

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25 novembre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 22 du 1^{er} juin 1984.

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

⑦1 Demandeur(s) : ROUSSEL-UCLAF, société anonyme ré-
gie par les articles 118 à 150 de la loi sur les sociétés
commerciales. — FR.

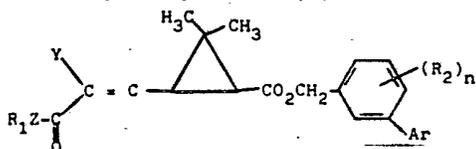
⑦2 Inventeur(s) : Jean Tessier et Jean-Pierre Demoute.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean-Claude Vieillefosse.

⑤4 Nouveaux esters dérivés d'acides 2,2-diméthyl cyclopropane carboxyliques et d'alcools biaryliques, leur procédé de
préparation et leur application à la lutte contre les parasites.

⑤7 L'invention a pour objet les composés de formule I :

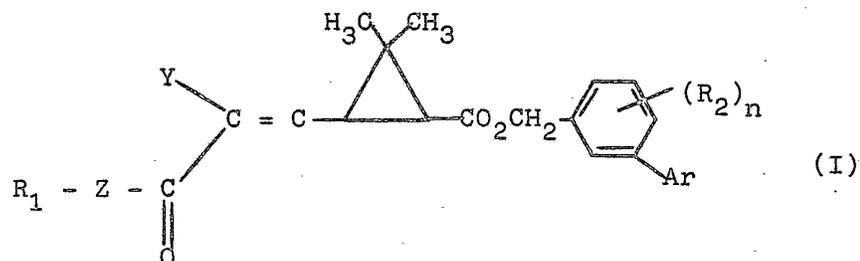


dans laquelle Y représente un atome d'hydrogène ou d'halo-
gène, Z représente un atome d'oxygène ou de soufre, R₁
représente, *ou bien* un radical alcoyle éventuellement substitué,
ou bien un radical aryle éventuellement substitué, *ou bien*
un radical hétérocyclique éventuellement substitué, R₂ repré-
sente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical
alcoyle, un radical haloalcoyle, un radical alcoxy, n représente
un nombre entier égal à 1, 2 ou 3, Ar représente un radical
phényle, pyridyle, thiényle, naphthyle, furyle ou pyrrolyle éven-
tuellement substitué.

Les composés de formule I peuvent être utilisés dans la
lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des
locaux et les parasites des animaux à sang chaud.

La présente invention concerne de nouveaux esters dérivés d'acides 2,2-diméthyl cyclopropane carboxyliques et d'alcools biaryliques, leur procédé de préparation et leur application à la lutte contre les parasites.

- 5 L'invention a pour objet sous toutes les formes d'isomères possibles ou sous forme de mélanges d'isomères possibles, les composés de formule (I) :



- dans laquelle Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène,
- 10 Z représente un atome d'oxygène ou de soufre, R₁ représente ou bien un radical alcoyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, identiques ou différents,
- 15 ou bien un groupement aryle renfermant de 6 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, identiques ou différents, ou bien un radical hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, identiques ou
- 20 différents, R₂ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alcoyle renfermant jusqu'à 8 atomes de carbone, un radical haloalcoyle renfermant jusqu'à 8 atomes de carbone pouvant renfermer plusieurs atomes d'halogène, un radical alcoxy renfermant jusqu'à 8 atomes de carbone,
- 25 n représente un nombre entier égal à 1, 2 ou 3, Ar représente un radical phényle, pyridyle, thiényle, naphtyle, furyle ou pyrrolyle éventuellement substitué dont la double liaison éthylénique a la géométrie E ou Z.

- Les composés de formule I peuvent exister sous de nombreuses
- 30 formes stéréoisomères, ils possèdent, en effet, deux carbones assymétriques en 1 et en 3 du cyclopropane ; ils présentent aussi une possibilité d'isomérisation E/Z au niveau de la double liaison ; ils peuvent présenter également une ou plusieurs

possibilité d'isomérisation dans la partie alcoolique.

Lorsque Y représente un atome d'halogène, il s'agit de préférence d'un atome de fluor, de chlore ou de brome.

Lorsque R_1 représente un radical alcoyle saturé, linéaire 5 ou ramifié, il s'agit de préférence d'un radical méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, n-pentyle, n-hexyle, tert-butyle, tert-pentyle ou néopentyle.

Lorsque R_1 représente un radical cyclique, il s'agit de préférence d'un radical cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle 10 ou cyclohexyle, d'un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, portant un reste cyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alcoyles par exemple, le radical 1-méthyl cyclobutyle, 1-méthyl cyclopentyle, 1-méthyl cyclohexyle ou 2,2,3,3-tétraméthylcyclopropyle.

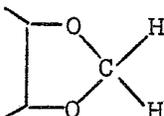
15 Lorsque R_1 représente un radical alcoyle insaturé, il s'agit d'un radical éthylénique, comme, par exemple, d'un radical vinyle ou 1,1-diméthylallyle ou d'un radical acétylénique, comme, par exemple, le radical éthynyle ou propynyle.

Lorsque R_1 représente un radical alcoyle substitué par un ou 20 plusieurs groupements fonctionnels, on entend de préférence par groupement fonctionnel, un atome d'halogène, un groupement OH ou SH, un groupement OR' ou SR' dans lesquels R' représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 8 atomes de carbone,

un groupement $-\text{NO}_2$, $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}'' \\ \diagdown \text{R}''' \end{array}$ dans lequel R'' et R''',

25 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement $-\text{C}\equiv\text{N}$, SO_3H ou PO_4H_2 ou un groupement $-\text{COalc}_1$, SO_2alc_2 ou SO_3alc_3 dans lesquels alc_1 , alc_2 et alc_3 représentent des radicaux alcoyles renfermant de 1 à 18 atomes de carbone.

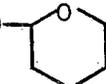
30 R_1 peut représenter également un radical alcoyle substitué par un radical aryle comme, par exemple, le radical benzyle ou le radical phénéthyle, lui-même éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements $-\text{OH}$, Oalc ou alc renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, par un ou plusieurs halogènes ou groupements 35 $-\text{CF}_3$, OCF_3 , $-\text{SCF}_3$ ou par un groupement (G) :



(G)

R_1 peut représenter également un radical alcoyle substitué sur deux carbones adjacents par un groupement (G_1)



ou R_1 peut être substitué par un groupement ---O 

5 Lorsque R_1 représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, on peut citer comme valeurs préférées de R_1 , les radicaux :

$\text{---(CH}_2\text{)}_{n_1}\text{---CHal}_3$ dans lequel n_1 est un entier de 1 à 8 et Hal un atome d'halogène, par exemple, le radical $\text{---CH}_2\text{---CCl}_3$,

10 $\text{---CH}_2\text{---CF}_3$, $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CCl}_3$ ou $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CF}_3$,

$\text{---(CH}_2\text{)}_{n_2}\text{---CHHal}_2$ dans lequel Hal est défini comme ci-dessus et n_2 est un nombre de 0 à 8, par exemple, le radical :

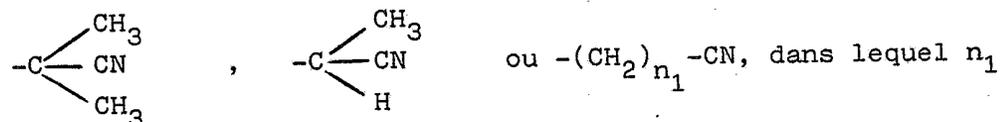
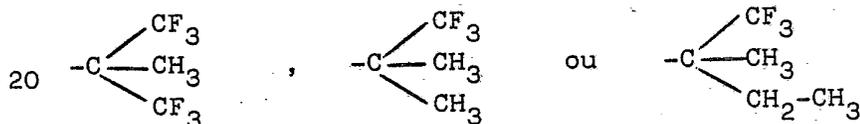
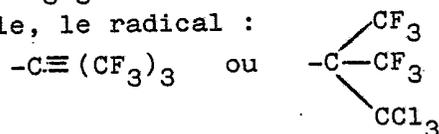
$\text{---CH}_2\text{---CHCl}_2$, $\text{---CH}_2\text{---CHF}_2$ ou CHF_2 ,

$\text{---(CH}_2\text{)}_{n'}\text{---CH}_2\text{Hal}$ dans lequel n' est un nombre de 0 à 8 et

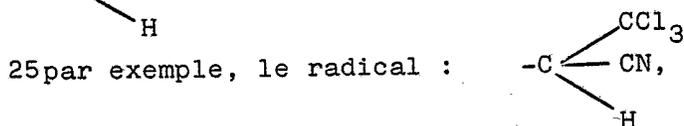
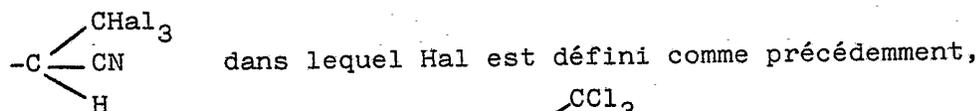
15 Hal est défini comme ci-dessus, par exemple, le radical :

$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{Cl}$ ou $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{F}$,

$\text{---C---(CHal}_3\text{)}_3$ dans lequel Hal est défini comme ci-dessus, par exemple, le radical :



est défini comme précédemment,

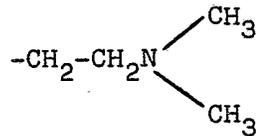
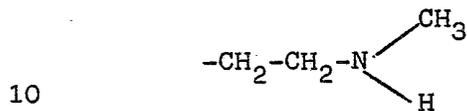


$-(\text{CH}_2)_{n'}-\text{OR}_3$ dans lequel n' est défini comme précédemment et R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple, le radical : $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$,

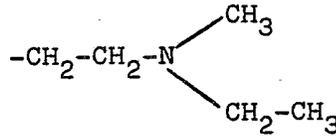
5 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$,

$-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_4 \\ \diagdown \text{R}_5 \end{array}$ dans lequel n_1 est défini comme précédemment.

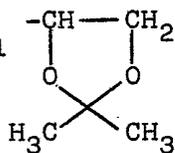
Les deux radicaux R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple, le radical :



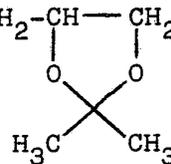
ou



$-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{CH}-\text{CH}_2$, dans lequel n_1 est défini comme



précédemment, par exemple, le radical $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$



$-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{CH}-\text{CH}_2$, dans lequel n_1 est défini comme

15 précédemment, par exemple, le radical : $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$



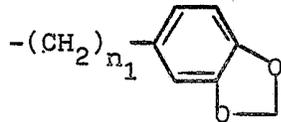
$-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{O}$  , dans lequel n_1 est défini comme

précédemment, par exemple, le radical : $-\text{CH}_2-\text{O}$ 

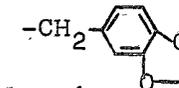
ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 

$-(\text{CH}_2)_{n_1}$  , dans lequel n_1 est défini comme

20 précédemment, par exemple, le radical benzyle ou phénéthyle,



, dans lequel n_1 est défini comme

précédemment, par exemple, le radical : 

Lorsque R_1 représente un radical aryle, éventuellement substitué, il s'agit de préférence du radical phényle ou du radical phényle substitué par un ou plusieurs groupements OH, Oalc et alc, renfermant de 1 à 8 atomes de carbone ou par un halogène ou un groupement $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$ ou SCF_3 .

Lorsque R_1 représente un radical hétérocyclique, il s'agit de préférence du radical pyridinyle, furanyle, thiophényle, oxazolyle ou thiazolyle.

Lorsque R_2 représente un atome d'halogène, on entend de préférence, par halogène, un atome de fluor, de chlore ou de brome.

Lorsque R_2 représente un radical alcoyle, il s'agit de préférence du radical méthyle ou éthyle.

Lorsque R_2 représente un radical haloalcoyle, il s'agit de préférence du radical CF_3 ou CH_2CF_3 .

Lorsque R_2 représente un radical alcoxy, il s'agit de préférence du radical méthoxy, éthoxy ou propoxy.

Lorsque Ar représente un radical aryle substitué, il s'agit de préférence d'un radical aryle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, par un ou plusieurs radicaux haloalcoyles renfermant jusqu'à 8 atomes de carbone, par un ou plusieurs radicaux alcoyles ou alcoxy renfermant jusqu'à 8 atomes de carbone, il s'agit, par exemple, d'un radical aryle substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, de chlore ou de brome, par un ou plusieurs radicaux trifluorométhyle, par un ou plusieurs radicaux méthyle ou méthoxy.

L'invention a plus particulièrement pour objet les composés pour lesquels la structure de la copule cyclopropanique est 1R,cis.

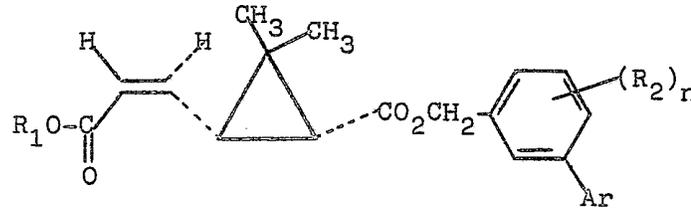
L'invention a notamment pour objet les composés pour lesquels Ar représente un radical pyrrolyle ou un radical phényle.

L'invention a tout spécialement pour objet les composés de formule (I) pour lesquels R_2 représente un radical alcoyle, linéaire, ramifié ou cyclisé, renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple, un radical méthyle.

Parmi les composés préférés de l'invention, on peut citer les composés pour lesquels n représente le nombre 1.

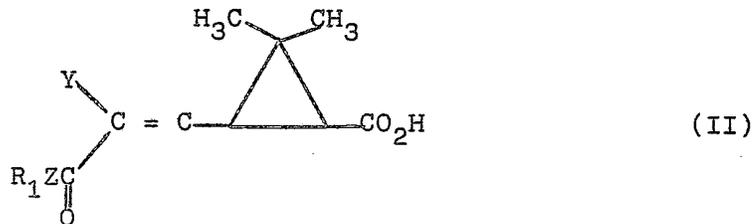
L'invention a tout particulièrement pour objet les composés pour lesquels Y représente un atome d'hydrogène ou un atome de fluor.

Comme composés préférés de l'invention, on peut citer les composés pour lesquels Z représente un atome d'oxygène et notamment les composés répondant à la formule :

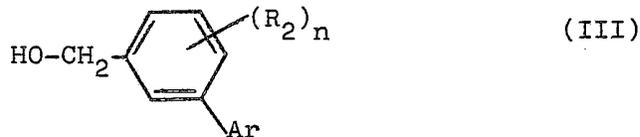


10 dans laquelle la copule cyclopropanique est de structure 1R,cis, la géométrie de la double liaison est Z, R_1 , R_2 , n et Ar conservant la même signification que précédemment.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule I, caractérisé en ce que l'on soumet 15 un acide de formule :



dans laquelle Y, R_1 et Z sont définis comme précédemment, ou un dérivé fonctionnel de cet acide, à l'action d'un alcool de formule III :



15

dans laquelle R_2 , n et Ar sont définis comme précédemment, pour obtenir le composé de formule I correspondant.

L'estérification de l'acide II avec l'alcool III peut être

effectuée en présence d'une base tertiaire, par exemple, en présence de pyridine ou de 4-diméthylamino pyridine et de dicyclohexyl carbodiimide.

Les acides de formule II sont des produits connus ; ils peuvent être préparés, par exemple, selon les procédés décrits dans les demandes de brevets européens n° 0038271, 0041021, 0048186 et 0050534.

Les alcools de formule III sont également des produits connus, ils peuvent être préparés selon les procédés décrits dans la demande de brevet PCT WO 82/01368, ou encore dans la demande de brevet européen n° 0049977.

Les composés de formule (I) présentent d'intéressantes propriétés qui permettent leur utilisation dans la lutte contre les parasites. Il peut s'agir, par exemple, de la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud.

C'est ainsi que l'on peut utiliser les produits de l'invention pour lutter contre les insectes, les nématodes et les acariens parasites des végétaux et des animaux.

L'invention a donc pour objet l'application des composés de formule (I) à la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud.

L'invention a donc également pour objet les compositions pesticides destinées à la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud ; caractérisées en ce qu'elles renferment comme principe actif, au moins un composé défini précédemment.

Les produits de formule (I) peuvent être utilisés notamment pour lutter contre les insectes dans le domaine agricole, pour lutter, par exemple, contre les pucerons, les larves de lépidoptères et les coléoptères. Ils sont utilisés à des doses comprises entre 10 g et 300 g de matière active à l'hectare.

Les produits de formule (I) peuvent également être utilisés pour lutter contre les insectes dans les locaux, pour lutter notamment contre les mouches, les moustiques et les blattes.

Les produits de formule I peuvent également être utilisés pour lutter contre les insectes parasites des animaux, par exemple, les poux notamment chez les bovins, les ovins et les

volailles.

L'invention a donc pour objet les compositions insecticides renfermant comme principe actif au moins l'un des composés définis précédemment.

5 Les composés de l'invention peuvent également être utilisés pour lutter contre les acariens et les nématodes parasites des végétaux.

L'invention a plus spécialement pour objet les compositions acaricides renfermant comme principe actif, au moins un
10 composé de formule I.

Dans ces compositions destinées à l'usage agricole et à l'usage dans les locaux, la ou les matières actives peuvent être additionnées éventuellement d'un ou plusieurs autres agents pesticides. Ces compositions peuvent se présenter sous forme
15 de poudres, granulés, suspensions, émulsions, solutions, solutions pour aérosols, bandes combustibles, appâts ou autres préparations employés classiquement pour l'utilisation de ce genre de composés.

Outre le principe actif, ces compositions contiennent, en
20 général, un véhicule et/ou un agent tensio-actif, non ionique assurant, en outre, une dispersion uniforme des substances constitutives du mélange. Le véhicule utilisé peut être un liquide, tel que l'eau, l'alcool, les hydrocarbures ou autres solvants organiques, une huile minérale, animale ou végétale,
25 une poudre telle que le talc, les argiles, les silicates, le kieselguhr ou un solide combustible.

Les compositions insecticides selon l'invention contiennent de préférence de 0,005 % à 10 % en poids de matière active.

Selon un mode opératoire avantageux, pour un usage dans les
30 locaux, les compositions selon l'invention sont utilisées sous forme de compositions fumigantes.

Les compositions selon l'invention peuvent alors être avantageusement constituées, pour la partie non active, d'un serpentín combustible ou encore d'un substrat fibreux incombustible. Dans ce dernier cas, le fumigant obtenu après incorporation de la matière active est placé sur un appareil chauffant tel qu'un électro-émanateur.

Dans le cas où l'on utilise un serpentín insecticide, le support inerte peut être, par exemple, composé de marc de
40 pyrèthre, poudre de Tabu (ou poudre de feuilles Machilus

Thumbergii), poudre de tige de pyrèthre, poudre de feuille de cèdre, poudre de bois (telle que de la sciure de pin) amidon et poudre de coque de noix de coco.

La dose de matière active peut alors être, par exemple, 5 de 0,03 % à 1 % en poids.

Dans le cas où l'on utilise un support fibreux incombustible, la dose de matière active peut alors être, par exemple, de 0,03 à 95 % en poids.

Les compositions selon l'invention pour un usage dans les 10 locaux peuvent aussi être obtenues en préparant une huile pulvérisable à base de principe actif, cette huile imbibant la mèche d'une lampe et étant alors soumise à la combustion.

La concentration du principe actif incorporé à l'huile est, de préférence, de 0,03 à 95 % en poids.

15 Les compositions insecticides selon l'invention, comme les compositions acaricides et nématicides peuvent être additionnées éventuellement d'un ou plusieurs autres agents pesticides. Les compositions acaricides et nématicides peuvent se présenter notamment sous forme de poudre, granulés, 20 suspensions, émulsions, solutions.

Pour l'usage acaricide, on utilise de préférence des poudres mouillables, pour pulvérisation foliaire, contenant de 1 à 80 % ou des liquides pour pulvérisation foliaire contenant de 1 à 500 g/l de principe actif. On peut également employer 25 des poudres pour poudrages foliaires contenant de 0,05 à 3 % de matière active.

Pour l'usage nématicide, on utilise de préférence des liquides pour traitement des sols contenant de 300 à 500 g/l de principe actif.

30 Les composés acaricides et nématicides selon l'invention sont utilisés, de préférence, à des doses comprises entre 1 et 100 g de matière active à l'hectare.

Les composés de formule (I) peuvent encore être utilisés pour lutter contre les acariens parasites des animaux, pour 35 lutter, par exemple, contre les tiques et notamment les tiques de l'espèce Boophilus, ceux de l'espèce Hyalomnia, ceux de l'espèce Amblyomonia et ceux de l'espèce Rhipicephalus ou pour lutter contre toutes sortes de gales et notamment la gale sarcoptique, la gale psoroptique et la gale chorioptique.

Lorsqu'il s'agit de lutter contre les acariens parasites des animaux, on incorpore très souvent les produits de l'invention dans des compositions alimentaires en association avec un mélange nutritif adapté à l'alimentation animale. Le 5 mélange nutritiel peut varier selon l'espèce animale, il peut renfermer des céréales, des sucres et des grains, des tourteaux de soja, d'arachide et de tournesol, des farines d'origine animale, par exemple, des farines de poissons, des acides aminés de synthèse, des sels minéraux, des vitamines et des 10 anti-oxydants.

Pour exalter l'activité biologique des produits de l'invention, on peut les additionner à des synergistes classiques utilisés en pareil cas tel que le 1-(2,5,8-trioxadodécyl) 2-propyl 4,5-méthylènedioxy benzène (ou butoxyde de pipéronyle) 15 ou la N-(2-éthyl heptyl)bicyclo/2,2,1/ 5-heptèn-2,3-dicarboximide, ou le pipéronyl-bis-2-(2'n-butoxy éthoxy) éthylacétal (ou tropical).

L'invention a également pour objet les associations douées d'activité insecticide, acaricide ou nématocide, caractérisées 20 en ce qu'elles contiennent comme matière active, d'une part, un au moins des composés de formule générale (I), et d'autre part, un au moins des esters pyréthri-noïdes choisis dans le groupe constitué par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3,4, 5,6-tétrahydroptalimido méthylique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl 25 méthylique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzylique des acides chrysanthémiques, par les esters d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthylique des acides 2,2-diméthyl 3-(2-oxo 3-tétrahydrothiophénylidène méthyl)cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcool 3-phénoxy benzy- 30 lique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques d'acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl)cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique des acides 2-para- 35 chlorophényl 2-isopropyl acétiques, par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3,4,5,6-tétrahydroptalimido méthylique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthylique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzylique des acides 2,2-diméthyl 3-(1,2,2,2-tétrahaloéthyl)cyclopropane-1-carboxyliques, dans lesquels "halo" représente un atome de fluor, de chlore ou de

brome, étant entendu que les composés I peuvent exister sous toutes leurs formes stéréoisomères possibles de même que les copules acides et alcools des esters pyréthrinoïdes ci-dessus.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1: (1R, cisZ) 2,2-diméthyl 3-/(3-méthoxy 3-oxo)1-propényl/ cyclopropane carboxylate de /2-méthyl 3-(pyrrol-1-yl)phényl/ méthyle.

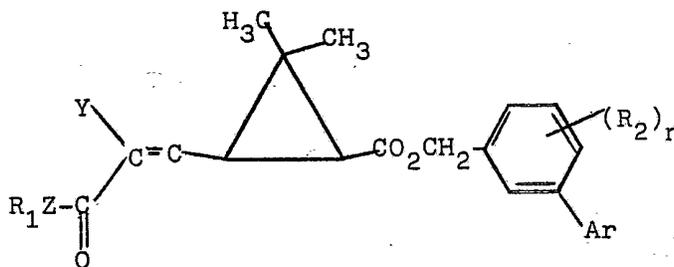
On introduit 11 m.moles d'acide (1R, cis, Z) 2,2-diméthyl 103-/(3-méthoxy 3-oxo)-1-propényl cyclopropane carboxylique, 10 volumes de chlorure de méthylène, 10 m.moles d'alcool /2-méthyl 3-(pyrrol-1-yl)/phényl méthylique et 11 m.moles de dicyclohexylcarbodiimide. On refroidit à 0° +5°C sous agitation et azote. On ajoute 0,5 % en poids par rapport à l'acide de 15 diméthylamino pyridine. On maintient sous agitation et azote en laissant remonter à la température ambiante soit environ 4 heures. On essore le précipité, rince au chlorure de méthylène et distille sous pression réduite. On purifie le produit brut par chromatographie sur silice en éluant par le mélange hexane- 20 éther isopropylique (8-2). On obtient le produit recherché.

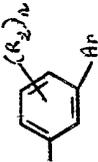
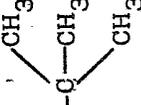
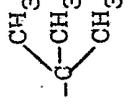
Rendement = 83 %

$[\alpha]_D = + 47^\circ$ (c = 0,6 % CHCl₃).

Exemples 2 à 6

En opérant comme à l'exemple 1, à partir des acides et des 25 alcools correspondants, décrits dans la littérature, on a obtenu les produits, répondant à la formule I, suivants :



Y	Z	R ₁		Temps de réaction	Rendement	$\alpha_D(\text{CHCl}_3)$	Solvant Chromatographie
Exemple 1	H	O	CH ₃	4 h	83 %	+ 47° c = 0,6 %	hexane 8 éther isopropy- lique 2
Exemple 2	H	O	CH ₃	20 h	85 %	+ 39° c = 0,5 %	hexane 9 éther isopropy- lique 1
Exemple 3	H	O		5 h	88 %	+ 50° c = 0,55 %	hexane 9 éther isopropy- lique 1
Exemple 4	H	O		5 h	86 %	+ 46,5° c = 0,3 %	hexane 9 éther isopropy- lique 1
Exemple 5	F	O	C ₂ H ₅	1 h 45	82 %	+ 20° c = 0,5 %	hexane 85 éther isopropy- lique 15
Exemple 6	F	O	C ₂ H ₅	3 h	78 %	+16,5° c = 0,5 %	hexane 8 éther isopropy- lique 2

Exemples de compositions :Exemple A : Préparation d'un concentré soluble

On effectue un mélange homogène de :

	Produit de l'exemple 1.....	0,25 g
5	Butoxyde de pipéronyle.....	1 g
	Tween 80.....	0,25 g
	Topanol A.....	0,1 g
	Eau.....	98,4 g

Exemple B : Préparation d'un concentré émulsifiable

10 On mélange intimement :

	Produit de l'exemple 2.....	0,015 g
	Butoxyde de pipéronyle.....	0,5 g
	Topanol A.....	0,1 g
	Xylène.....	95,885 g
15	Tween 80.....	3,5 g

Exemple C : Préparation d'un concentré émulsifiable

On effectue un mélange homogène de :

	Produit de l'exemple 3.....	1,5 g
	Tween 80.....	20 g
20	Topanol A.....	0,1 g
	Xylène.....	78,4 g

Etude de l'activité des composés selon l'invention sur les parasites.

a) : Etude de l'effet létal des composés des exemples 25 1 à 6 sur mouches domestiques.

Les insectes tests sont des mouches domestiques femelles de souche sensible aux pyréthriinoïdes élevées à 22-23°C et 60-65 % d'humidité relative et âgées de 4 à 5 jours. On opère par application topique de 1 μ l de solution acétonique sur le 30 thorax dorsal des insectes à l'aide du micro-manipulateur d'Arnold. On utilise 50 individus par dose du produit à tester. On effectue le contrôle de mortalité vingt-quatre heures après traitement.

On constate que dans le test utilisé les produits présentent 35 une bonne activité létale.

b) : Etude de l'effet létal des composés des exemples 1 à 6 sur larves de Spodoptera littoralis

Les essais sont effectués par application topique d'une solution acétonique à l'aide du micro-manipulateur d'Arnold

sur le thorax dorsal des larves. On utilise 15 larves par dose de produit à tester. Les larves utilisées sont des larves du quatrième stade larvaire, c'est-à-dire âgées d'environ 10 jours lorsqu'elles sont élevées à 24°C et 65 % d'humidité relative. Après traitement, les individus sont placés sur un milieu nutritif artificiel (milieu de Poitout).

On effectue le contrôle des mortalités 48 heures après traitement.

On constate que dans le test utilisé, les produits 10 présentent une bonne activité létale.

c): Etude de l'activité des produits des exemples 1 à 6 sur larves d'Epilachna Varivestris.

Les essais sont effectués par application topique de manière analogue à celle utilisée pour les mouches et les larves de 15 Spodoptera. On utilise des larves de l'avant dernier stade larvaire et après traitement, les larves sont alimentées par des plants de haricots. On effectue le contrôle de mortalité 72 heures après traitement.

On constate que dans le test utilisé, les produits 20 présentent une bonne activité létale.

d): Etude de l'activité de choc sur mouche domestique

Les insectes tests sont des mouches domestiques femelles âgées de 4 à 5 jours. On opère par pulvérisation directe en cylindre de Kearns et March en utilisant comme solvant un 25 mélange d'acétone (5 %) et d'Isopar L (solvant pétrolier) (quantité de solvant utilisée 2 ml en une seconde). On utilise 50 insectes par dose. On effectue les contrôles toutes les minutes jusqu'à 10 minutes, puis à 15 minutes et l'on détermine le KT 50 par les méthodes habituelles.

30 On constate que les produits présentent une bonne activité.

e): Activité sur Tétranychus Urticae

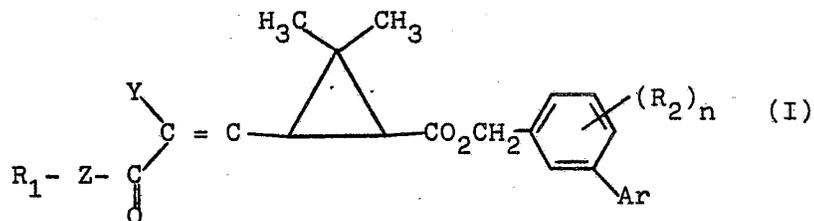
Essai adulticide

On utilise des plants de haricots comportant deux feuilles qui sont traitées au pistolet Fisher à différentes doses des 35 produits à tester. Après séchage, ces plants sont infestés à raison de 25 femelles de Tétranychus Urticae par feuille et maintenus à 22-23°C, 60-65 % d'humidité relative artificielle permanente. Les dénombrements des acariens vivants et morts sont effectués 24 heures et 48 heures après traitement.

40 Les produits des exemples 1 à 6 présentent une bonne activité adulticide dans ce test.

REVENDICATIONS

1) Sous toutes les formes d'isomères possibles ou sous forme de mélanges d'isomères possibles, les composés de formule (I) :



dans laquelle Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène,
 5 Z représente un atome d'oxygène ou de soufre, R_1 représente
ou bien un radical alcoyle, linéaire, ramifié ou cyclique,
 saturé ou insaturé renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, éven-
 tuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonction-
 nels, identiques ou différents,

10 ou bien un groupement aryle renfermant de 6 à 14 atomes de
 carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements
 fonctionnels, identiques ou différents,

ou bien un radical hétérocyclique éventuellement substitué par
 un ou plusieurs groupements fonctionnels, identiques ou

15 différents, R_2 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halo-
 gène, un radical alcoyle renfermant jusqu'à 8 atomes de carbone,
 un radical haloalcoyle renfermant jusqu'à 8 atomes de carbone
 pouvant renfermer plusieurs atomes d'halogène, un radical
 alcoxy renfermant jusqu'à 8 atomes de carbone, n représente
 20 un nombre entier égal à 1, 2 ou 3, Ar représente un radical
 phényle, pyridyle, thiényle, naphtyle, furyle ou pyrrolyle,
 éventuellement substitué dont la double liaison éthylénique a
 la géométrie E ou Z.

2) Les composés de formule I tels que définis à la revendica-
 25 tion 1, pour lesquels la structure de la copule cyclopropanique
 est 1R,cis.

3) Les composés de formule I tels que définis à la revendication
 1 ou 2, pour lesquels Ar représente un radical pyrrolyle.

4) Les composés de formule I tels que définis à la revendication
 30 1 ou 2, pour lesquels Ar représente un radical phényle.

5) Les composés de formule I tels que définis à l'une quelcon-

que des revendications 1 à 4, pour lesquels R_2 représente un radical alcoyle, linéaire, ramifié ou cyclisé renfermant de 1 à 4 atomes de carbone.

6) Les composés de formule I tels que définis à la revendication 5, pour lesquels R_2 représente un radical méthyle.

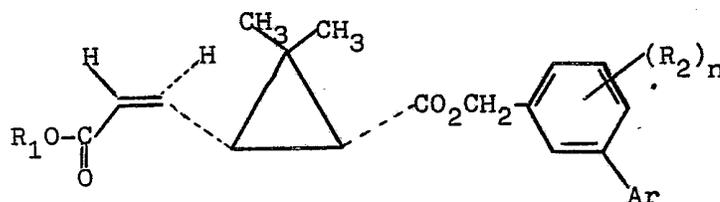
7) Les composés de formule I tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour lesquels n représente le nombre 1.

8) Les composés de formule I tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour lesquels Y représente un atome d'hydrogène.

9) Les composés de formule I tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour lesquels Y représente un atome de fluor.

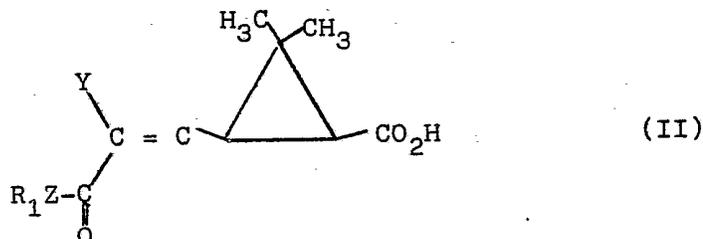
10) Les composés de formule I tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour lesquels Z représente un atome d'oxygène.

11) Les composés de formule I tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 10, répondant à la formule :

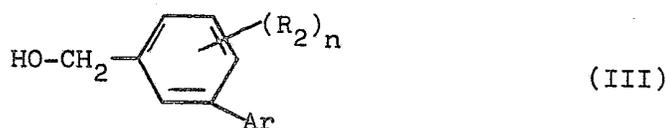


dans laquelle la copule cyclopropanique est de structure 1R, cis la géométrie de la double liaison est Z, R_1 , R_2 , n et Ar conservant la même signification que dans la revendication 1.

12) Procédé de préparation des composés de formule I tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on soumet un acide de formule :



dans laquelle Y, R₁ et Z sont définis comme dans la revendication 1, ou un dérivé fonctionnel de cet acide, à l'action d'un alcool de formule III :



- 5 dans laquelle R₂, n et Ar sont définis comme dans la revendication 1, pour obtenir le composé de formule I correspondant.
- 13) Application des composés de formule I tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 11, à la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les
10 parasites des animaux à sang chaud.
- 14) Les compositions pesticides destinées à la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud, caractérisées en ce qu'elles renferment comme principe actif au moins un composé défini à
15 l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 15) Les compositions insecticides renfermant comme principe actif, au moins l'un des composés définis à l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 16) Les compositions acaricides destinées à lutter contre les
20 acariens parasites des végétaux renfermant comme principe actif au moins l'un des composés définis à l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 17) Les compositions acaricides destinées à lutter contre les acariens parasites des animaux renfermant comme principe actif
25 au moins l'un des composés définis à l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 18) Les compositions destinées à l'alimentation animale, caractérisées en ce qu'elles renferment comme principe actif au moins l'un des composés définis à l'une quelconque des
30 revendications 1 à 11.
- 19) Associations douées d'activité insecticide, acaricide ou nématocide, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active, d'une part, un au moins des composés de formule générale (I), et d'autre part, un au moins des esters
35 pyréthrinoïdes choisis dans le groupe constitué par les esters

d'alléthrolones, d'alcool 3,4,5,6-tétrahydroptalimido méthyl-
lique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthylique, d'alcool 3-phénoxy
benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides
chrysanthémiques, par les esters d'alcools 5-benzyl 3-furyl
5 méthylique des acides 2,2-diméthyl 3-(2-oxo 3-tétrahydrothio-
phénylidène méthyl)cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters
d'alcools 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy
benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dichlorovinyl)
cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcools α -cyano
10 3-phénoxy benzyliques d'acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl)
cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcools 3-
phénoxy benzylique des acides 2-parachlorophényl 2-isopropyl
acétiques, par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3,4,5,6-
tétrahydroptalimido méthylique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl
15 méthylique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano
3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(1,2,2,2-
tétrahaloéthyl)cyclopropane-1-carboxyliques, dans lesquels
"halo" représente un atome de fluor, de chlore ou de brome,
étant entendu que les composés I peuvent exister sous toutes
20 leurs formes stéréoisomères possibles de même que les
copules acides et alcools des esters pyréthrinoïdes ci-dessus.