

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 21512**

(54) Ester benzylique substitué d'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl) cyclopropanecarboxylique, composition pesticide contenant cet ester en tant que principe actif et procédé d'utilisation de cet ester en tant que pesticide.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 69/743; A 01 N 53/00.

(22) Date de dépôt..... 17 novembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 18 novembre 1980, n°s 162861/80, 162862/80 et 180117/80; 6 mars 1981, n° 32953/81 et 20 avril 1981, n°s 60046/81 et 60047/81.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 20 du 21-5-1982.

(71) Déposant : Société dite : KURARAY CO. LTD, résidant au Japon.

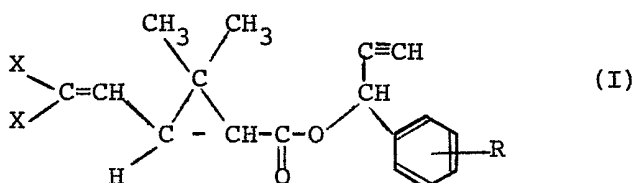
(72) Invention de : Fumio Mori, Manzo Shiono, Masafumi Okada et Yoshiaki Omura.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Netter,  
40, rue Vignon, 75009 Paris.

Ester benzylique substitué d'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique, composition pesticide contenant cet ester en tant que principe actif et procédé d'utilisation de cet ester en tant que pesticide

L'invention est relative à un nouveau composé pyrèthroïde, à savoir un ester benzylique substitué d'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique, représenté par la formule (I) :



10 dans laquelle X est un atome d'halogène et R est un atome  
d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical nitro, méthyle  
ou trifluorométhyle. L'invention est également relative à une  
composition pesticide contenant ce composé en tant que prin-  
cipe actif et à un procédé de destruction d'organismes nui-  
15 sibles mettant en oeuvre ce composé pyréthroïde.

Comme maladies virales du riz, on connaît le nanisme, la maladie des stries du riz, le nanisme à taches noires et le nanisme jaune, provoquées par des virus transmis par la cicadelle verte du riz et le petit fulgoridé brun et on connaît également la mosaïque nécrotique provoquée par une infection du sol. Le rabougrissement du riz, dont on

a signalé la prédominance dans des zones de culture du riz dans des régions tropicales et en Asie, est également du à une maladie dont le virus est porté par le fulgoridé brun. Les champs de riz attaqués par le rabougrissement produisent du

5 riz de qualité inférieure. Pour empêcher la manifestation et la propagation de telles maladies virales, il est nécessaire de contrôler dans le temps les organismes nuisibles tels que le fulgoridé brun, le petit fulgoridé brun et la cicadelle verte du riz qui sont porteurs des virus provoquant ces

10 maladies. Cependant, aucun pesticide actuellement disponible ne peut agir de façon efficace sur le fulgoridé brun. Jusqu'ici on n'a pu encore trouver aucun pesticide capable d'agir de façon vigoureuse et efficace sur ces organismes nuisibles porteurs de virus.

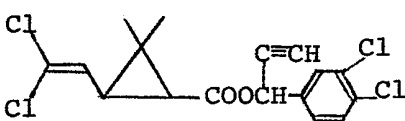
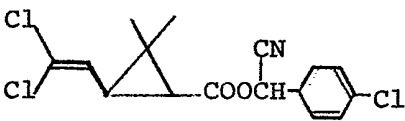
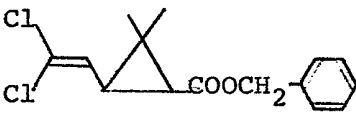
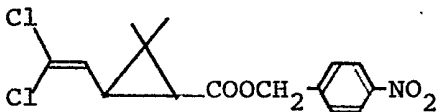
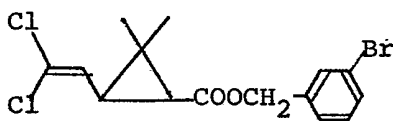
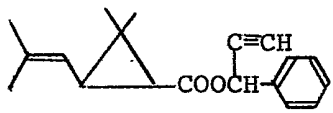
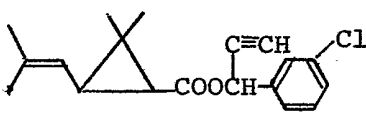
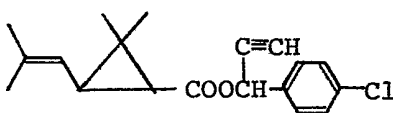
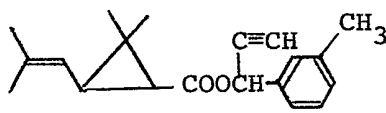
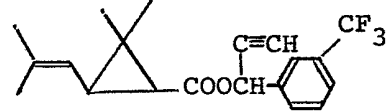
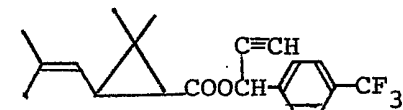
15 On connaît certains esters benzyliques d'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylique. Par exemple, la Demande de brevet japonais No 35 332/80 divulgue une formule générale qui couvre les esters benzyliques  $\alpha$ -sub-

20 stitués ou non substitués ayant sur le noyau benzénique un radical alkyle inférieur, alkényle inférieur, cycloalkényle, alkynyle inférieur, benzyle ou phénoxy ou un atome d'halogène ou des atomes d'halogène. Cependant, l'ester 3-propargyl- $\alpha$ -éthynylbenzylique, l'ester 3-allyl- $\alpha$ -éthynylbenzylique et

25 l'ester 3,4-dichloro- $\alpha$ -éthynylbenzylique (Composé (A) cité ci-dessous par sa formule structurale) sont les seuls composés spécifiquement décrits qui possèdent sur le noyau benzénique un radical hydrocarboné aliphatique ou des atomes d'halogène. Parmi les autres esters benzyliques connus d'acide cyclo-

30 propanecarboxylique on peut citer les Composés (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K) et (L) montrés ci-dessous. Cependant, l'activité pesticide de chacun de ces composés n'est pas satisfaisante pour qu'ils puissent être utilisés en pratique (voir Brevet japonais No 28 103/71, Demande de

35 brevet japonais No 28 632/73, Demande de brevet japonais No 45 674/80 et le Rapport de la 5ème Rencontre de Nippon Noyaku Gakkai (Société des Sciences Pesticides au Japon) No 115.

5		dénommé ci-après Composé (A)
		dénommé ci-après Composé (B)
10		dénommé ci-après Composé (C)
15		dénommé ci-après Composé (D)
		dénommé ci-après Composé (E)
20		dénommé ci-après Composé (F)
		dénommé ci-après Composé (G)
25		dénommé ci-après Composé (H)
30		dénommé ci-après Composé (J)
		dénommé ci-après Composé (K)
35		dénommé ci-après Composé (L)

C'est un but de l'invention de fournir un nouveau composé de type pyréthroïde, plus exactement un ester benzylique substitué d'un acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique, représenté par la formule générale (I) ci-dessus, qui, appliqué aux cultures de riz, puisse régler de façon efficace la population d'organismes nuisibles tels que le fulgoridé brun, le petit fulgoridé brun et la cicadelle verte du riz, organismes porteurs de virus provoquant des maladies virales sur la récolte de riz, de fournir en outre une composition pesticide contenant ce composé de type pyréthroïde en tant que principe actif et de fournir également une méthode pour réduire à un niveau acceptable la population de ces organismes nuisibles à la culture du riz mettant en oeuvre ce composé pyréthroïde.

15

C'est un autre but de l'invention de fournir un ester benzylique substitué de formule générale (I) qui soit nettement supérieur du point de vue de son activité insecticide à l'égard des divers organismes nuisibles, comparé aux esters benzyliques d'acide cyclopropanecarboxylique connus jusqu'à maintenant.

Un autre but de l'invention est de fournir un ester benzylique substitué représenté par la formule générale (I) qui puisse être produit à moindre coût que les pyréthroïdes usuels, plus précisément la perméthrine et le fenvalérate.

La Demanderesse a trouvé que les esters benzyliques substitués d'un acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique, qui sont représentés par la formule générale (I), sont très efficaces contre les fulgoridés tels que le fulgoridé brun et le petit fulgoridé brun, ceci étant mis en évidence par les exemples d'utilité 1 et 2 rapportés ci-après. Cette découverte est tout à fait surprenante au vu du fait que les pyréthroïdes existants, plus précisément la perméthrine et le fenvalérate, n'ont pratiquement aucune activité utile contre les fulgoridés.

Les esters benzyliques substitués de formule générale (I)

- exercent des effets pesticides excellents, non seulement à l'égard des organismes nuisibles à la croissance du riz, porteurs des virus provoquant des maladies sur la récolte de riz, mais également à l'égard des organismes nuisibles à l'agriculture, à l'horticulture ou aux forêts, qui endommagent le paddy (riz non décortiqué), les produits des champs secs, le coton, les arbres fruitiers, les arbres de forêts, etc. Ils ont des effets pesticides excellents également à l'égard des organismes nuisibles aux grains en stockage et à l'égard des organismes domestiques. Plus particulièrement, les esters benzyliques substitués de formule générale (I) exercent une activité pesticide excellente à la fois contre les souches sensibles et résistantes d'organismes nuisibles appartenant aux ordres suivants (ils sont efficaces contre ces organismes durant toutes leurs étapes de croissance ou au moins durant certaines de ces étapes) :
- Ordre des THYSANOURES : par exemple, *Ctenolepisma villosa* Escherich;
- Ordre des COLLEMBOLA : par exemple, *Anurida trioculata* Kinoshita, *Onychiurus pseudarmatus yagii* Miyoshi, *Sminthurus viridis* Linné, *Bourletiella hortensis* Fitch;
- Ordre des ORTHOPTERES : par exemple, sauterelle du Nord (*Homorocoryphus jezoensis* Matsumura et Shiraki), sauterelle des maraichers (*P. sapporensis* Shiraki), grillon des champs Emma (*Teleogryllus emma* Ohmachi et Matsuura), grillon Doenitz (*Loxoblemmus doenitzi* Stein), blatte (*Blattella germanica* Linné), *Gryllotalpa africana* Palisot de Beauvois, *Periplaneta fuliginosa* Serville;
- Ordre des ISOPTERES : par exemple, *Coptotermes formosanus* Shiraki;
- Ordre des MALLOPHAGA : par exemple, *Menopon gallinae* Linné, *Damalinia equi* Denny, *Trichodectes canis* De Geer;
- Ordre des ANOPLURA : par exemple, *Haematopinus eurysternus* Nitzsch;
- Ordre des THYSANOPTERES : par exemple, thrips du tabac et de l'oignon (*Thrips tabaci* Lindeman), *Hercinothrips femoralis* Reuter;
- Ordre des HEMIPTERES : par exemple, fulgoridés à dos blanc

- (*Sogatella furcifera* Horváth), fulgoridés bruns (*Nilaparvata lugens* Stål), petits fulgoridés bruns (*Laodelphax striatellus* Fallén), cicadelle verte du riz (*Nephotettix cincticeps* Uhler), cicadelle à rayures en zigzag (*Inazuma dorsalis* Motschulsky), punaise noire du riz (*Scotinophara lurida* Burmeister), pentatomidès du riz (*Lagynotomus elongatus* Dallas), punaise du riz (*Leptocorixa corbetti* China), Nézara (*Nezara viridula* Linné), puceron des céréales (*Rhopalosiphum padi* Linné), puceron japonais des céréales (*Macrosiphum* 5 *akebiae* Shinji), puceron du maïs (*Rhopalosiphum maidis* Fitch), puceron vert du pêcher (*Myzus persicae* Sulzer), puceron du cotonnier (*Aphis gossypii* Glover), puceron du géranium (*Aulacorthum solani* Kaltenbach), puceron du soja (*Aphis glycines* Matsumura), petit puceron du haricot (*Chauliops* 10 *fallax* Scott), puceron du haricot (*Riptortus clavatus* Thunberg), Nezara commune (*Nezara antennata* Scott), *Piezodorus rubrofasciatus* Fabricius, punaise du prunellier (*Dolycoris baccarum* Linné), lygéide oriental (*Cavelerius saccharivorus* Okajima), puceron de la canne à sucre (*Ceratovacuna lanigera* 20 *Zehntner*), puceron blanc du chou (*Brevicoryne brassicae* Linné), petite punaise verte (*Lygus lucorum* Meyer-Dür), puceron de l'oignon (*Neotoxoptera formosana* Takahashi), cochenille de la fléchière (*Unaspis yanonensis* Kuwana), pou rouge de Californie (*Aonidiella aurantii* Maskell), phylloxéra de la 25 vigne (*Viteus vitifolii* Fitch), cicadelle de la vigne (*Erythroneura apicalis* Nawa), mouche blanche de la vigne (*Aleurolobus taonabac* Kuwana), *Eulecanium kunoense* Kuwana, puceron du chrysanthème (*Macrosiphoniella sanborni* Gillette), puceron du rosier (*Macrosiphum ibarae* Matsumura), punaise de 30 l'azalée (*Stephanitis pyrioides* Scott), cochenille des fougères (*Pinnaspis aspidistrae* Signoret);
- Ordre des TRICHOPTERES : par exemple, *Oecetis nigropunctata* Ulmer;
- Ordre des DIPTERES : par exemple, mouche du riz (*Chlorops* 35 *oryzae* Matsumura), mineuse du riz (*Agromyza oryzae* Munakata), petite mineuse du riz (*Hydrellia griseola* Fallén), mouche du riz naturel (*Hydrellia sasaki* Yuasa et Ishitani), mouche du blé (*Meromyza saltatrix* Linné), mineuses, cécidomyie du blé (*Sitodiplosis mosellana* Géhin), mineuse de racines de

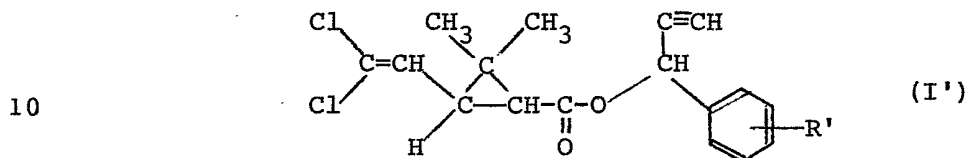
- soja (*Melanagromyza dolichostigma* DE Meijere), cécidomyie des tiges de soja (*Profeltiella soya* Monzen), mineuses des tiges de soja (*Melanagromyza sojae* Zehntner), cécidomyie des gousses de soja (*Aspondylia* sp.), mouche grise des semis
- 5 (*Hylemya platura* Meigen), mouche de l'oignon (*Hylemya antiqua* Meigen), mineuse du poireau (*Phytobia cepae* Hering), mouche des narcisses (*Lampetia equestris* Fabricius), mouche commune (*Musca domestica vicina*), cousin commun (*Culex pipiens*);
- Ordre des APHANIPTERES : par exemple, *Xenopsylla cheopis*
- 10 Rothschild, *Pulex irritans* Linné;
- Ordre des HYMENOPTERES : par exemple, *Dolerus hordei* Rohwer, holocampe du soja (*Takeuchiella pentagona* Malaise);
- Ordre des LEPIDOPTERES : par exemple, térébrant de la tige de riz (*Chilo suppressalis* Walker), pyrale jaune du riz (*Tryp-*
- 15 *ryza incertulas* Walker), *Sesamia inferens* Walker, *Pelopidas mathias oberthüri* Evans, tordeuse de l'herbe (*Cnaphalocrocis medinalis* Guénée), tordeuse du riz (*Susumia exigua* Butler), chenille verte du riz (*Naranga aenescens* Moore), chenille légionnaire (*Leucania separata* Walker), *Ostrinia furvacalis*
- 20 Guénée, tordeuse de la patate douce (*Brachmia triannulella* Herrich-Schäffer), mineuse du liseron (*Bedellia somnulentella* Zeller), ver de la feuille de patate douce (*Aedia leucomelas* Linné), mineuse des bourgeons du lin (*Heliothis viriplaca adacta* Butler), chenille rayée du tabac (*Pyrrhia umbra*
- 25 *Hufnagel*), chenille du haricot (*Syllepte ruralis* Scopli), *Grapholita glycivorella* Matsumura, *Matsumuraeses phaseoli* Matsumura, térébrant des pousses de haricot de Lima (*Etiellazinckenella Treitschke*), mineuse des bourgeons de tabac oriental (*Helicoverpa assulta* Guénée), *Pyrausta aurata*
- 30 *Scopoli*, papillon de paon, pyrale du lilas (*Margaronia nigropunctalis* Bremer), térébrant des racines de canne à sucre (*Eucosma schistaceana* Snellen), piéride du chou (*Mamestra brassicae* Linné), agrotis du tabac (*Plodonia litura* Fabricius), ver gris commun (*Agrotis fucosa* Butler), piéride de la rape
- 35 (*Pieris rapae crucivora* Boisduval), chenille des crucifères (*Mesographe forficalis* Linné), teigne des crucifères (*Plutella maculipennis* Curtis), chenille du coton (*Margaronia indica* Saunders), *Acrolepia alliella* Semenov et Kuznetsov, mineuse de l'oranger (*Phyllocnistis citrella* Stainton), *Papilio*



- xuthus Linné, *Carposina niponensis* Walsingham, tordeuse orientale du pêcher (*Grapholitha molesta* Busck), tordeuse de fruit d'été (*Adoxophyes orana* Fischer von Röslerstamm), bombyx disparate (*Lymantria dispar* Linné), malacosome
- 5 (*Malacosoma neustria testacea* Motschulsky), tordeuse de la grappe (*Stenoptilia vitis* Sasaki), *Stathmopoda flavofasciata* Nagano, chenille blanche (*Hyphantria cunea* Drury), *Rusidrina depravata* Butler, *Pectinophora gossypiella*;
- Ordre des COLEOPTERES : par exemple, galéruque du riz (*Oulema*,  
 10 *oryzae* Kuwayama), grosse coccinelle à 28 taches (*Henosepilachna vigintioctomaculata* Motschulsky), coccinelle à 28 taches (*H. vigintioctopunctata* Fabricius), charançon du melon (*Atrachya menetriesi* Faldermann), galéruque à deux bandes (*Paraluperodes nigrobilineatus* Motschulsky), galéruque du  
 15 haricot (*Colposcelis signata* Motschulsky), bruche du haricot (*Eugnathus distinctus* Roelofs), *Maladera castanea* Arrow, bruche du soja (*Anomala rufocuprea* Motschulsky), méloïde du haricot (*Epicauta gorhami* Marseul), galéruque de la menthe (*Chrysolina exanthematica* Wiedemann), charançon de l'olivier  
 20 (*Hylobius cribripennis* Matsumura et Kono), charançon des légumes (*Listroderes obliquus* Klug), galéruque du concombre (*Aulacophora femoralis* Motschulsky), *Anthonomus grandis* Boh., charançon du riz (*Sitophilus zeamais* Motschulsky), charançon aqueux du riz (*Lissorhoptrus oryzophilus*), capucin des grains  
 25 (*Rhizopertha dominica* Fabricius), *Callosobruchus chinensis* Linné, chrosomèle du cresson (*Phaedon cochleariae* Fab.),
- Ordre des ACARIENS : par exemple, *Penthaleus major* Dugès; araignée à deux taches (*Tetranychus urticae* Koch), araignée rouge (*Tetranychus telarius* Linné) et analogues.
- 30
- Les esters benzyliques substitués de formule générale (I) ont, à l'égard des divers organismes nuisibles ou parasites mentionnés ci-dessus, une activité pesticide très nettement supérieure à celle des esters benzyliques d'acide cyclopropanecarboxylique connus et mentionnés ci-dessus.
- 35

Parmi les esters benzyliques substitués de formule générale (I), les composés préférés du point de vue de l'activité pesticide sont ceux dans lesquels R est un atome d'hydrogène

ou un atome d'halogène ou un radical nitro, méthyle ou trifluorométhyle, le substituant R étant en position méta- ou para- sur le noyau benzénique. En particulier, les esters benzyliques substitués d'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichloro-  
 5 vinyl)cyclopropanecarboxylique représentés par la formule générale :

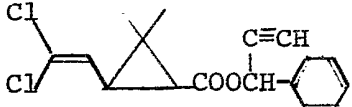
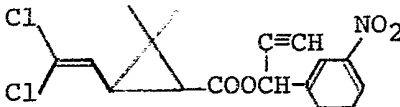
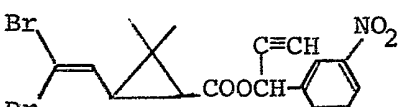
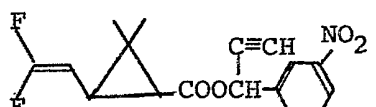
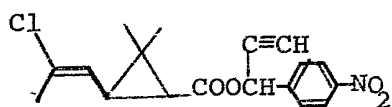
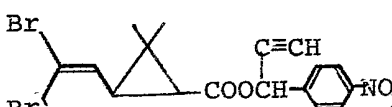
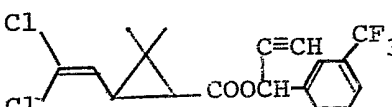
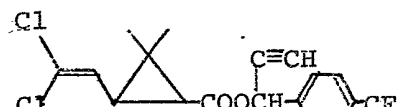
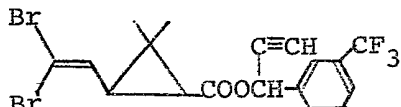


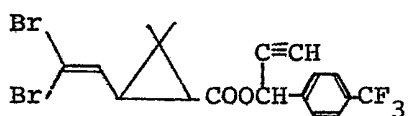
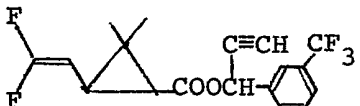
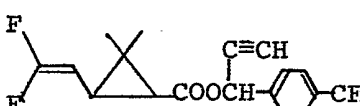
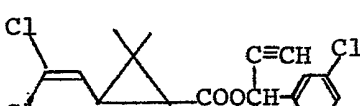
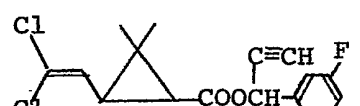
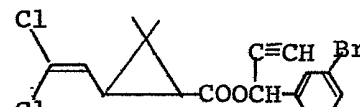
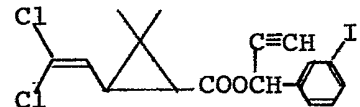
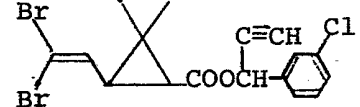
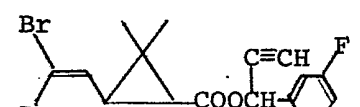
dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un radical nitro ou trifluorométhyle en position méta- ou para- du noyau  
 15 benzénique, ont une activité insecticide puissante.

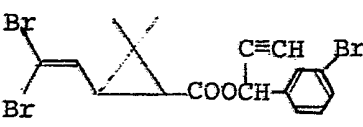
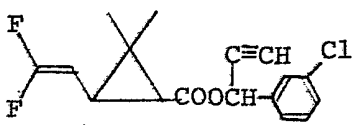
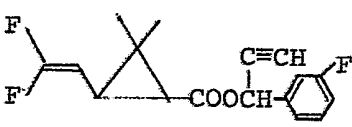
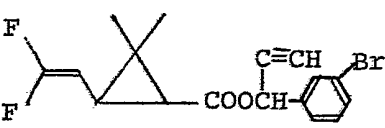
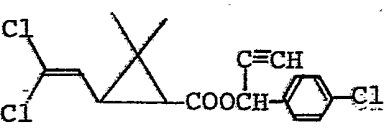
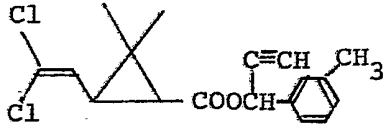
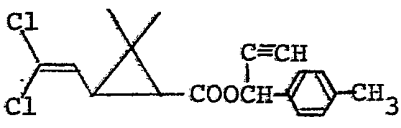
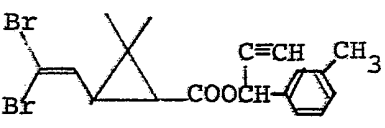
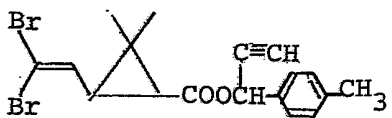
D'autres particularités caractéristiques des esters benzyliques substitués de formule générale (I) sont (1) une pression de vapeur élevée malgré un bon pouvoir volatil ou de vaporisation, (2) un effet d'action rapide, (3) une stabilité élevée à l'égard de la lumière ou de l'oxydation qui, néanmoins, n'aboutit pas à des problèmes de résidu dans l'environnement tels que ceux rencontrés avec des pesticides organochlorés et, (4) une très faible toxicité à l'égard de  
 25 l'homme et du bétail.

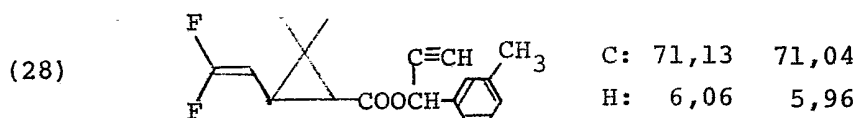
En outre, parmi les esters benzyliques substitués de formule générale (I), l'ester 4-chloro- $\alpha$ -éthynylbenzylique et l'ester 4-trifluorométhyl- $\alpha$ -éthynylbenzylique d'un acide trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique présentent simultanément et de façon caractéristique une faible toxicité à l'égard des poissons.

Des exemples types d'esters benzyliques substitués de formule générale (I) sont indiqués ci-après. Ces esters comprennent les isomères géométriques dus à des configurations différentes dans la partie acide ainsi que des isomères optiques dus aux atomes de carbone asymétriques dans les parties acide et alcool.

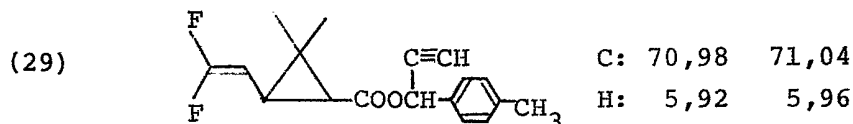
Composé No	Formule structurale	Analyse élémentaire	
		trouvée (%)	calculée (%)
(1)		C: 63,10 H: 5,02	63,17 4,99
(2)		C: 55,36 H: 4,06	55,45 4,11
(3)		C: 44,52 H: 3,24	44,67 3,31
(4)		C: 60,77 H: 4,55	60,90 4,51
(5)		C: 55,52 H: 4,00	55,45 4,11
(6)		C: 44,52 H: 3,29	44,67 3,31
(7)		C: 55,30 H: 3,96	55,26 3,86
(8)		C: 55,34 H: 3,90	55,26 3,86
(9)		C: 45,17 H: 3,08	45,03 3,15

(10)		C : 45,15 H : 3,21	45,03 3,15
(11)		C : 60,26 H : 4,25	60,34 4,22
(12)		C : 60,30 H : 4,27	60,34 4,22
(13)		C : 57,07 H : 4,18	57,09 4,23
(14)		C : 59,90 H : 4,48	59,84 4,43
(15)		C : 50,83 H : 3,81	50,78 3,76
(16)		C : 45,57 H : 3,43	45,46 3,37
(17)		C : 45,79 H : 3,34	45,72 3,38
(18)		C : 47,41 H : 3,45	47,47 3,52

(19)		C : 41,48 H : 3,02	41,58 3,08
(20)		C : 62,85 H : 4,60	62,87 4,66
(21)		C : 66,28 H : 4,95	66,23 4,90
(22)		C : 55,42 H : 4,04	55,30 4,10
(23)		C : 57,13 H : 4,29	57,09 4,23
(24)		C : 64,08 H : 5,44	64,11 5,38
(25)		C : 64,06 H : 5,30	64,11 5,38
(26)		C : 50,82 H : 4,31	50,73 4,26
(27)		C : 50,68 H : 4,18	50,73 4,26

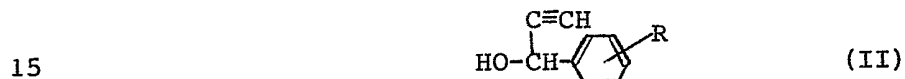


5

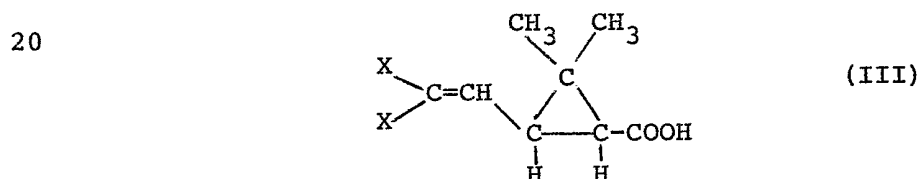


10

L'ester benzylique substitué de formule générale (I) peut être facilement préparé en faisant réagir un alcool benzylique substitué de formule :

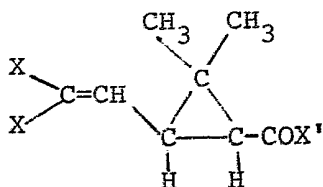


dans laquelle R a la même signification que dans la formule générale (I), ou un dérivé fonctionnel de cet alcool avec un acide carboxylique de formule générale :



25 dans laquelle X a la même signification que dans la formule générale (I), ou avec un dérivé fonctionnel de cet acide. Les dérivés fonctionnels de l'alcool benzylique substitué comprennent les halogénures et les arylsulfonates. Le dérivé fonctionnel de l'acide carboxylique est, par exemple, un  
30 ester d'alkyle inférieur, un halogénure d'acide, un anhydride d'acide, un sel de métal alcalin, un sel d'argent ou un sel avec une base organique tertiaire. Des modes d'exécution types du procédé de préparation ci-dessus sont décrits ci-après :  
(Procédé a) - Réaction de l'alcool avec un halogénure  
35 d'acide carboxylique.

On fait réagir l'alcool benzylique substitué de formule (II) avec un halogénure d'acide carboxylique de formule générale :



5

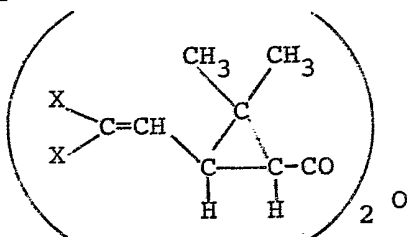
dans laquelle X a la même signification que dans la formule (I) et X' est un atome d'halogène, de préférence avec un chlorure d'acide carboxylique, dans un solvant inerte (par exemple benzène, toluène, éther, hexane, chloroforme), en présence d'une amine tertiaire (par exemple pyridine, triéthyl-amine) en une quantité de 1 à 3 équivalents molaires par mole de l'alcool benzylique substitué, à température ambiante ou en chauffant, de façon à obtenir l'ester benzylique substitué désiré.

15

(Procédé b) - Réaction de l'alcool avec un anhydride d'acide carboxylique.

On fait réagir l'alcool benzylique substitué de formule (II) avec un anhydride d'acide carboxylique de formule générale :

20



25

dans laquelle X a la même signification que dans la formule générale (I), dans un solvant inerte, (par exemple benzène, toluène, xylène, hexane ou acétone), de préférence en présence d'un acide (par exemple l'acide sulfurique, l'acide p-toluène-sulfonique) ou d'une amine tertiaire (par exemple pyridine, triéthylamine), à température ambiante ou en chauffant, pour fournir l'ester benzylique substitué désiré.

35 (Procédé c) - Réaction de l'alcool avec un acide carboxylique.

On fait réagir l'alcool benzylique substitué de formule (II) avec l'acide carboxylique de formule générale (III) dans un

solvant inerte (par exemple benzène, toluène, xylène), en présence d'un agent de deshydratation/condensation (par exemple dicyclohexylcarbodiimide, iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium plus triéthylamine), à température ambiante ou sous chauffage, pour obtenir l'ester benzylique substitué désiré.

(Procédé d) - Réaction de l'alcool avec un ester d'alkyle inférieur de l'acide carboxylique.

10

On fait réagir l'alcool benzylique substitué de formule (II) avec un ester d'alkyle inférieur de l'acide carboxylique de formule générale (III) en présence d'un catalyseur approprié d'échange d'esters (par exemple alcoolate de métal alcalin, hydrure de sodium, composé de titane tel que titanate de tétraméthyle), en chauffant dans un solvant inerte (par exemple toluène, xylène), et en extrayant du système réactionnel l'alcool à faible point d'ébullition qui se forme au moyen d'une colonne de fractionnement, pour obtenir l'ester benzylique substitué désiré.

20

(Procédé e) - Réaction d'un halogénure ou d'un arylsulfonate d'alcool avec un sel de métal alcalin d'acide carboxylique.

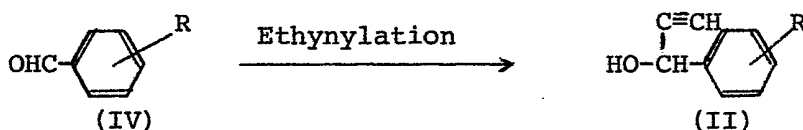
25

On fait réagir un halogénure ou arylsulfonate de l'alcool benzylique substitué de formule (II) avec un sel de métal alcalin de l'acide carboxylique de formule générale (III) dans un solvant (par exemple diméthylformamide, benzène, acétone), à température ambiante ou sous chauffage, pour obtenir l'ester benzylique substitué désiré.

30

L'alcool benzylique substitué de formule (II), c'est-à-dire le constituant alcool, peut être préparé facilement et à faible coût, conformément au schéma de réaction suivant :

35





dans lequel R a la même signification que dans la formule générale (I).

5 Ainsi, un benzaldéhyde substitué de formule (IV) est éthynylé avec de l'acétylure de sodium dans de l'ammoniaque en tant que solvant, ou avec du bromure d'éthylmagnésium ou de l'éthynyllithium dans du tétrahydrofurane en tant que solvant, pour fournir l'alcool benzylique substitué de formule (II).

10

Par ailleurs, l'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique, à savoir le constituant acide, ou des esters d'alkyle inférieur de ce dernier sont connus dans la technique, et les dérivés fonctionnels ci-dessus mentionnés  
15 peuvent être préparés à partir d'un ester d'alkyle inférieur de l'acide carboxylique correspondant, de façon usuelle.

En pratique, le composé de l'invention peut être utilisé tel quel, sans addition de tout autre ingrédient. Cependant, pour  
20 faciliter son utilisation en tant que pesticide, il est généralement pratique de le formuler avec un support et d'appliquer la composition résultante, si nécessaire après dilution adéquate. Pour la préparation de la composition, le composé de l'invention est mélangé suivant des  
25 méthodes usuelles avec un support sous la forme d'un liquide, d'un solide ou d'un gaz liquéfié, en utilisant facultativement un agent tensio-actif qui sert en tant qu'agent d'émulsification et/ou de dispersion et/ou d'agent moussant pour fournir toute composition désirée sous la forme  
30 d'un concentrat émulsifiable, d'une poudre mouillable, de poudre, de granulés, de micro-granulés, de préparation huileuse, d'aérosol, de fumigène thermique (par exemple serpentin fumigène, tissu fumigène électrique), de brouillard, de fumigène non thermique ou d'appât, par exemple. La composition  
35 peut être appliquée sélectivement suivant l'usage qu'on a l'intention d'en faire. Quand on utilise de l'eau en tant que support, on peut utiliser, par exemple, un solvant organique en tant que co-solvant ou solvant auxiliaire.

Comme supports liquides appropriés dans la plupart des cas, on peut citer des hydrocarbures aromatiques (par exemple xylène, toluène, benzène, alkylnaphtalène), des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques chlorés (par exemple chloro-  
5 benzène, chloroéthylène, chlorure de méthylène), des hydrocarbures aliphatiques ou alicycliques (par exemple cyclohexane, paraffine (par exemple fraction d'huile minérale)), des alcools (par exemple butanol, glycol) et des éthers ou esters de ces derniers, des cétones (par exemple acétone,  
10 méthyl-éthyl-cétone, méthyl-isobutyl-cétone, cyclohexanone), des solvants fortement polaires (par exemple diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, acétonitrile) et de l'eau.

Les supports solides préférables sont les matières minérales  
15 naturelles pulvérisées telles que le kaolin, l'argile, le talc, la chaux, le quartz, l'attapulgate, la montmorillonite et la terre de diatomées, et des matières minérales synthétiques pulvérisées telles que l'alumine et les silicates.

20 Les supports type gaz liquéfié comprennent les liquides qui sont des gaz sous des conditions de température et de pression ordinaires, par exemple les agents de propulsion d'aérosols tels que le dichlorodifluorométhane et le trichlorofluorométhane.

25 Des exemples préférables de l'émulsifiant et de l'agent moussant sont des émulsifiants non ioniques et anioniques tels que des esters polyoxyéthylène-aliphatiques d'acide carboxylique, des éthers d'alcool polyoxyéthylène-aliphatique  
30 (par exemple éther alkylaryle de polyglycol), des alkylsulfonates, des alkylsulfates, des arylsulfonates et de l'hydrolysate d'albumine. Les exemples préférables d'agents de dispersion sont les résidus de lignosulfite et la méthylcellulose.

35 On peut utiliser comme agents liants dans les compositions des macromolécules naturelles et synthétiques sous la forme de poudres, de granules ou de latex, par exemple de la gomme

arabique, de la carboxyméthylcellulose, de l'alcool poly-  
vinylique et de l'acétate de polyvinyle. En outre, on peut  
également utiliser comme colorants dans les compositions  
des pigments minéraux (par exemple de l'oxyde de fer, de  
5 l'oxyde de titane) et des colorants organiques (par exemple  
des colorants de type alizarine, des colorants azo, des  
colorants métal-phtalocyanine).

Contrairement aux esters d'acide chrysanthémumique usuels,  
10 les composés de l'invention présentent une très forte stabilité  
à l'égard de la lumière, la chaleur et l'oxydation. Cependant,  
si on l'estime nécessaire sous des conditions oxydantes  
extrêmes, on peut ajouter en tant que stabilisant une quan-  
tité appropriée d'un anti-oxydant et/ou d'un agent d'absorp-  
15 tion d'ultraviolets de manière à obtenir une composition pes-  
ticide qui présente une activité plus stabilisée. Comme agent  
de stabilisation on peut citer, par exemple, un dérivé de  
phénol (par exemple le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol ou  
BHT), le 2,6-di-tert-butylphénol), un dérivé de bisphénol,  
20 une arylamine (par exemple phényl- $\alpha$ -naphtylamine, phényl- $\beta$ -  
naphtylamine, condensat de phénétidine-acétone), ou un  
composé de benzophénone.

La composition pesticide selon l'invention doit contenir une  
25 quantité non inférieure à  $1 \times 10^{-7}$  % en poids d'ester benzy-  
lique substitué de formule générale (I). De façon générale,  
cependant, la composition contient de 0,01 à 95% en poids,  
de préférence de 0,1 à 90% en poids du composé selon l'in-  
vention.

30

Le composé de l'invention peut être appliqué soit sous la  
forme d'une des diverses compositions mentionnées ci-dessus,  
soit sous des formes d'applications diverses qui peuvent être  
obtenues en mettant en oeuvre de telles compositions complé-  
35 mentairement pour obtenir le but cherché. Dans de telles  
formes d'application, la teneur en composé de l'invention  
peut varier dans une très large fourchette. Ainsi, la concen-  
tration dudit composé dans une forme d'application peut être  
de  $1 \times 10^{-7}$  à 100% en poids, de préférence de 0,001 à 10% en  
40 poids.

La composition pesticide selon l'invention peut être appliquée en mettant en oeuvre les procédés usuels appropriés pour chaque forme d'application.

- 5 Dans la description qui suit, les exemples de synthèse, les exemples d'essais, les exemples de formulations et les exemples d'utilité illustrent ultérieurement l'invention et sont donnés à titre nullement limitatif. Dans les exemples de compositions, toutes les parties sont en poids. Les
- 10 composés auxquels il est fait référence par des numéros correspondent respectivement aux esters benzyliques substitués Nos 1 à 29 mentionnés précédemment et représentés par la formule générale (I).

15 EXEMPLE DE SYNTHÈSE No 1

- Dans 20 ml de benzène sec, on dissout 2,28 g (0,01 mole) de chlorure de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarbonyle et 1,77 g (0,01 mole) d'alcool  $\alpha$ -éthynyl-3-
- 20 nitrobenzylique. On ajoute ensuite goutte à goutte à cette solution, à température ambiante, 1,58 g (0,02 mole) de pyridine. Le mélange est laissé la nuit à température ambiante sous agitation. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans de l'eau et extrait au diéthyldéther, et l'extrait est lavé
- 25 avec de l'acide chlorhydrique dilué et une solution de chlorure de sodium aqueuse saturée. La couche organique est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et la fraction à faible point d'ébullition est extraite par distillation sous pression réduite. L'huile visqueuse restante est purifiée par chroma-
- 30 tographie liquide de haute performance sur gel de silice (système de solvant : n-hexane/éther isopropylique = 85/15 en volume) et on obtient 3,30 g (rendement 90%) de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -éthynyl-3-nitrobenzyle (Composé (2), isomère cis).

35

En substituant 2,28 g (0,01 mole) de chlorure de trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarbonyle au chlorure de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarbonyle (0,01 mole) et en mettant en oeuvre la procédure ci-dessus,

on obtient 3,39 g (rendement 92%) de trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'  $\alpha$ -éthynyl-3-nitrobenzyle (Composé (2), isomère trans).

- 5 Les spectres RMN pour l'isomère cis et l'isomère trans du composé (2) tels qu'obtenus ci-dessus sont les suivants :

Spectre RMN (90 MHz)  $\delta_{\text{HMS}}^{\text{CDCl}_3}$

10	isomère cis	: 1,13-1,26 (m, 6H); 1,79-2,21 (m, 2H); 2,67-2,72 (m, 1H); 6,13, 6,17 (chacun d, 1H); 6,45-6,53 (m, 1H); 7,68 (d, 2H); 8,22 (d, 2H)
	isomère trans	: 1,10-1,28 (m, 6H); 1,62, 1,64 (chacun d, 1H); 2,10-2,33 (m, 1H); 2,67-2,76 (m, 1H); 5,58, 5,60 (chacun d, 1H); 6,48-6,57 (m, 1H); 7,43-8,44 (m, 4H).
15		

## 20 EXEMPLES DE SYNTHÈSE 2 à 6

En suivant la procédure de l'exemple de synthèse 1, on obtient l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (3), l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (5) et l'isomère cis du Composé (6). Le rendement et le spectre RMN pour chaque produit obtenu sont rapportés dans le Tableau I ci-après.

TABLEAU I

	Ex. de synthèse	Produit	Rende- ment %	Spectre RMN (90 MHz) $\delta_{\text{HMS}}^{\text{CDCl}_3}$
30	2	Composé (3) isomère cis	88	1,13-1,27 (m, 6H), 1,79-2,14 (m, 2H), 2,67-2,74 (m, 1H), 6,44-6,53 (m, 1H), 6,59-6,77 (m, 1H), 7,43-8,44 (m, 4H),
35	3	Composé (3) isomère trans	91	1,13-1,28 (m, 6H); 1,64, 1,66 (chacun d, 1H); 2,02-2,30 (m, 1H); 2,67-2,77 (m, 1H); 6,13, 6,14 (chacun d, 1H); 6,47-6,57 (m, 1H); 7,43-8,45 (m, 4H);

	4	Composé (5) isomère cis	87	1,13-1,26 (m, 6H); 1,79-2,21 (m, 2H); 2,67-2,72 (m, 1H); 6,13, 6,17 (chacun d, 1H); 6,45-6,53 (m, 1H); 7,68 (d, 2H); 8,22 (d, 2H)
5	5	Composé (5) isomère trans	90	1,10-1,27 (m, 6H); 1,62, 1,64 (chacun d, 1H); 2,08-2,36 (m, 1H); 2,67-2,74 (m, 1H); 5,57, 5,59 (chacun d, 1H); 6,47-6,54 (m, 1H); 7,67 (d, 2H); 8,19 (d, 2H)
10	6	Composé (6) isomère cis	90	1,14-1,27 (m, 6H), 1,77-2,12 (m, 2H), 2,66-2,72 (m, 1H), 6,43-6,52 (m, 1H), 6,58-6,76 (m, 1H), 7,68 (d, 2H), 8,21 (d, 2H)

15

EXEMPLE DE SYNTHESE 7

Dans 20 ml de benzène sec, on dissout 2,28 g (0,01 mole) de chlorure de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarbone et 2,00 g (0,01 mole) d'alcool  $\alpha$ -éthynyl-3-trifluorométhylbenzyle. On ajoute ensuite goutte à goutte à cette solution, à température ambiante, 1,58 g (0,02 mole) de pyridine. On laisse le mélange pendant la nuit à température ambiante sous agitation. Ensuite, on verse le mélange réactionnel dans de l'eau et on l'extrait au diéther et l'extrait est lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué et une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée. La couche organique est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et la fraction à faible point d'ébullition est extraite par distillation sous pression réduite. L'huile visqueuse restante est purifiée par chromatographie liquide de haute performance sur gel de silice (système de solvant : n-hexane/éther isopropylique = 85/15 en volume) et on obtient 3,53 g (rendement 90%) de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -éthynyl-3-trifluorométhylbenzyle (Composé (7), isomère cis).

En utilisant 2,28 g (0,01 mole) de chlorure de trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarbone au lieu de

0,01 mole de chlorure de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichloro-  
vinyl)cyclopropanecarbone et en mettant en oeuvre la procé-  
dure ci-dessus, on obtient 3,60 g (rendement 92%) de trans-  
2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate  
5 d' $\alpha$ -éthynyl-3-trifluorométhylbenzyle (Composé (7), isomère  
trans).

Les spectres RMN pour l'isomère cis et l'isomère trans du  
Composé (7) tels qu'obtenus ci-dessus sont les suivants :

10

Spectre RMN (90 MHz)  $\delta_{\text{HMS}}^{\text{CDCl}_3}$

isomère cis : 1,10-1,27 (m, 6H); 1,76-2,15 (m, 2H);  
2,60-2,68 (m, 1H); 6,17,6,20 (chacun d, 1H);  
15 6,40-6,52 (m, 1H); 7,36-7,84 (m, 4H)

isomère trans : 1,08-1,29 (m, 6H); 1,61,1,59 (chacun d, 1H);  
2,11-2,37 (m, 1H); 2,60-2,70 (m, 1H);  
5,56, 5,58 (chacun d, 1H);  
20 6,46-6,55 (m, 1H); 7,34-7,86 (m, 4H)

Un mélange 40/60 de l'isomère cis et de l'isomère trans du  
Composé (7) a un point d'ébullition de 157°C sous 1,4 mm Hg.

## 25 EXEMPLES DE SYNTHÈSE 8 à 13

En suivant la procédure de l'exemple de synthèse 7, on obtient  
l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (8), l'isomère  
trans du Composé (9), l'isomère cis du Composé (10), et  
30 l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (1). Le rendement  
et le spectre RMN pour chaque produit obtenu sont rapportés  
dans le Tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

Ex. de synthèse	Produit	Rende- ment %	Spectre RMN (90 MHz) $\delta_{\text{CDCl}_3}$ HMS
5	8 Composé (8) isomère cis	92	1,10-1,27 (m, 6H); 1,74-2,15 (m, 2H); 2,58-2,63 (m, 1H); 6,14, 6,18 (chacun d, 1H)
10	9 Composé (8) isomère trans	94	6,40-6,48 (m, 1H); 7,62 (s, 4H); 1,07-1,27 (m, 6H); 1,58, 1,60 (chacun d, 1H); 2,10-2,33 (m, 1H); 2,59-2,67 (m, 1H); 5,54, 5,56 (chacun d, 1H); 6,44-6,51 (m, 1H); 7,62 (s, 4H)
15	10 Composé (9) isomère trans	90	1,09-1,27 (m, 6H); 1,60, 1,62 (chacun d, 1H); 2,03-2,26 (m, 1H); 2,58-2,67 (m, 1H); 6,08, 6,10 (chacun d, 1H); 6,43-6,52 (m, 1H); 7,34-7,83 (m, 4H)
20	11 Composé (10) isomère cis	92	1,12-1,27 (m, 6H); 1,74-2,08 (m, 2H); 2,58-2,65 (m, 1H); 6,40-6,53 (m, 1H); 6,60-6,79 (m, 1H); 7,64 (s, 4H)
25	12 Composé (1) isomère cis	92	1,08-1,21 (m, 6H); 1,70-2,11 (m, 2H); 2,51-2,59 (m, 1H); 6,18, 6,20 (chacun d, 1H); 6,35-6,45 (m, 1H); 7,23-7,56 (m, 5H)
30	13 Composé (1) isomère trans	91	1,04-1,26 (m, 6H); 1,54, 1,56 (chacun d, 1H); 2,08-2,33 (m, 1H); 2,54-2,61 (m, 1H); 5,51, 5,53 (chacun d, 1H); 6,39-6,47 (m, 1H); 7,23-7,59 (m, 5H)

## EXEMPLE DE SYNTHÈSE 14

- 35 Dans 20 ml de benzène sec on dissout 2,28 g (0,01 mole) de chlorure de trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarbone et 1,67 g (0,01 mole) d'alcool 3-chloro- $\alpha$ -éthynylbenzylique. On ajoute ensuite goutte à goutte à cette solution, à température ambiante, 1,58 g (0,02 mole)



de pyridine. On laisse le mélange pendant une nuit à température ambiante, sous agitation. Ensuite, on verse le mélange réactionnel dans de l'eau et on l'extrait au diéther, et l'extrait est lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué et  
 5 une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée. La couche organique est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et la fraction de faible point d'ébullition est extraite par distillation sous pression réduite. L'huile visqueuse restante est purifiée par chromatographie liquide de haute performance sur gel de silice (système de solvant : n-hexane/éther  
 10 isopropylique : 90/10 en volume) et on obtient 3,30 g (rendement 92%) de trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-chloro- $\alpha$ -éthynylbenzyle (Composé (13), isomère trans).

15 En utilisant 2,28 g (0,01 mole) de chlorure de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarbonyl au lieu de 0,01 mole de chlorure de trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarbonyl et en mettant en oeuvre la procédure ci-dessus, on obtient 3,21 g (rendement 90%) de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de  
 20 3-chloro- $\alpha$ -éthynylbenzyle (Composé (13), isomère cis).

Les spectres RMN pour l'isomère cis et l'isomère trans du  
 25 Composé (13) tels qu'obtenus ci-dessus sont les suivants :

Spectre RMN (90 MHz)  $\delta_{\text{HMS}}^{\text{CDCl}_3}$

30 isomère cis : 1,10-1,24 (m, 6H); 1,74-2,13 (m, 2H);  
 2,57-2,64 (m, 1H);  
 6,17, 6,19 (chacun d, 1H);  
 6,32-6,40 (m, 1H); 7,19-7,54 (m, 4H)

35 isomère trans : 1,08-1,28 (m, 6H);  
 1,58, 1,60 (chacun d, 1H);  
 2,09-2,32 (m, 1H); 2,57-2,66 (m, 1H);  
 5,58, 5,60 (chacun d, 1H);  
 6,35-6,42 (m, 1H); 7,20-7,56 (m, 4H)

Un mélange 40/60 de l'isomère cis et de l'isomère trans du Composé (13) a un point d'ébullition de 175°C sous 1,3 mm Hg.

# EXEMPLES DE SYNTHÈSE 15 à 29

5

En suivant la procédure de l'exemple de synthèse 14, on obtient l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (14), l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (15), le mélange 50/50 de l'isomère cis et de l'isomère trans du Composé (16), l'isomère trans du Composé (18), l'isomère trans du Composé (19), l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (23), l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (24), l'isomère cis et l'isomère trans du Composé (25), l'isomère trans du Composé (26) et l'isomère trans du Composé (27). Le rendement et le spectre RMN de chacun des produits obtenus sont rapportés dans le Tableau 3 ci-après.

## TABLEAU 3

	Ex. de synthèse	Produit	Rende- ment %	Spectre RMN (90 MHz) $\delta_{\text{CDCl}_3}$ HMS
20	15	Composé (14) isomère cis	93	1,10-1,23 (m, 6H); 1,74-2,13 (m, 2H); 2,57-2,63 (m, 1H); 6,16, 6,18 (chacun d, 1H); 6,33-6,44 (m, 1H); 6,86-7,45 (m, 4H)
25	16	Composé (14) isomère trans	92	1,07-1,27 (m, 6H); 1,58, 1,60 (chacun d, 1H); 2,08-2,33 (m, 1H); 2,58-2,65 (m, 1H); 5,53, 5,55 (chacun d, 1H); 6,38-6,46 (m, 1H); 6,85-7,45 (m, 4H)
30	17	Composé (15) isomère cis	90	1,10-1,24 (m, 6H); 1,74-2,13 (m, 2H); 2,58-2,65 (m, 1H); 6,18, 6,20 (chacun d, 1H); 6,30, 6,41 (m, 1H); 7,09-7,70 (m, 4H)
35	18	Composé (15) isomère trans	91	1,03-1,26 (m, 6H); 1,55, 1,57 (chacun d, 1H); 2,06-2,30 (m, 1H); 2,58-2,67 (m, 1H); 5,52, 5,54 (chacun d, 1H); 6,34-6,43 (m, 1H); 7,03-7,69 (m, 4H)

5	19	Composé (16) (mélange 50/50 d'isomère cis et d'isomère trans)	88	1,10-1,27 (m, 6H); 1,50-2,34 (m, 2H); 2,60-2,64 (m, 1H); 5,53, 5,55, 6,18, 6,20 (chacun d, 1H); 6,28-6,40 (m, 1H); 6,96-8,04 (m, 4H)
	20	Composé (18) isomère trans	90	1,08-1,28 (m, 6H); 1,60, 1,62 (chacun d, 1H); 2,01-2,25 (m, 1H); 2,57-2,64 (m, 1H); 6,09, 6,11 (chacun d, 1H); 6,37-6,46 (m, 1H); 6,85-7,46 (m, 4H)
10	21	Composé (19) isomère trans	90	1,07-1,27 (m, 6H); 1,58, 1,60 (chacun d, 1H); 2,00-2,24 (m, 1H); 2,56-2,63 (m, 1H); 6,10 (d, 1H); 6,34-6,43 (m, 1H); 7,07-7,69 (m, 4H)
15	22	Composé (23) isomère cis	92	1,08-1,24 (m, 6H); 1,72-2,12 (m, 2H); 2,54-2,62 (m, 1H); 6,15, 6,18 (chacun d, 1H); 6,32-6,46 (m, 1H); 7,19-7,52 (m, 4H)
20	23	Composé (23) isomère trans	94	1,07-1,28 (m, 6H); 1,56, 1,58 (chacun d, 1H); 2,07-2,32 (m, 1H); 2,56-2,63 (m, 1H); 5,53, 5,55 (chacun d, 1H); 6,37-6,45 (m, 1H); 7,21-7,53 (m, 4H)
25	24	Composé (24) isomère cis	91	1,10-1,24 (m, 6H); 1,74-2,10 (m, 2H); 2,33 (s, 3H); 2,54-2,60 (m, 1H); 6,20, 6,22 (chacun d, 1H); 6,33-6,40 (m, 1H); 7,04-7,34 (m, 4H)
30	25	Composé (24) isomère trans	93	1,05-1,26 (m, 6H); 1,56, 1,58 (chacun d, 1H); 2,07-2,35, 2,32 (m, s, 4H); 2,53-2,60 (m, 1H); 5,52, 5,54 (chacun d, 1H); 6,37-6,43 (m, 1H); 7,03-7,34 (m, 4H)
35				

5	26	Composé (25) isomère cis	92	1,10-1,23 (m, 6H); 1,72-2,10 (m, 2H); 2,30 (s, 3H); 2,52-2,58 (m, 1H); 6,19, 6,21 (chacun d, 1H); 6,33-6,40 (m, 1H); 7,12 (d, 2H); 7,38 (d, 2H)
	27	Composé (25) isomère trans	94	1,03-1,25 (m, 6H); 1,55, 1,57 (chacun d, 1H); 2,07-2,32, 2,30 (m, s, 4H); 2,52-2,59 (m, 1H); 5,51, 5,53 (chacun d, 1H); 6,37-6,43 (m, 1H); 7,13 (d, 2H); 7,39 (d, 2H)
10	28	Composé (26) isomère trans	89	1,06-1,27 (m, 6H); 1,59, 1,61 (chacun d, 1H); 2,02-2,36, 2,32 (m, s, 4H); 2,54-2,62 (m, 1H); 6,08, 6,10 (chacun d, 1H); 6,37-6,44 (m, 1H); 7,04-7,37 (m, 4H)
	29	Composé (27) isomère trans	90	1,06-1,27 (m, 6H); 1,58, 1,60 (chacun d, 1H); 2,00-2,34, 2,30 (m, s, 4H); 2,54-2,62 (m, 1H); 6,07-6,09 (chacun d, 1H); 6,37-6,44 (m, 1H); 7,14 (d, 2H); 7,39 (d, 2H)
15				
20				

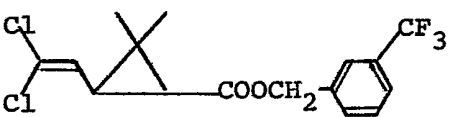
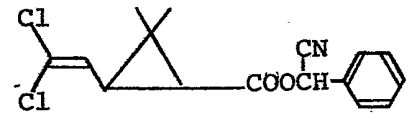
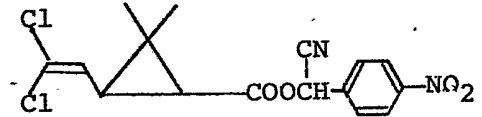
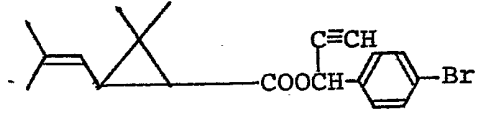
EXEMPLE D'ESSAI No 1

25 Essai de mortalité sur des mouches domestiques (*Musca domestica*) par une méthode d'application topique.

Chacun des composés selon l'invention et des composés témoins (Tableau 4 ci-dessous) est pesé de façon précise et dissous dans de l'acétone pour préparer une solution de concentration prédéterminée. Des mouches domestiques adultes femelles (*Musca domestica*) sont anesthésiées avec de l'éther et on dépose par micropipette un microlitre de la solution ci-dessus sur la région dorsale prothoracique de chaque insecte. Les insectes sont alors placés dans un récipient à parois hautes avec de la nourriture et on couvre le récipient avec un couvercle en treillis métallique, le récipient étant maintenu à une température de 25°C. Les insectes

d'essais sont utilisés en groupes de 30 individus chacun. On examine les insectes 24 heures plus tard pour vérifier combien d'insectes sont morts et calculer le taux de mortalité. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

		% mortalité	
Composé d'essai		1 µg/femelle	0,1 µg/femelle
10	Composé (2)	100	87
	Composé (3)	100	70
	Composé (5)	100	83
	Composé (7)	100	80
	Composé (9)	100	60
	Composé (23)	100	73
15	Composé (A)	100	0
	Composé (B)	67	0
	Composé (D)	63	0
	Composé (E)	53	0
	Composé (G)	20	0
	Composé (H)	20	0
20	Composé (K)	10	0
	Composé (L)	53	0
25		47	0
		0	0
30		0	0
		10	0
35	Phénothrine	100	30
	Alléthrine	57	0

EXEMPLE D'ESSAI 2

Essai de mortalité sur l'agrotis du tabac (*Prodenia litura* Fabricius) par une méthode d'application topique.

5

Chacun des composés selon l'invention et chacun des composés témoins (Tableau 5 ci-dessous) sont pesés de façon précise et dissous dans de l'acétone pour préparer une solution de

10 on laisse tomber goutte à goutte 0,5 µl de la solution ci-dessus sur la région abdominale thoracique de chaque larve au troisième stade de croissance d'agrotis du tabac (*Prodenia litura* Fabricius). On relâche ensuite les larves avec de la nourriture sur un papier filtre dans un plat de 9 cm de

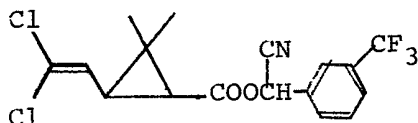
15 diamètre et on les garde à une température de 25°C. Les larves d'essais sont utilisées par groupes de 20 individus chacun. 24 heures plus tard, on détermine le nombre d'insectes qui sont morts et on calcule le taux de mortalité. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.

20

Tableau 5

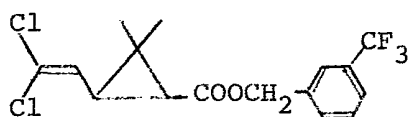
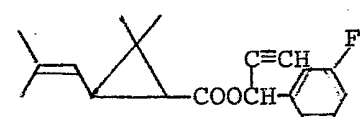
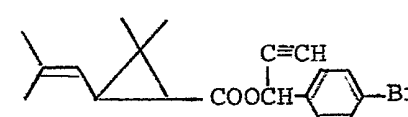
		% mortalité	
Composé d'essai		1 µg/larve	0,1 µg/larve
25	Composé (2)	100	65
	Composé (3)	100	75
	Composé (7)	100	95
	Composé (9)	100	80
	Composé (13)	100	65
	Composé (16)	100	70
30	Composé (A)	80	20
	Composé (C)	0	0
	Composé (D)	40	0
	Composé (G)	20	0
	Composé (K)	65	0
	Composé (L)	30	0

35



0

0

		30	0
5		0	0
10		45	0
	Phénothrène	100	25

EXEMPLE DE COMPOSITION 1

15

On prépare 30 parties de chacun des composés (1) à (29).

A chacun d'entre eux on ajoute 50 parties de xylol et 20 parties d'un agent tensio-actif anionique (New Kargen ST-50 : un alkylaryl sulfonate, fabriqué par Takemoto Oil & Fat Co., Ltd).

20 Chaque mélange est bien agité et on prépare ainsi des concentrés émulsifiables à 30% des composés actifs respectifs.

EXEMPLE DE COMPOSITION 2

25 On prépare 30 parties de chacun des composés (1) à (29).

A chacun d'entre eux on ajoute 50 parties de xylol et 20 parties d'un agent tensio-actif non ionique (Sorpul SM-200 : un mélange d'environ 45% en poids d'un agent tensio-actif

30 agent tensio-actif non ionique qui comprend un mélange d'alkylaryl éthers de polyoxyéthylène glycol à longue chaîne et à courte chaîne, et un ester polyoxyéthylène d'un acide gras, fabriqué par Toho Chemical Co., Ltd.). Chaque mélange

35 fiables à 30% de chacun des composés actifs respectifs.

EXEMPLE DE COMPOSITION 3

On dissout respectivement dans 20 parties d'acétone, 0,5 partie de chacun des composés (1) à (29), puis on ajoute  
5 99,5 parties d'argile. Après agitation vigoureuse, on extrait l'acétone par évaporation de chaque mélange et le résidu est agité ultérieurement dans un tritrateur; on prépare ainsi une poudre à 0,5% de chacun des composés actifs.

10 EXEMPLE DE COMPOSITION 4

On dissout dans du kérosène, sous agitation, 0,2 partie de chacun des composés (1) à (29) pour obtenir 100 parties.  
On obtient de cette façon des préparations huileuses de  
15 chacun des composés actifs.

EXEMPLE DE COMPOSITION 5

A 20 parties de chacun des composés (1) à (29) on ajoute  
20 5 parties d'agent tensio-actif non ionique (Sorpel SM-200 mentionné ci-dessus). Après agitation vigoureuse, on ajoute 75 parties de talc à chaque mélange et on mélange de façon appropriée dans un tritrateur. On obtient de cette façon des poudres mouillables de chacun des composés actifs.

25

EXEMPLE D'UTILISATION 1

On dilue dans de l'eau un concentré émulsifiable à 30% de chacun des composés d'essai, tel que préparé comme décrit  
30 dans l'exemple de composition 1, pour obtenir une dilution d'essai d'une concentration de 40 ppm. Des pousses de riz, quatre semaines après l'ensemencement (cultivées dans un pot de 6 cm de diamètre, 7 plants) sont aspergées de 7 ml par pot de la dilution d'essai puis, après les avoir fait sécher à  
35 l'air, on place sur le pot un cylindre de verre. On relâche ensuite dans le cylindre 20 fulgoridés bruns adultes et on couvre le cylindre d'une gaze. On conserve le pot dans une chambre à température constante à 25°C. 24 heures plus tard, on compte le nombre d'insectes morts et on détermine la



mortalité. L'activité insecticide de chaque composé est évaluée suivant le critère décrit ci-après.

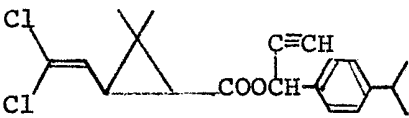
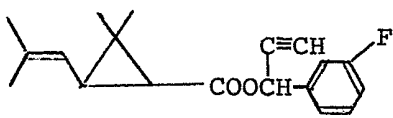
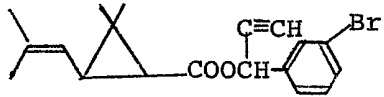
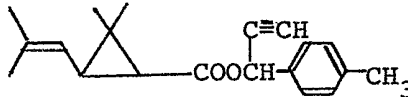
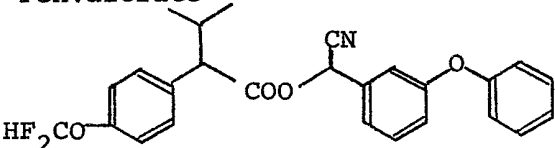
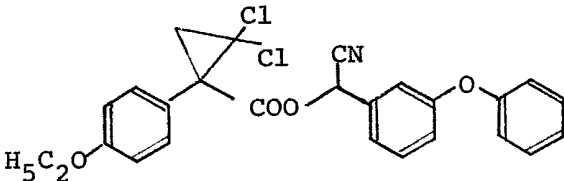
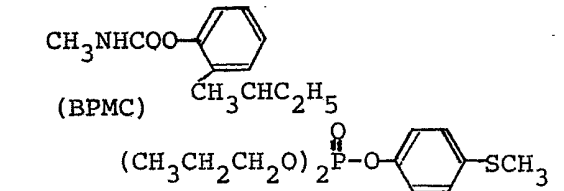
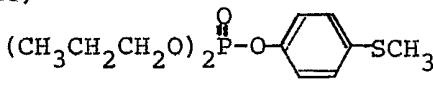
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6  
5 ci-après.

Critère d'évaluation :

- 10 A ... Mortalité : non inférieure à 90%
- B ... Mortalité : inférieure à 90% mais non inférieure à 60%
- C ... Mortalité : inférieure à 60% mais non inférieure à 30%
- 15 D ... Mortalité : non supérieure à 30%

Tableau 6

	<u>Composé d'essai</u>	<u>activité insecticide</u>
	Composé (1)	A
20	Composé (2)	A
	Composé (7)	A
	Composé (8)	A
	Composé (9)	B
	Composé (13)	A
25	Composé (14)	A
	Composé (18)	A
	Composé (23)	A
	Composé (24)	A
	Composé (25)	B
30	<hr/>	
	Composé (A)	C
	Composé (B)	D
	Composé (C)	D
	Composé (D)	D
35	Composé (E)	D
	Composé (F)	D
	Composé (G)	C
	Composé (H)	C
	Composé (J)	D

	Composé (K)	D
	Composé (L)	D
5		D
10		D
		D
15		D
	Phénothrine	D
	Perméthrine	C
20	Fenvalérate	D
		D
	(AC-222705)	
25		D
30	(NK-8116)	
		C
35	(BPMC)	
		C
	(Propaphos)	

EXEMPLE D'UTILISATION 2

On dilue dans de l'eau un concentré émulsifiable à 30% de chaque composé d'essai tel que préparé comme décrit dans l'exemple de composition 1 pour préparer une dilution d'essai d'une concentration de 40 ppm. Des pousses de riz, quatre semaines après l'ensemencement (cultivées dans un pot de 6 cm de diamètre, 7 plants) sont aspergées à raison de 7 ml par pot de la dilution d'essai et, après les avoir fait sécher à l'air, on place un cylindre de verre sur le pot. On relâche ensuite dans le cylindre 20 petits fulgoridés bruns adultes et on couvre le cylindre d'une gaze. On conserve le pot dans une chambre à température constante, à 25°C. 24 heures plus tard, on compte le nombre d'insectes morts et on détermine la mortalité. L'activité insecticide de chaque composé est évaluée selon le critère décrit dans l'exemple d'utilisation 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 7.

Tableau 7

	<u>Composé d'essai</u>	<u>Activité insecticide</u>
20	Composé (7)	A
	Composé (8)	A
	Composé (9)	A
	Composé (13)	A
25	Composé (15)	A
	Composé (18)	A
	Composé (23)	A
	Composé (24)	A
30	Composé (A)	B
	Composé (H)	C
	Composé (K)	C
	Fenvalérate	C

35

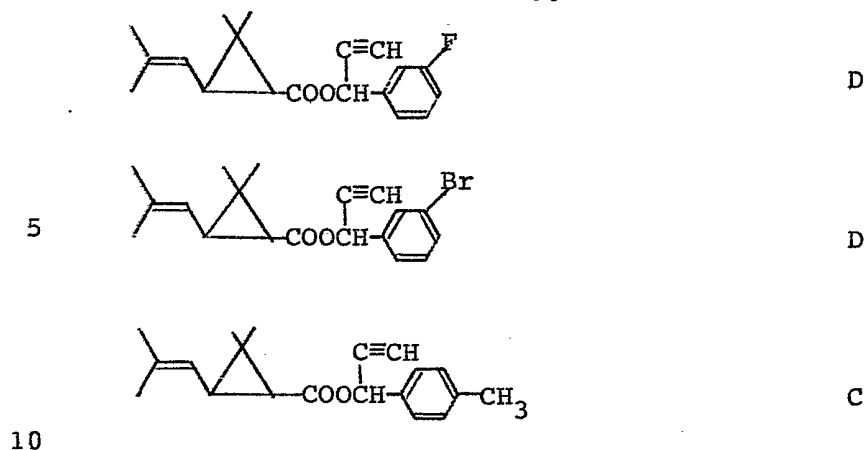
EXEMPLE D'UTILISATION 3

Un concentré émulsifiable à 30% de chaque composé d'essai tel que préparé par la procédure décrite dans l'exemple de

composition 1 est dilué avec de l'eau pour obtenir une dilution d'essai d'une concentration de 40 ppm. Des pousses de riz, quatre semaines après l'ensemencement (cultivées dans un pot de 6 cm de diamètre, 7 plants) sont aspergées à raison de 7 ml par pot de la dilution d'essai puis, après les avoir fait sécher à l'air, on place un cylindre de verre sur le pot. On relâche ensuite dans le cylindre 20 cicadelles vertes du riz adultes et on recouvre le cylindre d'une gaze. On conserve le pot dans une chambre à température constante, à 25°C. 24 heures plus tard, on compte le nombre d'insectes morts et on calcule le taux de mortalité. L'activité insecticide de chaque composé est évaluée selon le critère décrit dans l'exemple d'utilisation 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 8.

15 Tableau 8

	<u>Composé d'essai</u>	<u>activité insecticide</u>
	Composé (1)	A
	Composé (2)	A
20	Composé (7)	A
	Composé (8)	A
	Composé (9)	A
	Composé (13)	A
	Composé (14)	A
25	Composé (15)	A
	Composé (16)	A
	Composé (18)	A
	Composé (19)	A
	Composé (23)	A
30	Composé (24)	A
	Composé (25)	A
<hr/>		
	Composé (A)	C
	Composé (F)	D
	Composé (G)	C
35	Composé (K)	C
	Composé (L)	D



#### EXEMPLE D'UTILISATION 4

Un concentré émulsifiable à 30% de chaque composé d'essai tel que préparé par la procédure de l'exemple de composition 2 est dilué dans de l'eau jusqu'à une concentration de 20ppm. Des feuilles de chou sont plongées dans la dilution, séchées à l'air et placées dans un récipient en plastique (environ 6 cm de diamètre, et d'une capacité d'environ 60 cm<sup>3</sup>). On relâche ensuite dans le récipient 10 larves de teigne des crucifères (3ème et 4ème stade de croissance). On conserve le récipient dans une chambre à température constante, à 25°C. Deux jours plus tard, on détermine le nombre de larves qui sont mortes et on calcule le taux de mortalité. On utilise deux récipients pour chaque composé d'essai. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 9.

Tableau 9

	Composé d'essai	Mortalité (%)
	Composé (1)	95
30	Composé (2)	100
	Composé (7)	100
	Composé (8)	100
	Composé (13)	95
	Composé (14)	100
35	Composé (15)	90
	Perméthrine	90

EXEMPLE D'UTILISATION 5

Un concentré émulsifiable à 30% de chaque composé d'essai, tel que préparé comme décrit dans l'exemple de composition 2, est dilué dans de l'eau jusqu'à une concentration de 20ppm. Des feuilles d'une plante de thé sont plongées dans la dilution, séchées à l'air et placées dans un récipient en plastique (environ 6 cm de diamètre, capacité d'environ 60 cm<sup>3</sup>). On relâche ensuite dans le récipient 10 larves de petite tordeuse du thé (3ème-4ème stade de croissance). Le récipient est conservé dans une chambre à température constante, à 25°C. Deux jours plus tard, on compte le nombre de larves qui sont mortes. On utilise deux récipients pour chaque composé d'essai. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 10.

Tableau 10

<u>Composé d'essai</u>	<u>Mortalité (%)</u>
Composé (7)	100
Composé (8)	90
<hr/>	
Perméthrine	85
Fenvalérate	65

25 EXEMPLE D'UTILISATION 6

Un concentré émulsifiable à 30% de chaque composé d'essai, tel que préparé par la procédure de l'exemple de composition 2, est dilué avec de l'eau jusqu'à une concentration de 20 ppm. Des feuilles de chou sont plongées dans la dilution, séchées à l'air et placées dans un récipient en plastique (environ 6 cm de diamètre, capacité d'environ 60 cm<sup>3</sup>). On relâche ensuite dans le récipient 10 larves d'agrotis du tabac au 3ème stade de croissance. On conserve le récipient dans une chambre à température constante, à 25°C. Deux jours plus tard, on compte le nombre de larves qui sont mortes et on calcule le taux de mortalité. On utilise deux récipients pour chaque composé d'essai. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 11.

Tableau 11

<u>Composé d'essai</u>	<u>Mortalité (%)</u>
Composé (7)	90
Composé (8)	100
Perméthrine	90
Fenvalérate	95

EXEMPLE D'ESSAI No 3

Essai de toxicité à l'égard du poisson réalisé sur la carpe  
(Cyprinus carpio L).

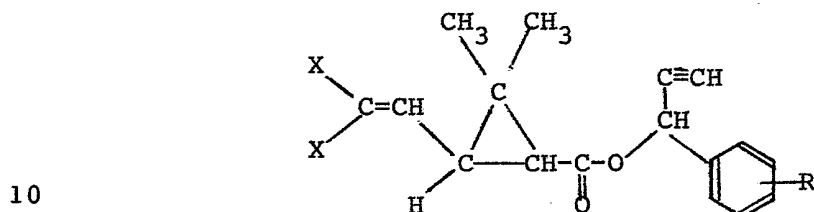
On prépare une solution d'acétone d'un composé d'essai choisi parmi l'isomère trans du Composé (8), l'isomère trans du Composé (23), la perméthrine et le fenvalérate, et d'un agent tensio-actif non ionique (Tween-20 : polyéthylène sorbitan monolaurate). Dans un réservoir en verre contenant 50 litres d'eau (30 cm de hauteur), on ajoute la solution d'acétone ci-dessus. On agite vigoureusement le mélange pour préparer une solution aqueuse contenant le composé d'essai dans une concentration prédéterminée. Cette solution est utilisée comme eau d'essai. Dans chaque eau d'essai maintenue à  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ , on relâche cinq carpes (Cyprinus carpio L) pesant environ 6g et mesurant environ 6 cm. 48 heures plus tard, on examine si des poissons d'essai sont morts. On détermine la limite de tolérance moyenne, en ppm (T<sub>Lm</sub>). Pendant l'essai, l'eau est modérément aérée. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 12.

Tableau 12

<u>Composé d'essai</u>	<u>T<sub>Lm</sub> (ppm)</u>
Composé (8)	>1
Composé (23)	>1
Perméthrine	0,015
Fenvalérate	0,0032

Revendications

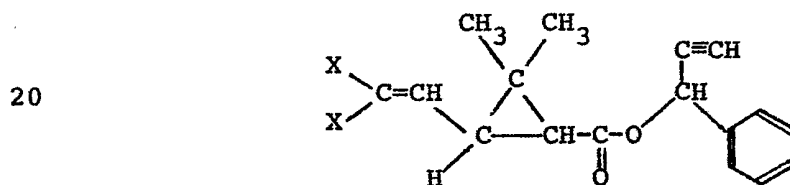
1. Ester benzylique substitué d'un acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique, représenté par la  
5 formule générale :



dans laquelle X est un atome d'halogène et R est un atome  
d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical nitro,  
méthyle ou trifluorométhyle.

15

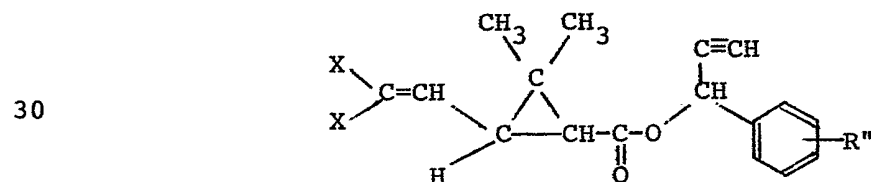
2. Ester benzylique substitué selon la revendication 1,  
représenté par la formule générale :



dans laquelle X est un atome d'halogène.

25

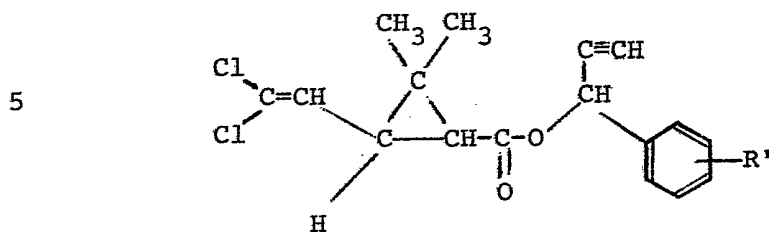
3. Ester benzylique substitué selon la revendication 1,  
représenté par la formule générale :



dans laquelle X est un atome d'halogène et R'' est un atome  
d'halogène ou un radical nitro, méthyle ou trifluorométhyle,  
35 le substituant R'' étant en position méta ou para du noyau  
benzénique.



4. Ester benzylique substitué selon la revendication 1, représenté par la formule générale :



10 dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un radical nitro ou trifluorométhyle en position méta ou para du noyau benzénique.

5. Ester benzylique substitué selon la revendication 4, répondant à la nomenclature 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'  $\alpha$ -éthynylbenzyle.

15

6. Ester benzylique substitué selon la revendication 4, répondant à la nomenclature 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'  $\alpha$ -éthynyl-3-nitrobenzyle ou à la nomenclature 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'  $\alpha$ -éthynyl-4-nitrobenzyle.

20

7. Ester benzylique substitué selon la revendication 4, répondant à la nomenclature 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'  $\alpha$ -éthynyl-3-trifluorométhyle ou à la nomenclature 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'  $\alpha$ -éthynyl-4-trifluorométhylbenzyle.

25

8. Ester benzylique substitué selon la revendication 1, de nomenclature trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylate d'  $\alpha$ -éthynyl-4-chlorobenzyle.

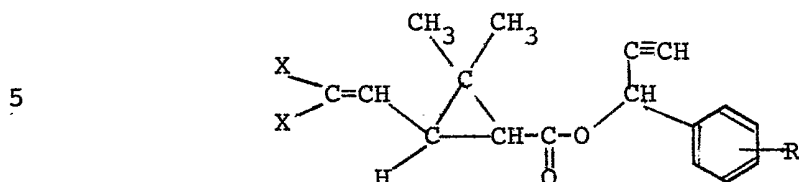
30

9. Ester benzylique substitué selon la revendication 1, de nomenclature trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylate d'  $\alpha$ -éthynyl-4-trifluorométhylbenzyle.

35

10. Composition pesticide, caractérisée en ce qu'elle comprend (i) en tant que principe actif un ester benzylique

substitué d'un acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique représenté par la formule générale :

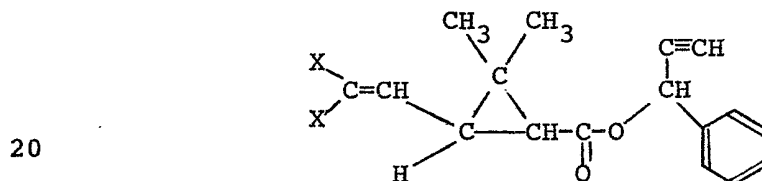


dans laquelle X est un atome d'halogène et R est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical nitro, méthyle ou trifluorométhyle, et (ii) un support pour cet ester.

10

11. Composition pesticide selon la revendication 10, caractérisée en ce que le principe actif est un ester benzylique substitué d'un acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique représenté par la formule générale :

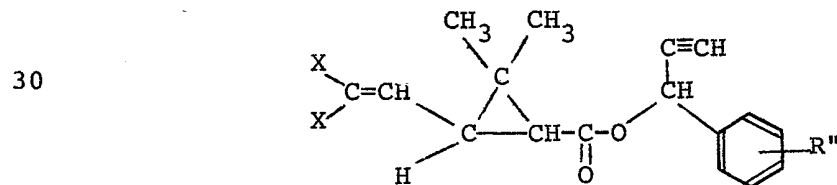
15



dans laquelle X est un atome d'halogène.

12. Composition pesticide selon la revendication 10, caractérisée en ce que le principe actif est un ester benzylique substitué d'un acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique représenté par la formule générale :

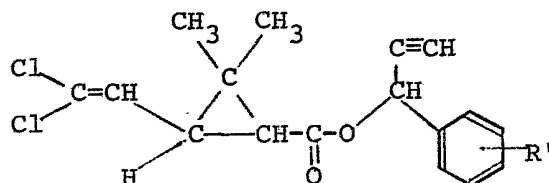
25



dans laquelle X est un atome d'halogène et R'' est un atome d'halogène ou un radical nitro, méthyle ou trifluorométhyle, le substituant R'' étant en position méta ou para du noyau benzénique.

35

13. Composition pesticide selon la revendication 10, caractérisée en ce que le principe actif est un ester benzylique substitué de l'acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylique représenté par la formule générale:



dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un radical nitro ou trifluorométhyle en position méta ou para du noyau benzénique.

14. Composition pesticide selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'ester est le 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'α-éthynylbenzyle.

15. Composition pesticide selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'ester est le 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'α-éthynyl-3-nitrobenzyle ou d'α-éthynyl-4-nitrobenzyle.

16. Composition pesticide selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'ester est le 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate d'α-éthynyl-3-trifluorométhylbenzyle ou d'α-éthynyl-4-trifluorométhylbenzyle.

17. Composition pesticide selon la revendication 10, caractérisée en ce que le principe actif est un trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylate d'α-éthynyl-4-chlorobenzyle.

18. Composition pesticide selon la revendication 10, caractérisée en ce que le principe actif est un trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylate d'α-éthynyl-4-trifluorométhylbenzyle.

19. Composition pesticide selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisée en ce que la teneur en principe actif n'est pas inférieure à  $1 \times 10^{-7}$  % en poids basée sur le poids total de la composition.

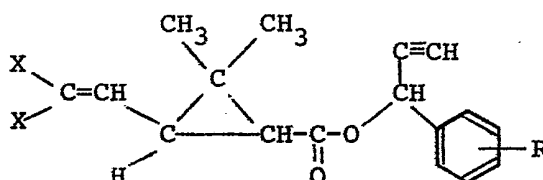
5

20. Composition pesticide selon la revendication 19, caractérisée en ce que la teneur en principe actif est de 0,01 à 95% en poids.

10 21. Composition pesticide selon la revendication 20, caractérisée en ce que la teneur en principe actif est de 0,1 à 90% en poids.

22. Procédé de destruction d'organismes nuisibles, caractérisé en ce qu'on applique à une population d'organismes nuisibles une quantité efficace d'un ester benzylique substitué d'un acide 2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)cyclopropanecarboxylique, représenté par la formule générale :

20



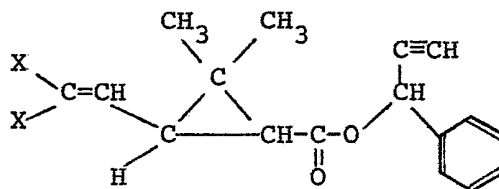
25

dans laquelle X est un atome d'halogène et R est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical nitro, méthyle ou trifluorométhyle.

30

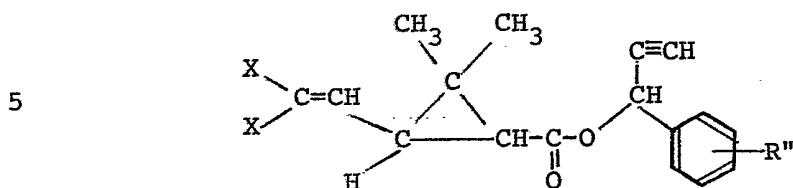
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'on utilise un ester représenté par la formule générale :

35



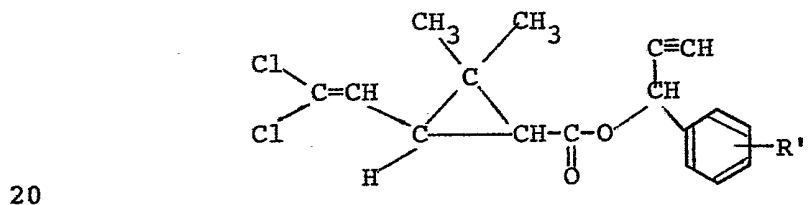
dans laquelle X est un atome d'halogène.

24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'on utilise un ester représenté par la formule générale :



10 dans laquelle X est un atome d'halogène et R'' est un atome d'halogène ou un radical nitro, méthyle ou trifluorométhyle, le substituant R'' étant en position méta ou para du noyau benzénique.

15 25. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'on utilise un ester représenté par la formule générale :



dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un radical nitro ou trifluorométhyle en position méta ou para du noyau benzénique.

25 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'ester utilisé est le 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -éthynylbenzyle.

30 27. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'ester utilisé est le 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -éthynyl-3-nitrobenzyle ou d' $\alpha$ -éthynyl-4-nitrobenzyle.

35 28. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'ester utilisé est le 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -éthynyl-3-trifluorométhylbenzyle ou d' $\alpha$ -éthynyl-4-trifluorométhylbenzyle.

29. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'ester utilisé est un trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)-cyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -éthynyl-4-chlorobenzyle.
- 5 30. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'ester utilisé est un trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dihalovinyl)-cyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -éthynyl-4-trifluorométhylbenzyle.
- 10 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 30, caractérisé en ce que l'ester est appliqué en une concentration de  $1 \times 10^{-7}$  à 100% en poids.
- 15 32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'ester est appliqué en une concentration de 0,001 à 10% en poids.
33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 32, caractérisé en ce que l'ester est appliqué à un champ de riz.

**CABINET NETTER**