

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 581 990

②① N° d'enregistrement national : **86 00234**

⑤① Int Cl⁴ : C 07 C 47/55, 21/24, 33/48, 121/70, 121/75,
17/16, 29/14.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 9 janvier 1986.

③① Priorité : GB, 25 mai 1982, n° 8 215 239; 22 septembre
1982, n° 8 226 981; 14 octobre 1982, n° 8 229 303.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 21 novembre 1986.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

Division demandée le 9 janvier 1986 bénéficiant de la date de
dépôt du 25 mai 1983 de la demande initiale n° 83 08644
(art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

⑦① Demandeur(s) : Société dite : NATIONAL RESEARCH
DEVELOPMENT CORPORATION. — GB.

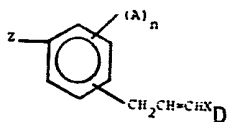
⑦② Inventeur(s) : Michael Elliott, Norman Frank Janes et
Richard Leonard Elliott.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Netter.

⑤④ Dérivés allylbenzénique utilisables pour l'obtention de pesticides et leur procédé de préparation.

⑤⑦ Composé de formule :



dans laquelle Z représente —CHO ou Y—CH—, Y représente
OH ou un halogène, D représente H ou, quand Y représente
OH, D peut aussi représenter CN, A représente un groupe
alcoyle, X représente un halogène et *n* est 0 ou un nombre
entier de 1 à 4.

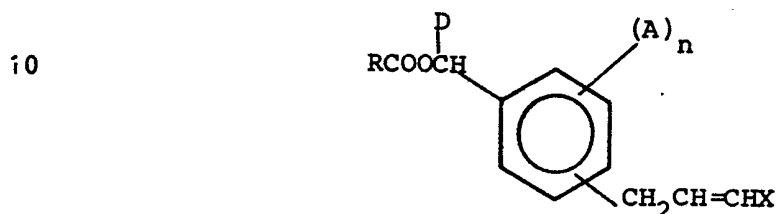
FR 2 581 990 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

L'invention concerne des pesticides et en particulier des composés pesticides, la préparation de tels composés, des intermédiaires utilisables dans leur préparation, des compositions contenant de tels composés et l'utilisation de tels composés et compositions pour lutter contre les insectes, par exemple les insectes présents dans le sol.

L'invention a notamment pour objet un composé de formule I :



dans laquelle :

15

D représente l'hydrogène ou le groupe cyanogène;

X représente un halogène;

20 A représente un groupe alkyle (notamment un groupe alkyle en C₁ à C₆);

n est compris entre 0 et 4;

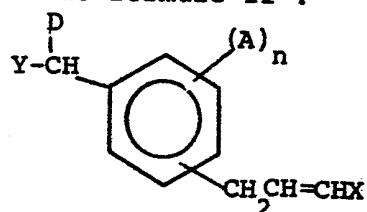
RCOO représente un résidu d'un acide RCO_2H , cet acide, ou un dérivé estérifiable de celui-ci, réagissant avec l'alcool α -cyano-3-phénoxybenzylique, ou un dérivé estérifiable de celui-ci, pour donner un ester α -cyano-3-phénoxybenzylique ayant des propriétés pesticides.

- Bien que le résidu d'acide RCOO puisse dériver d'une grande variété d'acides comme décrit ci-après, on préfère que le résidu d'acide soit celui d'un acide cyclopropane carboxylique tel que l'acide chrysanthémique ou un acide 2,2-diméthyl-3-(dihalovinyl)cyclopropane carboxylique, l'acide 2,2-diméthyl-3-(dibromovinyl)cyclopropane carboxylique, particulièrement dans la forme (1R,cis), étant plus spécialement intéressant.
- En outre, on préfère généralement que D soit l'hydrogène et que le groupe substituant $-\text{CH}=\text{CHX}$ soit disposé sur le noyau benzénique à la position trois ou quatre par rapport à la liaison ester. Les composés dans lesquels les hydrogènes de la double liaison du groupe substituant sont disposés dans la configuration Z (sous forme d'isomère pur ou non) sont particulièrement intéressants, le 3(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropane carboxylate de 4(Z-3-chloroallyl)benzyle (1R)cis présentant une toxicité particulièrement élevée. Le groupe A quand il est présent représente typiquement le méthyle, et les composés dans lesquels deux groupes alkyle, par exemple méthyle, sont disposés aux positions 2 et 6 du noyau par rapport à la liaison ester sont particulièrement intéressants.

X représente de préférence le fluor, le chlore ou le brome, le chlore étant préféré.

Les esters de formule I peuvent être préparés en faisant réagir un acide RCO_2H ou un dérivé estérifiable de celui-ci avec un intermédiaire de formule II :

35



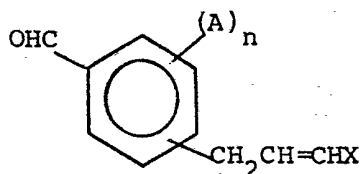
II

dans laquelle Y représente un hydroxyle ou un halogène, par exemple le chlore.

Les intermédiaires de formule II constituent un autre objet
5 de l'invention.

Les intermédiaires de formule II dans lesquels Y représente -OH peuvent être produits à partir d'aldéhydes de formule IIA qui entrent également dans le champ de la présente invention.

10

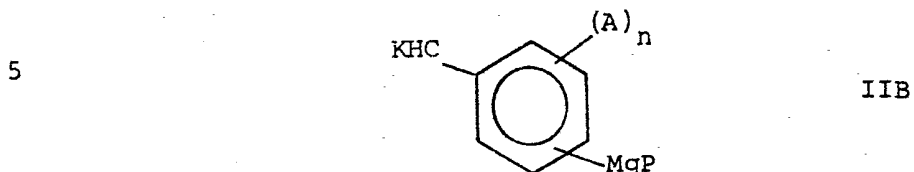


15 Selon un autre aspect de la présente invention, un composé de formule II dans lequel Y représente OH et D représente l'hydrogène est produit à partir d'un composé de formule IIA par réduction de celui-ci. Une telle réduction peut être une
20 réduction à l'hydrure utilisant un réactif tel qu'un hydrure de lithium et d'aluminium.

Selon encore un autre aspect de la présente invention, un composé de formule II dans lequel Y représente OH et D représente le groupe cyanogène est produit à partir d'un composé de
25 formule IIA par traitement par un cyanure de métal alcalin. La réaction est typiquement conduite en milieu acide dans un mélange réactionnel homogène comprenant un solvant mixte aqueux organique.

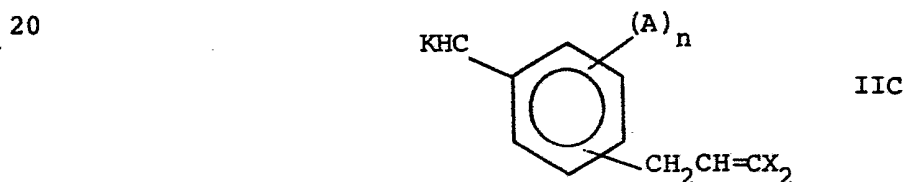
30 Les intermédiaires de formule II dans lesquels Y représente un halogène et D représente l'hydrogène peuvent être produits à partir d'intermédiaires de formule II dans lesquels Y représente -OH et D représente l'hydrogène, selon un autre aspect de l'invention, en traitant ce dernier intermédiaire par un
35 réactif d'halogénéation de la classe utilisée pour convertir les acides carboxyliques en halogénures d'acides, par exemple $\text{SO}(\text{hal})_2$, notamment avec la pyridine, ou $\text{P}(\text{hal})_3$, hal représentant le chlore ou le brome.

Les composés de formule IIA peuvent être produits selon un autre aspect de la présente invention en faisant réagir un réactif de Grignard de formule IIB :



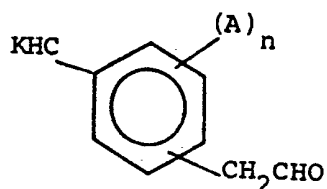
dans laquelle P représente le brome ou l'iode et K représente
 10 un groupe acétal, notamment $-\text{OCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}-$, avec un complexe formé entre un composé $\text{Q}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$, dans lequel Q représente le brome ou le chlore, notamment le chlore, et le bromure cuivreux ou un mélange de chlorures de lithium et
 15 un acide aqueux doux tel que NH_4Cl .

Les composés de formule IIA peuvent alternativement être produits, selon un autre aspect de la présente invention, en faisant réagir un composé de formule IIC :



25 par un agent de réduction sélective hybride tel que le dihydro-bis(2-méthoxyéthoxy)aluminate de sodium et en hydrolysant ensuite le groupe acétal, par exemple à l'aide d'acide dilué. Ce dernier procédé pour produire les composés de formule IIA convient particulièrement quand X représente le fluor. Les
 30 isomères E et Z du 3-halogénoallylbenzaldéhyde sont généralement obtenus tous les deux et peuvent être séparés par des techniques connues telles que la distillation ou la chromatographie, par exemple la chromatographie en phase gazeuse.

35 Les composés de formule IIC peuvent être obtenus selon un autre aspect de l'invention par réaction de Wittig d'un composé de formule IID avec un halogénure de carbone CX_2W_2 dans lequel W représente un halogène dont le poids atomique n'est pas inférieur au poids atomique de X, de préférence, quand X
 40 représente le fluor, en présence de poudre de zinc.

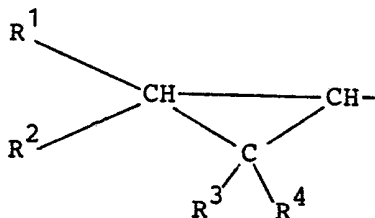


IID

5

Dans les composés de formule I, R représente le résidu d'un
acide carboxylique RCOOH dont on sait qu'il est capable de
former des composés pesticides par estérification avec
l'alcool α -cyano-3-phénoxybenzyle. On connaît un grand
nombre d'acides carboxyliques qui forment des composés pesti-
cides de ce type et ces acides carboxyliques entrent pour la
plupart dans deux groupes clairement définis. Le premier
groupe est celui des acides cyclopropane carboxyliques dans
lesquels R est un groupe de formule :

15



III

20

Dans la formule III, R^3 et R^4 sont normalement des groupes
alkyle, habituellement le même groupe alkyle, contenant 1 à 4
atomes de carbone, et, comme il est bien connu dans la tech-
nique, la substitution par deux groupes méthyle donne normale-
ment une activité élevée.

25

R^2 , dans la formule III, est normalement l'hydrogène ou un
groupe alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone et l'expérience
montre que l'activité est habituellement maximale lorsque R^2
est l'hydrogène, sauf dans les composés où R^1 est aussi un
groupe alkyle, auquel cas R^2 est de préférence un groupe
alkyle, R^1 , R^2 , R^3 et R^4 étant avantageusement tous le même
groupe alkyle, par exemple méthyle.

30

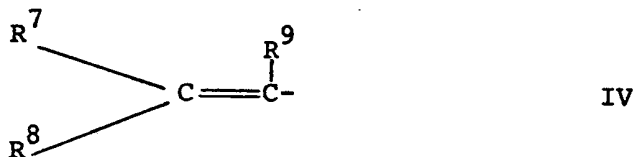
35

Dans la formule III, R^1 peut être l'hydrogène ou un groupe
acyclique ou carbocyclique substitué ou non substitué. Quand
 R^1 est un groupe hydrocarboné non substitué, ce peut être un
groupe acyclique ou carbocyclique saturé ou non saturé,

à chaîne droite ou ramifiée, tel qu'un groupe alkyle, un groupe alkényle ou alkadiényle ou un groupe cycloalkyle, cycloalkylalkyle ou cycloalkylalkényle. Ces groupes hydrocarbonés contiennent de préférence jusqu'à 10, et particulièrement jusqu'à 6 atomes de carbone.

Quand le groupe R^1 est substitué, c'est de préférence l'un des groupes hydrocarbonés mentionnés ci-dessus substitué par un ou plusieurs groupes halogène qui peuvent être le fluor, le chlore ou le brome ou par un groupe alkoxy ou oximino ou un groupe alkoxy-carbonyle, comme dans le groupe R^1 particulièrement intéressant de formule $-CH=CHCO_2R_x$ dans lequel R_x représente un groupe alkyle contenant notamment 1 à 4 atomes de carbone. Quand les substituants sont deux ou plusieurs halogènes, les substituants ne sont pas nécessairement le même halogène, alors que quand des groupes alkoxy sont présents ils contiennent de préférence jusqu'à 4 atomes de carbone et sont normalement des groupes méthoxy.

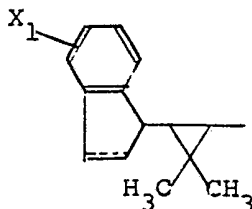
Une structure d'une valeur particulière pour le groupe R^1 est celle de la formule IV :



dans laquelle R^7 et R^8 , qui peuvent être identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe trifluorométhyle ou un halogène, deux halogènes identiques ou différents pouvant être présents, choisis de préférence parmi le fluor, le chlore et le brome. R^7 ou R^8 peut aussi représenter l'hydrogène ou un groupe phényle ou phényle substitué. Alternativement, R^7 et R^8 peuvent former ensemble une chaîne hydrocarbonée bivalente, saturée ou insaturée, substituée ou non-substituée, droite ou ramifiée, qui peut être substituée par un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple O, N ou S, de sorte que R^7 et R^8 forment avec l'atome de carbone auquel ils sont attachés un cycle carbocyclique ou hétérocyclique contenant de préférence 5 à 7

atomes, éventuellement 1 ou 2 doubles liaisons carbone-carbone et éventuellement un ou plusieurs substituants alkyle (C_1 à C_4) ou halogène sur le cycle aliphatique. D'autres composés intéressants sont ceux dans lesquels

- 5 R est un groupe de structure :



10

dans laquelle la ligne interrompue représente une double liaison facultative et X_1 représente H ou un halogène tel que le chlore.

- 15 Des acides cyclopropane carboxyliques dont peuvent dériver structuralement les composés de formule I de l'invention sont en particulier les suivants :

20 l'acide chrysanthémique, en particulier l'acide chrysanthémique (1R)-trans;

l'acide pyréthrique;

l'acide diméthylcyclopropanecarboxylique;

25

l'acide triméthylcyclopropanecarboxylique;

l'acide tétraméthylcyclopropanecarboxylique;

30

l'acide 2,2-diméthyl-3-(cyclopentylidèneméthyl)cyclopropanecarboxylique;

l'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dibromovinyl)cyclopropanecarboxylique; en particulier son isomère (1R)-cis;

35

l'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylique, en particulier son isomère (1R)-cis;

l'acide 2,2-diméthyl-3-(1,2,2,2-tétrabromoéthyl)cyclopropanecarboxylique;

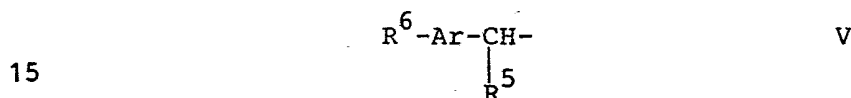
40

l'acide 2,2-diméthyl-3-(1,2-dibromo-2,2-dichloroéthyl)cyclopropanecarboxylique;

l'acide 2,2-diméthyl-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoropropényl)-
5 cyclopropanecarboxylique;

l'acide 2,2-diméthyl-3-(tétrahydro-2-oxo-thien-3-ylidène-méthyl)cyclopropanecarboxylique..

10 La seconde grande classe d'acides carboxyliques dont peuvent dériver structuralement les esters de formule I sont les esters aryliques α -substitués de l'acide acétique. Dans ces composés, R de la formule I a normalement la structure :

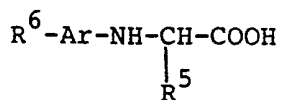


dans laquelle Ar représente un résidu aryle bivalent, R^5 représente un résidu hydrocarboné saturé ou insaturé, à chaîne droite ou ramifiée, acyclique ou cyclique, et R^6 représente
20 l'hydrogène ou un ou plusieurs substituants alkyle, alkoxy (y compris les groupes alkoxy substitués tels que OCF_3 et $OCHF_2$) ou halogène.

Ar est normalement un résidu aryle basé sur un noyau benzénique
25 bien que d'autres résidus aryle, par exemple des résidus polynucléaires, soient également intéressants. R^5 est normalement un groupe hydrocarboné saturé à chaîne droite ou ramifiée, particulièrement un groupe alkyle contenant jusqu'à 8 atomes de carbone, et il est souvent souhaitable que ce groupe alkyle
30 contienne au moins un atome de carbone secondaire, en particulier quand cet atome de carbone secondaire est lié directement à l'atome de carbone lié directement au groupe aryle substitué par R^6 . Ainsi, R^5 est de préférence un groupe isopropyle ou un groupe butyle secondaire. R^5 peut aussi être un
35 résidu cycloaliphatique, contenant encore de préférence un atome de carbone secondaire immédiatement adjacent à l'atome de carbone portant le groupe phényle substitué par R^6 , par exemple R^5 peut être un groupe cyclopropyle ou un groupe cyclopropyle substitué par un alkyle. R^5 peut aussi être un groupe
40 cycloalkylalkyle.

R^6 est de préférence un ou plusieurs substituants halogène ou halogénés, par exemple F, Cl, Br ou $OCHF_2$ ou OCF_3 , et, quand plus d'un substituant halogène ou halogéné est présent, il s'agit normalement, mais non nécessairement, du même halogène. Quand R^6 est un groupe alkyle ou alkoxy, il contient de préférence jusqu'à 4 atomes de carbone et, ici encore, quand plusieurs tels groupes sont présents, ils ne sont pas nécessairement identiques. Quand un seul substituant R^6 est présent, il est de préférence en position para. Quand plusieurs substituants R^6 sont présents, la position para est de préférence occupée en conjonction avec une ou plusieurs des positions ortho et méta.

Une autre classe d'acides carboxyliques dont peuvent dériver structuralement les esters de l'invention est constituée par les acides arylaminoacétiques α -substitués du type :



dans lesquels R^5 , R^6 et Ar sont tels que définis ci-dessus.

Parmi les acides phénylacétiques α -substitués dont peuvent dériver structuralement des esters de formule I, on peut citer :

25

l'acide α -isopropyl-p-chlorophénylacétique;

l'acide α -cyclopropyl-p-chlorophénylacétique;

30 l'acide α -cyclopropyl-p-méthylphénylacétique;

l'acide α -isopropyl-p-(difluorométhoxy)-phénylacétique;

35 l'acide α -isopropyl-(2-chloro-4-trifluorométhylanilino)acétique.

Les composés de l'invention manifestent une isomérisie optique, l'atome de carbone portant le substituant D pouvant exister dans la configuration R ou S, et la présente invention s'étend

aux composés dans lesquels la configuration est pratiquement complètement R, à ceux dans lesquels la configuration est pratiquement complètement S et à leurs mélanges.

- 5 Les composés de l'invention dans lesquels R représente un résidu cyclopropane substitué de formule III peuvent exister sous la forme d'isomères à la fois géométriques et optiques. La cause en est la substitution dissymétrique en C₁ et C₃ sur le cycle cyclopropane. Les composés de la présente invention
10 comprennent des isomères dans lesquels les atomes d'hydrogène en C₁ et C₃ sur le cycle sont pratiquement complètement dans la configuration cis ou pratiquement complètement dans la configuration trans ou leurs mélanges. La présente invention comprend aussi des composés dans lesquels la configuration en
15 C₁ est pratiquement complètement R ou pratiquement complètement S et leurs mélanges. Dans les composés de l'invention dans lesquels R représente un groupe de formule III, la configuration optique en C₁ et C₃ ne peut pas varier indépendamment de la configuration géométrique des atomes d'hydrogène en C₁ et C₃
20 sur le cycle cyclopropane. Il en résulte que la configuration du cycle cyclopropane peut être définie uniquement en spécifiant la configuration optique en C₁ et la configuration géométrique des atomes d'hydrogène en C₁ et C₃ et, à titre de définition, nous avons adopté une nomenclature de la forme
25 (1R)-cis, (1R)-trans, etc., l'indication de la configuration optique en C₃ n'étant pas nécessaire car elle est fixée lorsque les deux autres variables sont définies. L'adoption de cette nomenclature évite la confusion qui pourrait naître si l'on désignait par R ou S la même configuration optique en C₃ selon
30 la nature des substituants du cycle cyclopropane et même de ceux de la chaîne latérale.

Quand R est un groupe de formule III dans lequel R¹ est un groupe de formule IV dans lequel la substitution sur la liaison
35 éthylénique est asymétrique, c'est-à-dire R⁷ ≠ R⁸, la configuration de cette partie de la molécule peut être pratiquement complètement sous la forme E ou pratiquement complètement sous la forme Z ou les deux mélangées.

Quand R est un groupe de formule V, l'atome de carbone auquel R⁵ est lié peut exister pratiquement complètement dans la configuration S ou pratiquement complètement dans la configuration R ou être un mélange des deux formes.

5

Les composés de la présente invention peuvent être sous forme d'isomères simples mais, compte tenu du fait que les composés ont au moins un centre d'asymétrie et souvent plusieurs, les composés de l'invention sont normalement sous forme de mélanges
10 d'isomères, bien que ces mélanges d'isomères puissent être optiquement actifs et/ou pratiquement complètement sous une seule forme géométrique.

Les composés de la présente invention peuvent être préparés
15 par une estérification impliquant la réaction d'un alcool de formule II ou d'un dérivé estérifiable de celui-ci avec un acide carboxylique de formule RCOOH ou un dérivé estérifiable de celui-ci. Il est habituellement commode en pratique de faire réagir un alcool de formule II avec un chlorure d'acide de
20 formule RCOCl ou de faire réagir un sel de l'acide carboxylique, par exemple un sel d'argent ou de triéthylammonium, avec un dérivé d'halogénure de benzyle, c'est-à-dire un halogénure de monohalogénoalkylbenzyle ou de cyanobenzyle qui peut être alkylé au noyau ou d'estérifier l'acide carboxylique avec
25 l'alcool en présence de dicyclohexylcarbodiimide comme catalyseur.

Alternativement, les esters de l'invention peuvent être préparés par transestérification en faisant réagir un ester d'alkyle en
30 C₁ à C₆ de l'acide carboxylique avec un alcool benzylique de formule II en présence d'un catalyseur basique de transestérification. Ce procédé n'est habituellement pas satisfaisant quand la molécule contient un autre résidu sensible aux bases, par exemple quand l'acide carboxylique est l'acide pyréthrique.

35

Un ou plusieurs des esters pesticides de formule I peuvent être formulés avec un véhicule ou diluant inerte pour donner des compositions pesticides et de telles compositions constituent un autre aspect de la présente invention. Ces compositions

peuvent être sous forme de poudres et de solides granulaires, poudres mouillables, serpentins à moustiques et autres préparations solides, ou d'émulsions, concentrés émulsifiables, liquides à vaporiser et aérosols et autres préparations
5 liquides après addition de solvants, diluants et agents surfactants appropriés.

Les compositions formulées de manière convenable pour lutter contre les insectes du sol, notamment par traitement du sol,
10 sont particulièrement intéressantes. Pour cette application, les compositions contenant les composés I décrits plus haut conviennent particulièrement car elles ont généralement des poids moléculaires plus bas que beaucoup de pyréthroïdes décrits précédemment, et on envisage que leurs pressions de
15 vapeur relativement élevées leur permettent de diffuser à travers le sol.

Les compositions pesticides de l'invention contiennent normalement de 0,001 à 25% en poids du composé de formule I mais les
20 compositions peuvent contenir des concentrations plus élevées d'ingrédients actifs de formule I, par exemple jusqu'à 95% pour les compositions vendues sous forme de concentrés à diluer avant usage par l'utilisateur final.

25 Les compositions de l'invention peuvent contenir des diluants tels que des huiles d'hydrocarbures, par exemple du xylène ou d'autres fractions de pétrole, de l'eau, des agents surfactants anioniques, cationiques ou non-ioniques, des anti-oxydants et d'autres stabilisants ainsi que des parfums et
30 des colorants. Le type et les proportions de ces ingrédients inertes peuvent être ceux utilisés traditionnellement dans les compositions pesticides contenant des composés du genre pyréthroïde.

35 Outre ces ingrédients inactifs, les compositions de la présente invention peuvent contenir un ou plusieurs autres ingrédients actifs qui peuvent être d'autres composés pesticides du type pyréthroïde ou d'autres types et la composition peut aussi comprendre des synergistes du type capable de façon connue

d'exalter l'activité de la pyréthrine naturelle et des insecticides du genre pyréthroïde. Les synergistes de ce type comprennent le butylate de pipéronyle, le tropital et le sésamex.

- 5 Les composés de formule I peuvent être utilisés pour lutter contre les invasions d'insectes dans les domaines domestique, horticole, agricole et médical, y compris vétérinaire. Les composés ou compositions de l'invention peuvent être utilisés
- 10 pour combattre les invasions d'insectes en traitant les insectes ou les surfaces ou les milieux susceptibles d'être infestés par les insectes avec des quantités efficaces de composés actifs de formule I ou de compositions les contenant. Par exemple, ils peuvent être utilisés dans un milieu domes-
- 15 tique pour vaporiser des pièces et combattre les invasions de mouches ou d'autres insectes, ils peuvent être utilisés pour traiter des récoltes ou céréales sèches emmagasinées pour combattre les invasions d'insectes ou autres, ils peuvent être utilisés pour pulvériser les cultures sur pieds, par exemple
- 20 le coton ou le riz, pour combattre les invasions d'insectes courants et ils peuvent être utilisés dans le domaine médical ou vétérinaire, par exemple en pulvérisations de bétail pour prévenir ou traiter les invasions d'insectes ou autres.
- 25 Bien que, comme indiqué précédemment, il soit particulièrement intéressant pour le traitement des sols pour lutter contre les insectes tels que *Delia antiqua*, les composés peuvent aussi trouver application dans la lutte contre l'acqui-
- 30 sition de virus par les plantes et/ou leur transmission dans les plantes, particulièrement lorsqu'ils sont véhiculés par des pucerons tels que *Myzus persicae*, le puceron du pêcher et de la pomme de terre.

Les composés sont en outre intéressants pour la lutte contre

35 les insectes tels que ceux :

de la classe des Isopodes, par exemple *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare* et *Porcellio scaber*;

- de la classe des Diplopodes, par exemple *Blaniulus guttulatus*;
- de la classe des Chilopodes, par exemple *Geophilus carphagus* et *Scutigera spec.*;
- 5 de la classe des Symphytes, par exemple *Scutigera*
immaculata;
- de l'ordre des Thysanoures, par exemple *Lepisma saccharina*;
- 10 de l'ordre des Collembolés, par exemple *Onychiurus armatus*;
- de l'ordre des Orthoptères, par exemple *Blatta orientalis*,
Periplaneta americana, *Leucophaea madarae*, *Blattella germanica*,
- 15 *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria*
migratorioides, *Melanoplus differentialis* et *Schistocerca*
gregaria;
- de l'ordre des Dermaptères, par exemple *Forficula auricularia*;
- 20 de l'ordre des Isoptères, par exemple *Reticulitermes* spp.;
- de l'ordre des Anoploures, par exemple *Phylloxera vastatrix*,
Pemphigus spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp.
- 25 et *Linognathus* spp.;
- de l'ordre des Mallophages, par exemple *Trichodectes* spp.
et *Demalinea* spp.;
- 30 de l'ordre des Thysanoptères, par exemple *Hercinothrips*
femoralis et *Thrips tabaci*;
- de l'ordre des Hétéroptères, par exemple *Eurygaster* spp.,
Dysdercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,
- 35 *Rhodnius proliis* et *Triatoma* spp.;
- de l'ordre des Homoptères, par exemple *Aleurodes brassicae*,
Bemisia tabaci, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,
Brevicoryne brassicae, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,

Doralis pomi, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,
Macrosiphum avenae, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aondiiella aurantii*,
 5 *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. et *Psylla* spp.;

de l'ordre des Lépidoptères, par exemple *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*,
 10 *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,
 15 *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima* et *Tortrix viridana*;

20 de l'ordre des Coléoptères, par exemple *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp.,
 25 *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*,
 30 *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis* et *Costelytra zealandica*;

35 de l'ordre des Hyménoptères, par exemple *Diprion* spp., *Hoplacampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* et *Vespa* spp.;

de l'ordre des Diptères, par exemple *Aedes* spp., *Anopheles*

spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp.,
Fannia spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp.,
Chrysomyia spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp.,
Hyppobosca spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp.,
 5 *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*,
Phorbia spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus*
oleae et *Tipula paludosa*;

de l'ordre des Siphonaptères, par exemple *Xenopsylla cheopis*
 10 et *Ceratophyllus* spp.;

de la classe des Arachnides, par exemple *Scorpio maurus* et
Latrodectus mactans;

15 de l'ordre des Acariens, par exemple *Acarus siro*, *Argas* spp.,
Ornithodoros spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptura oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp.,
Amblyomma spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp.,
Chorioptes spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia*
 20 *praetiosa*, *Panonychus* spp. et *Tetranychus* spp.

L'invention est illustrée par les exemples ci-après.

Les températures sont en °C.

25

EXEMPLE 1

4(Z-3-chloroallyl)benzaldéhyde

30 On couvre par 10 ml de THF 1,15 g de magnésium sec placé sous
 azote sec dans un flacon et on ajoute un cristal d'iode. On
 ajoute 5 ml d'une solution de 10 g d'éthylène-acétal de 4-bromo-
 benzaldéhyde dans 40 ml de THF, et après échauffement on re-
 froidit à 15°C, et on ajoute le reste de l'acétal sur une durée
 35 de 15 mn, après quoi on agite pendant 1 heure. On prépare un
 mélange de 0,35 g de chlorure de lithium et de 0,70 g de chlo-
 rure de cuivre (I) dissous dans le THF, qu'on traite par 8,0 g
 de Z-1,3-dichloropropène obtenus par distillation
 de 1,3-dichloropropène du commerce comprenant un mélange des

isomères E et Z, et qu'on refroidit à -20°C . On ajoute alors la solution de Grignard ci-dessus (dans des conditions excluant l'humidité) à cette solution pendant 5 mn, et on réchauffe à 20°C en agitant pendant 16 heures. On ajoute une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium et on évapore la couche organique sous pression réduite jusqu'à un petit résidu, qu'on dissout dans 100 ml de THF, on refroidit à -10°C , on traite par 50 ml de HCl 3N, puis on agite à 20°C pendant 1 heure. On partage le produit entre l'éther et l'eau, on lave la couche d'éther par une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 , par H_2O et par une solution aqueuse saturée de NaCl, on sèche (MgSO_4) et on passe le résidu en chromatographie sur florisil. On recueille la fraction éluée par le diéthyléther à 15% dans l'éther de pétrole de point d'ébullition $60-80^{\circ}\text{C}$ et on le purifie par HPLC préparative. Rendement : 1,12 g (14%)
 n_D^{20} 1,5655.

EXEMPLE 2

20 Alcool 4(Z-3-chloroallyl)benzylique

On ajoute 0,22 g de l'aldéhyde de l'exemple 1 dans 5 ml d'éther à 0,08 g d'hydruure de lithium et d'aluminium dans 5 ml d'éther, et on agite le mélange à 20°C pendant 1 heure. Après avoir ajoutésuccessivement goutte à goutte 80 μl d'eau, 80 μl de NaOH à 15% et 240 μl d'eau, on évapore la couche d'éther claire (+ lavages) en un résidu d'alcool 4(Z-3-chloroallyl)-benzylique. Rendement : 0,19 g (86%) n_D^{20} 1,5529.

30 EXEMPLE 3

(1R)cis-3(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate de 4(Z-3-chloroallyl)benzyle

35 A une solution de 0,11 g de (1R)cis-3(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate dans 3 ml de CH_2Cl_2 refroidi à 0°C on ajoute successivement 0,070 g d'alcool 4(Z-3-chloroallyl)benzylique dans 2 ml de CH_2Cl_2 , 0,076 g de N,N^1 dicyclohexylcarbodiimide dans 2 ml de CH_2Cl_2 et 0,010 g de 4-diméthyl-

aminopyridine . On agite ce mélange pendant 30 mn à 0°C puis 16 heures à 20°C. On filtre le précipité obtenu, on évapore le filtrat sous pression réduite et on passe le résidu en chromatographie sur florisil. On évapore la fraction éluee
5 par le diéthyléther à 7% dans l'éther de pétrole de point d'ébullition 60-80°C en un résidu de (1R)cis-3(2,2-dibromo-vinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate de 4(Z-3-chloro-allyl)benzyle (0,15 g), 91%, n_D^{20} 1,5684.

10 EXEMPLES 4 à 7E

Les aldéhydes de formule IIA sont préparés d'une façon générale suivant le procédé décrit dans l'exemple 1, le rendement et l'indice de réfraction étant donnés dans le Tableau 1.

15

On prépare les 3- et 4-(3-bromoallyl)benzaldéhyde comme décrit dans l'exemple 1 respectivement à partir des 3- et 4-bromo-benzaldéhyde, mais en utilisant un mélange d'isomères E et Z de 1,3-dibromopropène et du bromure cuivreux à la place du
20 mélange de chlorure de lithium et de chlorure cuivreux. On sépare l'aldéhyde résultant en isomères E et Z par HPLC sur silice en éluant par le diéthyléther à 4% dans l'éther de pétrole de point d'ébullition 60-80°C.

25 On prépare l'éthylène-acétal du 2,6-diméthyl-4-bromobenzaldéhyde pour conversion en 2,6-diméthyl-4-(Z-3-chloroallyl)-benzaldéhyde en adaptant comme suit le procédé décrit dans Organic Synthesis, Volume V, page 139, pour la préparation de 2-bromo-4-méthylbenzaldéhyde :

30

A. Formaldoxime

On chauffe dans 160 ml d'eau un mélange de 11,5 g (0,383 mole) de paraformaldéhyde et de 26,2 g (0,377 mole) de chlorhydrate
35 d'hydroxylamine jusqu'à obtention d'une solution claire (environ 10 mn à 80°C). On ajoute 50,8 g d'acétate de sodium hydraté et on chauffe le mélange à reflux pendant 15 mn pour obtenir une solution aqueuse à 10% de formaldoxime.

B. Sel de diazonium

On ajoute lentement en refroidissant (15°C) 56,4 ml de HCl concentré à un mélange de 50,0 g (0,25 mole) de bromoxylidine et de 80 ml d'eau. La suspension violette vire au gris et on ajoute encore de l'eau (80 ml). On refroidit alors le mélange au-dessous de 5°C dans de la glace et du sel. On ajoute goutte à goutte 17,5 g (0,254 mole) de nitrite de sodium dans 40 ml d'eau en maintenant la température au-dessous de 5°C. On continue d'agiter pendant 15 mn et on obtient une solution orange et un peu de suspension violette. On neutralise la solution en ajoutant 21,9 g de NaOAc dans 40 ml d'eau. On filtre le mélange sur un verre fritté grossier et on le conserve au froid.

15

C. Aldéhyde

On dissout dans l'eau 6,5 g de sulfate de cuivre hydraté qu'on mélange avec la formaldoxime aqueuse, 1,0 g de Na_2SO_3 et une solution de 160 g d'acétate de sodium dans 170 ml d'eau. On maintient le mélange à 10°C environ par un bain d'eau et de glace et on l'agite vigoureusement. On ajoute la solution aqueuse de diazonium par fractions au moyen d'un entonnoir en raison de l'effervescence qui se produit. On poursuit l'agitation toute la nuit. On ajoute au matin 250 ml de HCl concentré, on chauffe le mélange à reflux pendant 90 mn, puis on le distille à la vapeur en recueillant 2000 ml de distillat. Après extraction par l'éther (2 x 200 ml), on lave celui-ci avec une solution saturée de NaHCO_3 , H_2O , une solution saturée de NaCl, on sèche sur MgSO_4 pour obtenir 34,2 g d'un liquide orange qui se solidifie au refroidissement.

On ajoute ce résidu en refroidissant à une solution aqueuse à 40% de métabisulfite de sodium (50 g + 75 ml H_2O). On agite toute la nuit, le précipité crème devenant plus épais. On filtre le précipité et on le lave à l'eau puis à l'éther. On met le précipité en suspension dans l'eau et on ajoute H_2SO_4 concentré en refroidissant. On chauffe le mélange doucement à reflux pendant 90 mn, on refroidit, on extrait à l'éther,

on traite les extraits par une solution saturée de NaHCO_3 , H_2O et une solution aqueuse saturée de NaCl , on sèche sur MgSO_4 et on élimine le solvant pour obtenir 13,34 g d'aldéhyde (25%) sous forme d'aiguilles blanches.

5

D. Acétal

On chauffe à reflux pendant une nuit un mélange de 30,7 g d'aldéhyde, 8,94 g d'éthylèneglycol, 0,4 g d'acide p-toluènesulfonique et 150 ml de benzène dans un appareil Dean & Stark, et on recueille 2,6 ml de H_2O . On refroidit le mélange qu'on agite avec K_2CO_3 pendant 30 mn, on filtre et on élimine le K_2CO_3 à l'éther et au solvant. On distille le résidu sous vide (point de fusion : environ 100°C) pour obtenir le produit, point d'ébullition : $108-118^\circ\text{C}$ sous 0,05 mm Hg, 34,33 g (93%).

15

Les 3- et 4-(3-fluoroallyl)benzaldéhyde sont préparés par le procédé suivant, donné pour le 3-(3-fluoroallyl)benzaldéhyde :

20 A. Ethylène-acétal du 3-(formylméthyl)benzaldéhyde

On mélange à 70 ml de dichlorométhane 2,0 g d'éthylène-acétal de 3-allylbenzaldéhyde (préparé par le procédé de l'exemple 1 à partir d'éthylène-acétal de 3-bromobenzaldéhyde en utilisant Cu(I)Br seul et le bromure d'allyle, mais en supprimant l'hydrolyse par HCl 3N) qu'on soumet à -78°C à un courant d'ozone jusqu'à introduction d'un léger excès (15 mn). Toujours à basse température on ajoute au mélange 15 ml d'acide acétique, 1,5 ml d'eau et 10 g de zinc et on laisse réchauffer à -5°C . Après filtration à travers la célite, on dilue le mélange à l'eau, on extrait par le dichlorométhane, on lave l'extrait par une solution saturée de bicarbonate de sodium et on sèche. La distillation donne 1,6 g de produit, point d'ébullition : $58-65^\circ\text{C}$ sous 0,1 mm Hg, n_D^{20} 1,5304.

30

35

B. Ethylène-acétal de 3(3,3-difluoroallyl)benzaldéhyde

On ajoute sous hydrogène à 0°C pendant 15 mn une solution de 6,0 g de triphénylphosphine dans 10 ml de diméthylacétamide

à un mélange agité de 4,8 g de dibromodifluorométhane et de 1,5 g de l'aldéhyde du A dans 15 ml de diméthylacétamide. Après 30 mn à 20°C, on ajoute par petites fractions 0,5 g de poudre de zinc et on chauffe le mélange à 100°C pendant 1 h. Après refroidissement, on filtre le mélange, on agite avec de l'eau et on extrait trois fois par l'éther. On passe l'extrait en chromatographie sur florisil pour obtenir 0,9 g de produit, n_D^{20} 1,5172, après une fraction constituée principalement par la triphénylphosphine.

C. 3(3-fluoroallyl)benzaldéhyde

On chauffe à 110°C pendant 7 heures dans 10 ml de toluène 0,5 g de l'acétal difluoré du B et 1 g d'une solution à 70% de dihydro-bis(2-méthoxyéthoxy)aluminate de sodium dans le toluène, puis on refroidit. On agite le mélange réactionnel avec 30 ml de HCl 3N à 20°C pendant 2 heures, puis on lave la couche organique (combinée avec un extrait à l'éther de la couche aqueuse), on sèche et on évapore pour obtenir 0,32 g de produit, n_D^{20} 1,5440, qui, d'après la RMN 'H, est un mélange d'isomères E et Z.

TABLEAU I
Aldéhydes de formule IIA

Ex n°	(A) _n	Position de la chaîne latérale	Configu- ration dans la chaîne latérale	X	Rende- ment (%)	Indice de réfraction (n_D^{20})
4	H	4	E	Cl	8	1,5671
5	H	3	Z	Cl	8	1,5621
6	H	3	E	Cl	7	1,5660
7	2,6-diméthyle	4	Z	Cl	11	1,5663
7A	H	3	E	Br	4	1,5866
7B	H	3	Z	Br	2	1,5820
7C	H	4	E(80%) + Z(20%)	Br	3	1,5861
7D	H	4	Z(90%) + E(10%)	Br	7	1,5830
7E	H	3	E + Z	F	36	1,5440

EXEMPLES 8 à 11

On prépare des alcools de formule II selon le procédé décrit dans l'exemple 2, le rendement et l'indice de réfraction
5 étant donnés dans le Tableau II.

TABLEAU II
Alcools de formule II (D=H)

Ex. n°	(A) _n	Position de la chaîne latérale	Configu- ration dans la chaîne latérale	X	Rende- ment (%)	Indice de réfraction (n _D ²⁰)
8	H	4	E	Cl	93	1,5567
9	H	3	Z	Cl	98	1,5561
10	H	3	E	Cl	96	1,5578
11	2,6-diméthyle	4	Z	Cl	75	1,5584
11A	H	3	E	Br	95	1,5767
11B	H	3	Z	Br	82	1,5738
11C	H	4	E(80%) + Z(20%)	Br	100	1,5709
11D	H	4	Z(90%) + E(10%)	Br	100	1,5729
11E	H	3	E + Z (env.5/1)	F	70	1,5316

EXEMPLE 12Cyanhydrine-4-(Z-3-chloroallyl)benzaldéhyde

On traite 0,3 g de l'aldéhyde de l'exemple 1 et 0,5 g de
cyanure de potassium dans 1,4 ml d'eau et 5 ml de THF par
1,5 ml d'acide sulfurique à 40% en refroidissant entre 3 et 8°C.
Après 1 heure à 20°C, on ajoute de l'eau et on extrait le
mélange réactionnel par l'éther. On lave les extraits à l'eau
et au NaCl saturé, on sèche sur MgSO₄ et on évapore en un
résidu d'alcool α-cyano-4-(Z-3-chloroallyl)benzylique (0,33 g,
96%) n_D²⁰ 1,5549.

EXEMPLES 13 à 15

On prépare des cyanhydrines de formule II selon le procédé décrit dans l'exemple 12, le rendement et l'indice de réfraction étant donnés dans le Tableau III.

TABEAU III

Ex. n°	(A) _n	D	Position de la chaîne latérale	Configuration dans la chaîne latérale	X	Rendement (%)	Indice de réfraction (n _D ²⁰)
13	H	CN	4	E	Cl	98	1,5505
14	H	CN	3	Z	Cl	98	1,5454
15	H	CN	3	E	Cl	78	1,5408

EXEMPLES 16 à 46

On prépare des esters de formule I selon le procédé décrit dans l'exemple 3, ou selon le procédé ci-après pour la production du (1R)cis-3-(2,2-dibromovinyl)2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate de 4(Z-3-chloroallyl)-2,6-diméthylbenzyle de l'exemple 28, le rendement et l'indice de réfraction étant donnés dans le Tableau IV :

25 (1R)cis-3-(2,2-dibromovinyl)2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate de 4(Z-3-chloroallyl)-2,6-diméthylbenzyle

On ajoute 0,088 g de l'alcool de l'exemple 11 dans 2 ml de benzène à 0,134 g de chlorure de (1R)cis-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxyle dans 3 ml de benzène. On ajoute alors 0,06 ml de pyridine et on agite le mélange à 20°C pendant 16 heures. On passe en chromatographie sur florisil et on évapore la fraction éluée par l'éther à 7% dans l'éther de pétrole en un résidu du composé à préparer (0,15 g, 73%) n_D²⁰ 1,5624.

L'activité pesticide est évaluée à l'égard des mouches domestiques et des chrysomèles du cresson en utilisant les techniques suivantes :

Mouches domestiques (Musca domestica)

On traite les mouches femelles sur le thorax par une goutte d'un microlitre d'insecticide dissous dans l'acétone. On
5 utilise deux échantillons de 15 mouches pour chaque dose et 6 doses par composé à tester. Après traitement, on garde les mouches à une température de $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$ et on évalue la destruction 24 et 48 heures après traitement. On calcule les valeurs de DL_{50} en microgrammes d'insecticide par mouche et on calcule
10 les toxicités relatives en fonction inverse des valeurs de DL_{50} (voir Sawicki et al., Bulletin of the World Health Organisation, 35, 893 (1966) et Sawicki et al., Entomologia and Exp. Appli. 10, 253 (1967)).

15 Chrysomèles du cresson (Phaedon cochleariae Fab)

On applique des solutions dans l'acétone des composés à tester sur le ventre de chrysomèles adultes en utilisant un applicateur de microgouttes. On conserve les insectes traités
20 pendant 48 heures, après quoi on évalue la destruction. On utilise deux échantillons de 40 à 50 chrysomèles pour chaque dose et 5 doses pour chaque composé. On calcule de nouveau les valeurs de DL_{50} et on calcule les efficacités relatives en fonction inverse de DL_{50} (voir Elliott et al.,
25 J. Sci. Food Agric. 20, 561 (1969)).

On calcule les efficacités relatives par comparaison avec le (1R)-trans-chrysanthémate de 5-benzyl-3-furylméthyle (Biores-méthrine), qui est l'un des esters chrysanthémiques connus
30 les plus toxiques à l'égard des mouches domestiques et des chrysomèles du cresson, sa toxicité étant environ 24 fois celle de l'alléthrine pour les mouches domestiques et 65 fois celle de l'alléthrine pour les chrysomèles du cresson.

TABLEAU IV

Esters de formule I

Résidu d'acide RCOO- : A1 = (1R)-trans chrysanthémyle
 A2 = (1R)-cis-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate
 A3 = (1RS)-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate
 A4 = (1RS)-cis-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate
 A5 = (RS)-2-(4-chlorophényl)-3-méthylbutyrate
 A6 = 2,2,3,3-tétraméthylcyclopropanecarboxylate

Efficacité relative à l'égard des mouches domestiques et des chrysomèles du cresson (Bioresméthrine=100)
 donnée sous MD et CC respectivement

Ex. n°	(A) ⁿ	Résidu d'acide	D	Position de la chaîne latérale	Configu- ration dans la chaîne latérale	X	Rende- ment (%)	Indice de réfraction (n _D ²⁰)	Efficacité relative	
									MD	CC
3	H	A2	H	4	Z	C1	91	1,5684	380	15
16	H	A1	H	4	Z	C1	36	1,5303	46	9
17	H	A3	H	4	Z	C1	89	1,5454	57	25
18	H	A4	H	4	Z	C1	63	1,5468	93	7,6
19	H	A5	H	4	Z	C1	85	1,5504	7,5	1,4
20	H	A6	H	4	Z	C1	62	1,5202	77	1,8
21	H	A1	H	4	E	C1	65	1,5317	6,2	0,8
22	H	A2	H	4	E	C1	98	1,5713	93	6,1
23	H	A1	H	3	Z	C1	82	1,5255	5,1	3,0

TABLEAU IV (suite)

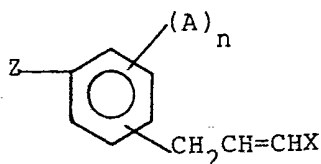
Ex. n°	(A) n	Résidu d'acide	D	Position de la chaîne latérale	Configuration dans la chaîne latérale	X	Rendement (%)	Indice de réfraction (n_D^{20})	Efficacité relative MD	CC
24	H	A2	H	3	Z	Cl	80	1,5650	74	14
25	H	A1	H	3	E	Cl	70	1,5280	5	1,5
26	H	A2	H	3	E	Cl	95	1,5610	15	11
27	2,6-diméthyle									
	"	A1	H	4	Z	Cl	58	1,5331	7,3	6,3
28	"	A2	H	4	Z	Cl	73	1,5624	53	57
28A	"	A3(60%) +A4(40%)	H	4	Z	Cl	100	1,5448	1,7	15
28B	"	A6	H	4	Z	Cl	94	1,5230	11,5	1,2
29	H	A1	CN	4	Z	Cl	76	1,5294	env. 0,4	env. 0,1
30	H	A2	CN	4	Z	Cl	81	1,5680	5,2	1,9
31	H	A1	CN	4	E	Cl	77	1,5270	0,2	non toxique
32	H	A2	CN	4	E	Cl	73	1,5480	2,8	0,4
33	H	A1	CN	3	Z	Cl	32	1,5274	28	13
34	H	A2	CN	3	Z	Cl	70	1,5621	11	59
35	H	A1	CN	3	E	Cl	71	1,5303	1,3	7,7
36	H	A2	CN	3	E	Cl	61	1,5475	8,9	16
37	H	A1	H	4	E+Z(4/1)	Br	70	1,5381	3,2	0,75

TABLEAU IV (suite)

Ex. n°	(A) n	Résidu d'acide	D	Position de la chaîne latérale	Configu- ration dans la chaîne latérale	X	Rende- ment (%)	Indice de réfraction (n_D^{20})	MD	Efficacité relative CC
38	H	A2	H	4	E+Z(4/1)	Br	98	1,5790	32	4,6
39	H	A1	H	4	Z+E(9/1)	Br	79	1,5361	10,5	3,8
40	H	A2	H	4	Z+E(9/1)	Br	73	1,5758	235	4,6
41	H	A1	H	3	Z	Br	64	1,5392	3,2	0,8
42	H	A2	H	3	Z	Br	80	1,5809	35	7,2
43	H	A1	H	3	E	Br	71	1,5376	2,3	non toxique
44	H	A2	H	3	E	Br	60	1,5798	10	5
45	H	A1	H	3	E+Z	F	41	1,5143	-	-
46	H	A2	H	3	E+Z	F	51	1,5542	-	-

Revendications.

1.- Composé de formule :



IIE

5

dans laquelle Z représente $-\text{CHO}$ ou $\text{Y}-\overset{\text{D}}{\text{CH}}-$, Y représente OH ou un halogène, D représente H ou, quand Y représente OH, D peut aussi représenter CN, A représente un groupe alcoyle, X représente un halogène et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 4.

10

2.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHX}$ est en position 4.

15

3.- Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que D représente H.

20

4.- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogène Y et l'halogène X, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun F, Cl ou Br.

25

5.- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que n est 0.

6.- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la configuration à la double liaison de la chaîne latérale est Z.

30

7.- Alcool 4-(Z-3-haloallyl)-benzylique dans lequel halo signifie chloro ou bromo.

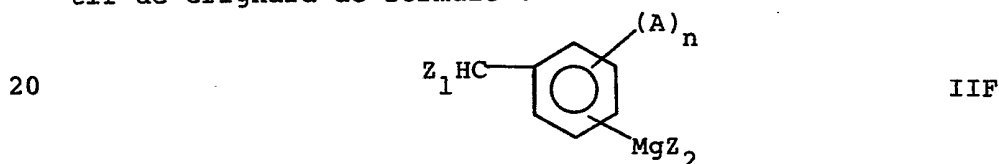
35

8.- Procédé de préparation d'un composé de formule IIE tel que défini dans l'une des revendications 1 à 7 et dans lequel Z représente $\text{Y}-\overset{\text{D}}{\text{CH}}-$, D représente l'hydrogène et Y représente OH, caractérisé en ce qu'on réduit l'aldéhyde correspondant de formule IIE dans laquelle Z représente CHO.

9.- Procédé de préparation d'un composé de formule IIE tel que défini dans l'une des revendications 1 à 7, et dans lequel Z représente $Y-\overset{D}{\underset{|}{\text{CH}}}-$, D représente CN et Y représente OH, caractérisé en ce qu'on fait réagir un cyanure alcalin avec un
 5 composé correspondant de formule IIE dans laquelle Z représente CHO.

10.- Procédé de préparation d'un composé de formule IIE tel que défini dans l'une des revendications 1 à 7, et dans lequel
 10 Z représente $Y-\overset{D}{\underset{|}{\text{CH}}}-$, Y représente un halogène et D représente l'hydrogène, caractérisé en ce qu'on fait réagir un agent d'halogénéation avec le composé correspondant de formule IIE dans laquelle Z représente $Y-\overset{D}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ et Y représente OH.

15 11.- Procédé de préparation d'un composé de formule IIE tel que défini dans l'une des revendications 1 à 7, et dans lequel Z représente CHO, caractérisé en ce qu'on fait réagir un réactif de Grignard de formule :



dans laquelle Z_1 représente un groupe acétal, Z_2 représente le brome ou l'iode et A et n sont tels que définis dans l'une
 25 des revendications 1 à 7 avec un complexe de $Q.CH_2.CX=CH_2$ et d'un mélange de chlorures de lithium et de cuivre, dans lequel Q représente le chlore ou le brome et X est tel que défini dans l'une des revendications 1 à 7, et qu'on traite ensuite le produit résultant par un acide aqueux doux.