable désirée.

*Exemple de préparation 7 :*

5% Poudre:

|                         |      |
|-------------------------|------|
| Composé de l'exemple 46 | 5,0% |
|-------------------------|------|

|                    |       |
|--------------------|-------|
| Terre d'infusoires | 10,0% |
| Talc               | 85,0% |

Tableau 6

*Exemple de préparation 8:*

2% Poudre:

|   |       |
|---|-------|
| Poudre mouillable de l'exemple de préparation 5 | 4,0%  |
| Argile  | 95,8% |
| Phosphate d'isopropyle                          | 0,2%  |

*Exemple de préparation 9:*

0,5% Poudre:

|   |        |
|---|--------|
| Poudre mouillable de l'exemple de préparation 6 | 1,7%   |
| Argile  | 100,3% |

Dans chacun des exemples de préparation 7 à 9, les ingrédients ont été mélangés uniformément avec agitation en utilisant un mélangeur du type Shinagawa afin d'obtenir la poudre désirée.

*Exemple de préparation 10:*

20% Granule:

|   |       |
|---|-------|
| Poudre mouillable de l'exemple de préparation 5 | 40,0% |
| Dolomite  | 60,0% |

Ces ingrédients ont été mélangés uniformément, puis une solution aqueuse à 2% de carboxyméthylcellulose a été ajoutée au mélange en une quantité de 15 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange, et le mélange obtenu a été pétri de façon complète. Le mélange a ensuite été mis sous forme de granules en utilisant un granulater et finement coupé, puis séché. Ainsi, le granule désiré a été obtenu.

*Exemple de préparation 11:*

10% Granule:

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Composé de l'exemple 40           | 10,0% |
| Dodécylbenzènesulfonate de sodium | 0,5%  |
| Ligninesulfonate de sodium        | 2,0%  |
| Terre d'infusoires                | 27,5% |
| Bentonite                         | 60,0% |

Ces ingrédients ont été mélangés uniformément, et de l'eau a été ajoutée au mélange. Le mélange obtenu a été pétri de façon complète, puis mis sous forme de granules en utilisant un granulater. Le produit ainsi granulé a été finement coupé, et séché afin d'obtenir le granule désiré.

*Exemple de préparation 12:*

3% Granule:

|                        |       |
|------------------------|-------|
| Composé de l'exemple 8 | 3,0%  |
| Alcool polyvinylique   | 3,0%  |
| Argile                 | 94,0% |

La même technique que dans l'exemple de préparation 11 a été répétée afin d'obtenir le granule désiré.

Des exemples de test sont donnés ci-après.

*Exemple de test 1:*

10 larves de troisième stade (instar) du ver coupant ou chenille (cutworm) du tabac (*Spodoptera litura*) ont été placées sur un chou (un jeune plant d'un mois) planté dans un pot, et une émulsion à 50% du composé à tester a été diluée jusqu'à une concentration spécifique et appliquée aux feuilles de la plante pour mouiller complètement celle-ci. Le composé test de chaque concentration spécifique a été testé sur deux pots. 3 d plus tard, les larves ont été observées en ce qui concerne leur mortalité, les résultats obtenus étant réunis dans le tableau 6, qui présente également les résultats obtenus en ce qui concerne des groupes de contrôle et des groupes non traités pour comparaison.

| Composé test<br>(exemple N°) | Mortalité (%)                                |      |     |
|------------------------------|--|------|-----|
|                              | Concentration<br>d'ingrédient actif<br>(ppm) |      |     |
|                              | 2000   | 1000 | 500 |
| 1                            | 100  | 80   | 65  |
| 2                            | 100  | 70   | 60  |
| 3                            | 100  | 80   | 65  |
| 4                            | 100  | 70   | 60  |
| 5                            | 100  | 80   | 65  |
| 6                            | 100  | 75   | 60  |
| 7                            | 100  | 75   | 60  |
| 8                            | 100  | 80   | 75  |
| 9                            | 100  | 90   | 80  |
| 10                           | 100  | 85   | 75  |
| 11                           | 100  | 80   | 70  |
| 12                           | 100  | 90   | 75  |
| 13                           | 100  | 90   | 75  |
| 14                           | 100  | 90   | 75  |
| 15                           | 100  | 90   | 75  |
| 16                           | 100  | 85   | 65  |
| 17                           | 100  | 80   | 60  |
| 18                           | 100  | 90   | 75  |
| 19                           | 100  | 85   | 65  |
| 20                           | 100  | 85   | 65  |
| 21                           | 100  | 90   | 75  |
| 22                           | 100  | 85   | 65  |
| 23                           | 100  | 85   | 70  |
| 24                           | 100  | 85   | 75  |
| 25                           | 100  | 90   | 75  |
| 26                           | 100  | 80   | 60  |
| 27                           | 100  | 90   | 75  |
| 28                           | 100  | 90   | 75  |
| 29                           | 100  | 80   | 60  |
| 30                           | 100  | 85   | 65  |
| 31                           | 100  | 80   | 60  |
| 32                           | 100  | 80   | 65  |
| 33                           | 100  | 90   | 75  |
| 34                           | 100  | 90   | 75  |
| 35                           | 100  | 80   | 65  |
| 36                           | 100  | 80   | 65  |
| 37                           | 100  | 85   | 70  |
| 38                           | 100  | 90   | 75  |
| 39                           | 100  | 90   | 75  |
| 40                           | 100  | 85   | 75  |
| 41                           | 100  | 80   | 65  |
| 42                           | 100  | 85   | 70  |
| 43                           | 100  | 85   | 70  |
| 44                           | 100  | 90   | 75  |
| 45                           | 100  | 90   | 75  |
| 46                           | 100  | 85   | 70  |
| 47                           | 100  | 80   | 65  |
| 48                           | 100  | 80   | 65  |
| 49                           | 100  | 90   | 75  |
| 50                           | 100  | 80   | 65  |
| 51                           | 100  | 85   | 70  |
| 52                           | 100  | 85   | 70  |
| Contrôle*                    | 80   | 60   | 35  |
| Non traité                   | —  | 0    | —   |

\* Carbamate de 1-naphtyl-N-méthyle utilisé comme contrôle.

## Exemple de test 2:

Une émulsion de concentration spécifiée a été préparée à partir d'une poudre mouillable 50% du composé à tester et appliquée aux feuilles de paddy ou riz non décortiqué (jeune plant d'un mois) planté dans un pot afin de mouiller complètement celle-ci. Après que l'émulsion a été séchée, le pot a été recouvert avec une cage en filet, dans laquelle dix adultes femelles de green rice leafhopper (*Nephotettix cincticeps*) ont été introduits. Le composé de chaque composition spécifiée a été testé sur deux pots. 3 d plus tard, les insectes ont été observés en ce qui concerne leur mortalité, les résultats obtenus étant réunis dans le tableau 7, qui présente également les résultats obtenus en ce qui concerne des groupes de contrôle et des groupes non traités pour comparaison.

Tableau 7

| Composé test<br>(exemple N°) | Mortalité (%)                                |     |     |
|------------------------------|--|-----|-----|
|                              | Concentration<br>d'ingrédient actif<br>(ppm) |     |     |
|                              | 800  | 400 | 200 |
| 1                            | 100  | 85  | 50  |
| 2                            | 100  | 85  | 45  |
| 3                            | 100  | 85  | 45  |
| 4                            | 100  | 70  | 40  |
| 5                            | 100  | 80  | 45  |
| 6                            | 95   | 75  | 55  |
| 7                            | 90   | 70  | 50  |
| 8                            | 95   | 85  | 60  |
| 9                            | 100  | 90  | 60  |
| 10                           | 100  | 90  | 60  |
| 11                           | 95   | 80  | 55  |
| 12                           | 100  | 90  | 65  |
| 13                           | 100  | 90  | 65  |
| 14                           | 100  | 90  | 65  |
| 15                           | 100  | 90  | 65  |
| 16                           | 100  | 90  | 65  |
| 17                           | 95   | 75  | 55  |
| 18                           | 100  | 90  | 65  |
| 19                           | 100  | 80  | 60  |
| 20                           | 100  | 80  | 60  |
| 21                           | 100  | 90  | 65  |
| 22                           | 100  | 80  | 60  |
| 23                           | 100  | 85  | 55  |
| 24                           | 100  | 90  | 60  |
| 25                           | 100  | 90  | 65  |
| 26                           | 100  | 75  | 55  |
| 27                           | 100  | 90  | 65  |
| 28                           | 100  | 90  | 65  |
| 29                           | 100  | 75  | 45  |
| 30                           | 100  | 80  | 60  |
| 31                           | 100  | 75  | 55  |
| 32                           | 100  | 75  | 55  |
| 33                           | 100  | 90  | 70  |
| 34                           | 100  | 90  | 65  |
| 35                           | 95   | 75  | 60  |
| 36                           | 95   | 75  | 60  |
| 37                           | 100  | 85  | 65  |
| 38                           | 100  | 90  | 70  |
| 39                           | 100  | 90  | 70  |
| 40                           | 100  | 85  | 70  |
| 41                           | 95   | 75  | 60  |
| 42                           | 100  | 85  | 65  |
| 43                           | 100  | 85  | 60  |
| 44                           | 100  | 90  | 70  |
| 45                           | 100  | 90  | 65  |

Tableau 7 (suite)

| Composé test<br>(exemple N°) | Mortalité (%)                                |     |     |
|------------------------------|--|-----|-----|
|                              | Concentration<br>d'ingrédient actif<br>(ppm) |     |     |
|                              | 800  | 400 | 200 |
| 46                           | 100  | 90  | 65  |
| 47                           | 95   | 75  | 60  |
| 48                           | 95   | 75  | 60  |
| 49                           | 100  | 90  | 70  |
| 50                           | 95   | 75  | 60  |
| 51                           | 100  | 85  | 65  |
| 52                           | 100  | 85  | 65  |
|                              | 75   | 50  | 25  |
| Contrôle*                    | 0  | 0   | 0   |
| Non traité                   | —  | 0   | —   |

\* Carbamate de 2-isopropoxyphényl-N-méthyle a été utilisé comme contrôle.

## Exemple de test 3:

Des granules contenant 10% du composé à tester ont été mélangés, en une quantité spécifiée, avec un sol contaminé avec des larves de southern root-knot nématode (*Meloidogyne incognita*) et des plants de tomates ont été immédiatement transplantés dans ce sol. Un mois plus tard, les racines des plantes ont été observées en ce qui concerne la formation de nodules. Deux surfaces de test, de  $2 \times 2 \text{ m}^2$  chacune, ont été utilisées pour le composé comme étant appliqué dans chacune des quantités spécifiées. Le degré de formation des nodules a été déterminé selon les critères donnés ci-dessous, les résultats étant réunis dans le tableau 8. Pour comparaison, le tableau 8 présente également les résultats obtenus dans des surfaces de contrôle et des surfaces non traitées.

Degré de formation des nodules:

- 0: 0%  
 1: jusqu'à 25%  
 2: jusqu'à 50%  
 3: jusqu'à 75%  
 4: jusqu'à 100%

Tableau 8

| Composé test<br>(exemple N°) | Degré de formation<br>des nodules           |    |    |
|------------------------------|---|----|----|
|                              | Quantité de granules<br>appliqués (kg/10 a) |    |    |
|                              | 100   | 50 | 20 |
| 1                            | 0   | 1  | 2  |
| 2                            | 0   | 2  | 3  |
| 3                            | 0   | 2  | 3  |
| 4                            | 0   | 2  | 3  |
| 5                            | 0   | 2  | 3  |
| 6                            | 1   | 2  | 3  |
| 7                            | 1   | 3  | 3  |
| 8                            | 1   | 1  | 2  |
| 9                            | 0   | 1  | 2  |
| 10                           | 0   | 1  | 2  |
| 11                           | 1   | 2  | 3  |
| 12                           | 0   | 1  | 2  |
| 13                           | 0   | 1  | 2  |
| 14                           | 0   | 1  | 2  |
| 15                           | 0   | 1  | 2  |
| 16                           | 0   | 1  | 3  |

Tableau 8 (suite)

| Composé test<br>(exemple N°) | Degré de formation<br>des nodules           |    |    |
|------------------------------|---|----|----|
|                              | Quantité de granules<br>appliqués (kg/10 a) |    |    |
|                              | 100   | 50 | 20 |
| 17                           | 0   | 1  | 3  |
| 18                           | 0   | 1  | 2  |
| 19                           | 0   | 1  | 2  |
| 20                           | 0   | 1  | 3  |
| 21                           | 0   | 1  | 2  |
| 22                           | 0   | 1  | 3  |
| 23                           | 0   | 1  | 2  |
| 24                           | 0   | 0  | 1  |
| 25                           | 0   | 1  | 2  |
| 26                           | 0   | 1  | 2  |
| 27                           | 0   | 1  | 2  |
| 28                           | 0   | 0  | 1  |
| 29                           | 0   | 1  | 2  |
| 30                           | 0   | 1  | 2  |
| 31                           | 0   | 2  | 3  |
| 32                           | 0   | 2  | 3  |
| 33                           | 0   | 0  | 1  |
| 34                           | 0   | 0  | 1  |
| 35                           | 0   | 1  | 3  |
| 36                           | 0   | 1  | 3  |
| 37                           | 0   | 1  | 2  |
| 38                           | 0   | 0  | 1  |
| 39                           | 0   | 0  | 1  |
| 40                           | 0   | 1  | 1  |
| 41                           | 0   | 1  | 3  |
| 42                           | 0   | 1  | 2  |
| 43                           | 0   | 1  | 2  |
| 44                           | 0   | 0  | 1  |
| 45                           | 0   | 1  | 2  |
| 46                           | 0   | 1  | 2  |
| 47                           | 0   | 1  | 3  |
| 48                           | 0   | 1  | 3  |
| 49                           | 0   | 0  | 1  |
| 50                           | 0   | 1  | 3  |
| 51                           | 0   | 1  | 2  |
| 52                           | 0   | 1  | 2  |
| Contrôle*                    | 2   | 4  | 4  |
| Non traité                   | -   | 4  | -  |

\* Bis-(2-chloro-1-méthyléthyl)éther.

## Exemple de test 4:

Le composé à tester a été dissous dans une quantité prédéterminée d'acétone. La solution a été diluée à différentes concentrations et appliquées localement à des mouches domestiques (*Musca domestica*). Le tableau 9 présente les valeurs LD<sub>50</sub> déterminées par la méthode Probit à partir de la mortalité observée 24 h plus tard.

Tableau 9

| Composé test<br>(exemple N°) | LD <sub>50</sub><br>(µg/g) | Composé test<br>(exemple N°) | LD <sub>50</sub><br>(µg/g) |
|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1                            | 21,3                       | 28                           | 17,7                       |
| 2                            | 58,8                       | 29                           | 22,5                       |
| 3                            | 40,0                       | 30                           | 23,8                       |
| 4                            | 28,9                       | 31                           | 33,1                       |
| 5                            | 75,6                       | 32                           | 32,7                       |
| 6                            | 38,3                       | 33                           | 9,1                        |

Tableau 9 (suite)

|    | Composé test<br>(exemple N°) | LD <sub>50</sub><br>(µg/g) | Composé test<br>(exemple N°) | LD <sub>50</sub><br>(µg/g) |
|----|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 5  | 7                            | 54,0                       | 34                           | 16,7                       |
|    | 8                            | 24,6                       | 35                           | 65,6                       |
|    | 9                            | 31,7                       | 36                           | 59,3                       |
|    | 10                           | 46,0                       | 37                           | 11,8                       |
|    | 11                           | 93,9                       | 38                           | 17,5                       |
| 10 | 12                           | 16,7                       | 39                           | 13,7                       |
|    | 13                           | 12,5                       | 40                           | 37,9                       |
|    | 14                           | 9,9                        | 41                           | 54,6                       |
|    | 15                           | 33,0                       | 42                           | 46,0                       |
|    | 16                           | 44,4                       | 43                           | 14,4                       |
| 15 | 17                           | 42,3                       | 44                           | 16,2                       |
|    | 18                           | 32,5                       | 45                           | 29,2                       |
|    | 19                           | 22,2                       | 46                           | 33,2                       |
|    | 20                           | 61,9                       | 47                           | 57,8                       |
|    | 21                           | 10,4                       | 48                           | 58,6                       |
| 20 | 22                           | 45,2                       | 49                           | 15,7                       |
|    | 23                           | 44,3                       | 50                           | 34,7                       |
|    | 24                           | 38,6                       | 51                           | 45,3                       |
|    | 25                           | 50,1                       | 52                           | 54,3                       |
|    | 26                           | 64,7                       | Contrôle*                    | 22,5                       |
| 25 | 27                           | 13,8                       |                              |                            |

\* 2-Isopropoxyphényl-N-méthyl-carbamate.

## Exemple de test 5:

Les composés de formule (I) selon l'invention ont été testés sur des souris mâles en ce qui concerne leur toxicité aiguë par administration orale. Le tableau 10 présente les valeurs LD<sub>50</sub> déterminées par la méthode Litchfield-Wilcoxon à partir de la mortalité observée le septième jour.

Tableau 10

|    | Composé test<br>(exemple N°) | LD <sub>50</sub><br>(mg/kg) | Composé test<br>(exemple N°) | LD <sub>50</sub><br>(mg/kg) |
|----|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 35 | 1                            | 58                          | 28                           | 89                          |
|    | 2                            | 140                         | 29                           | 120                         |
|    | 3                            | 145                         | 30                           | 133                         |
|    | 4                            | 122                         | 31                           | 135                         |
|    | 5                            | 90                          | 32                           | 107                         |
|    | 6                            | 135                         | 33                           | 103                         |
| 40 | 7                            | 75                          | 34                           | 95                          |
|    | 8                            | 105                         | 35                           | 95                          |
|    | 9                            | 158                         | 36                           | 70                          |
|    | 10                           | 115                         | 37                           | 65                          |
|    | 11                           | 93                          | 38                           | 125                         |
| 45 | 12                           | 125                         | 39                           | 110                         |
|    | 13                           | 115                         | 40                           | 103                         |
|    | 14                           | 120                         | 41                           | 105                         |
|    | 15                           | 110                         | 42                           | 88                          |
|    | 16                           | 110                         | 43                           | 43                          |
| 50 | 17                           | 69                          | 44                           | 128                         |
|    | 18                           | 135                         | 45                           | 80                          |
|    | 19                           | 108                         | 46                           | 105                         |
|    | 20                           | 75                          | 47                           | 95                          |
|    | 21                           | 105                         | 48                           | 80                          |
|    | 22                           | 88                          | 49                           | 105                         |
| 55 | 23                           | 113                         | 50                           | 95                          |
|    | 24                           | 77                          | 51                           | 88                          |
|    | 25                           | 123                         | 52                           | 125                         |
|    | 26                           | 150                         | Contrôle*                    | 5,6                         |
| 60 | 27                           | 105                         |                              |                             |
| 65 |                              |                             |                              |                             |

\* N-méthylcarbamate de 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-7-benzofuranne-7-yle.