

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 491 465

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 81 04286

(54) Esters d'alcools comportant un groupement thioamido, leurs procédés de préparation et les compositions les renfermant.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 153/057; A 01 N 53/00; A 61 K 31/235, 31/38; C 07 D 333/32.

(22) Date de dépôt..... 4 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 9-4-1982.

(71) Déposant : ROUSSEL-UCLAF, société anonyme régie par les articles 118 à 150 de la loi sur les sociétés commerciales, résidant en France.

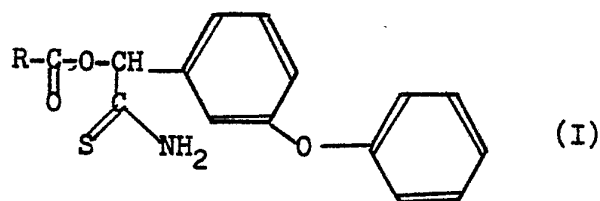
(72) Invention de : Jean-Pierre Demoute, Jean Tessier et Jacques Martel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Hubert Fritel, Roussel-Uclaf,
102, route de Noisy, 93230 Romainville.

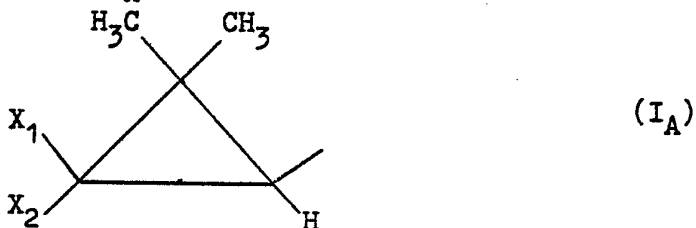
La présente invention concerne des esters d'alcools comportant un groupement thioamido, leurs procédés de préparation et les compositions les renfermant.

L'invention a pour objet sous toutes leurs formes 5 stéréoisomères, les composés de formule générale (I)



formule dans laquelle R représente :

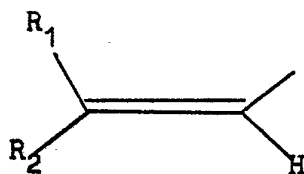
a) un groupement (I_A)



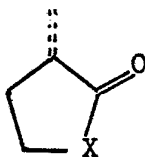
10 dans lequel

soit X₁ et X₂ représentent un radical méthyle,

soit X₁ représente un atome d'hydrogène et X₂ représente :
ou bien un groupement



15 dans lequel R₁ et R₂ représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupement cycloalcoyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone ou R₁ et R₂ représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un

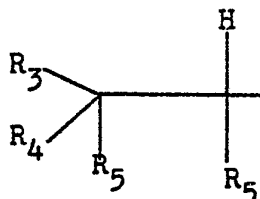


groupement

dans lequel X représente un atome

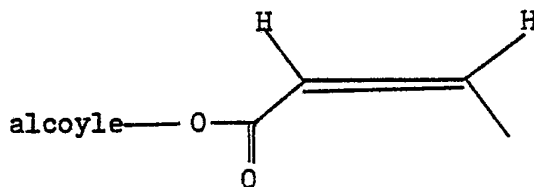
20 d'oxygène, de soufre ou un groupement NH

ou bien un groupement



dans lequel R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome

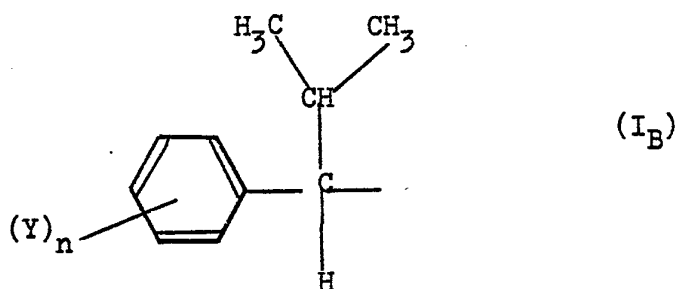
5 ou bien un groupement



dans lequel alcoyle représente un radical alcoyle comportant de 1 à 6 atomes de carbone, la double liaison ayant la géométrie E

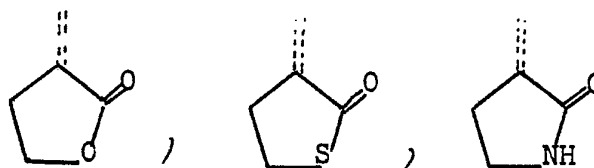
b) un groupement (I_B)

10

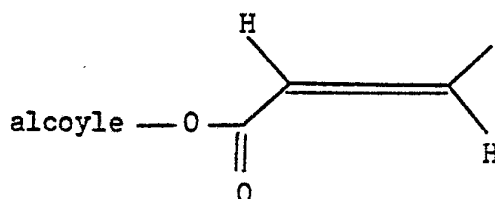


dans lequel Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alcoyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoyloxyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone et n représente les chiffres 0, 1, 2 ou 3.

15 Dans les composés de l'invention R₁ et R₂ représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupement cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle ou cyclohexyle, ou R₁ et R₂ représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupement



R_3 , R_4 et R_5 représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, le radical alcoyle du groupement

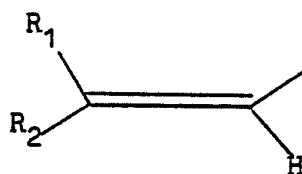


5 représente un méthyle, un ethyle, un propyle, linéaire ou ramifié, un butyle linéaire ou ramifié, un pentyle linéaire ou ramifié, un hexyle linéaire ou ramifié.

Y représente notamment un atome de fluor, de chlore ou de brome, un radical méthyle, un radical éthyle, un radical

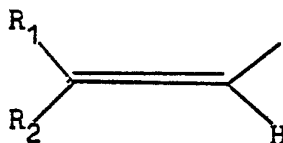
10 propyle linéaire ou ramifié, un radical butyle linéaire ou ramifié, ou un méthoxyle, un éthoxyle, un propoxyle linéaire ou ramifié, un butoxyle linéaire ou ramifié.

L'invention a plus particulièrement pour objet les composés de formule (I) dans lesquels R représente un grou-
15 pement (I_A) dans lequel X_1 représente un atome d'hydrogène et X_2 représente un groupement

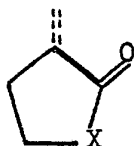


dans lequel R_1 et R_2 représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupement cycloalcoyle com-
20 portant de 3 à 6 atomes de carbone.

Les composés de formule (I) dans lesquels R représente un groupement (I_A) dans lequel X_1 représente un atome d'hydro-
gène et X_2 représente un groupement

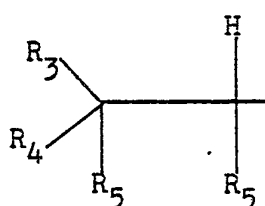


dans lequel R_1 et R_2 représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupement



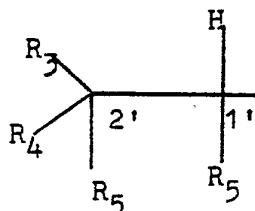
dans lequel X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NH.

- 5 Les composés de formule (I) dans lesquels R représente un groupement (I_A) dans lequel X_1 représente un atome d'hydrogène et X_2 représente un groupement



- 10 dans lequel R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome.

Dans les composés de l'invention comportant un groupement



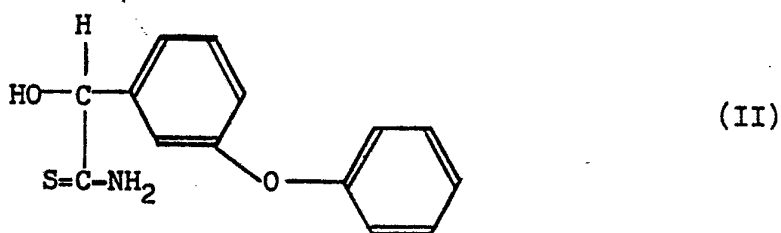
- 15 la présence du carbone asymétrique en 1' implique l'existence de deux stéréoisomères dénommés isomère A et isomère B.

L'invention a notamment pour objet les composés décrits dans les exemples et en particulier les composés de formule (I) dont les noms suivent :

- le (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(2-cyclopentyldène méthyl)
- 5 cyclopropane-1-carboxylate de (S) 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxo éthyle,
- le (1R, cis) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxo éthyle,
- 10 - le (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (R) 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxo éthyle,
- l'isomère A et l'isomère B du (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloro éthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-
- 15 amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxo éthyle,
- l'isomère A et l'isomère B du (1R,cis) 2,2-diméthyl 3(dihydro-2-oxo 3(2H) thiénylidène méthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxy phényl) 2-thioxo éthyle.

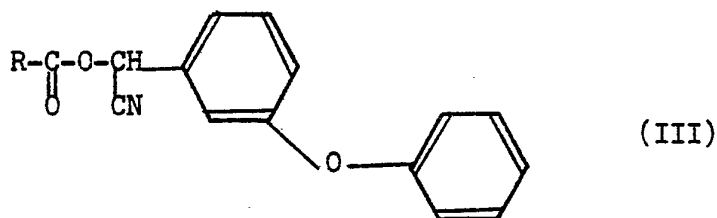
- L'invention a également pour objet un procédé de pré-
- 20 paration des composés de formule générale (I), caractérisé en ce que l'on fait réagir un acide $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$, correspondant aux

groupements (I_A) ou (I_B), ou un dérivé fonctionnel de cet acide, avec un alcool de formule (II)



- 25 ou avec un dérivé fonctionnel de cet alcool puis dépare, éventuellement par une méthode physique, le stéréoisomère de formule (I) désiré. Préférentiellement on fait réagir l'acide $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$, en présence de dicyclohexyl carbodiimide et de 4-diméthylamino pyridine, sur l'alcool (II).

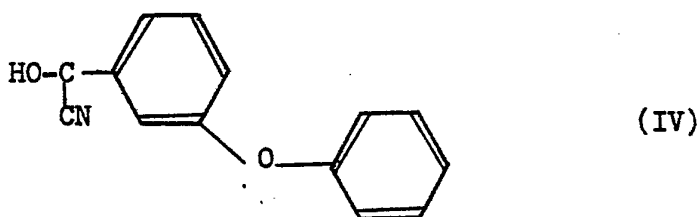
- 30 L'invention a également pour objet un procédé, caractérisé en ce que l'on fait réagir un ester de formule (III)



dans lequel le carbone benzylique est de configuration (RS), (R) ou (S) avec l'hydrogène sulfuré en présence d'une base tertiaire, au sein d'un solvant organique, puis sépare éventuellement par une méthode physique, le stéréoisomère désiré. Avantageusement la base tertiaire est la triéthylamine et le solvant organique un hydrocarbure aromatique.

Les composés de formule (II) utilisés au départ d'un des procédés de préparation des composés (I) sont décrits dans la demande de brevet français déposée le même jour par la Société demanderesse et intitulée "Alcools comportant un groupement thioamido et leur procédé de préparation".

Les composés de formule (II) peuvent être préparés en faisant réagir de l'hydrogène sulfuré, sur un composé de formule (IV)



Un exemple d'une telle préparation est donné plus loin dans la partie expérimentale.

Les composés de l'invention sont doués de propriétés pesticides.

Les propriétés insecticides des composés de l'invention peuvent être mises en évidence par des tests sur mouches domestiques et sur moustiques. Ces tests montrent que les esters de l'invention sont doués d'un pouvoir d'abattement (knock-down) et d'un pouvoir létal importants. L'activité insecticide des composés de l'invention peut également être

mise en évidence notamment sur *Spodoptera littoralis* et sur *Epilechna varivestris*. Ces tests sont décrits plus loin dans la partie expérimentale.

L'invention a également pour objet les compositions
5 insecticides, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un au moins des composés de formule générale (I) tel que défini précédemment.

L'invention a plus particulièrement pour objet les compositions insecticides telles que définies ci-dessus,
10 caractérisées en ce qu'elles contiennent, outre le ou les principes actifs, au moins un agent synergisant.

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

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

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

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

Il a été trouvé par ailleurs que les produits de formule (I) possèdent d'intéressantes propriétés acaricides.

40 Des tests sur *Tetranychus urticae* permettent de dé-

montrer l'activité acaricide des composés de formule (I).

Ces tests montrent que les composés (I) possèdent une double action dans la lutte contre les acariens; outre l'action létale classique ces composés sont doués d'une
5 action répulsive particulièrement intéressante sous l'angle écologique.

L'invention a donc pour objet les compositions acaricides caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active, un au moins des composés de formule générale
10 (I) tel que défini précédemment.

L'invention a également pour objet les compositions répulsives vis-à-vis des acariens parasites des végétaux, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme principe actif, un au moins des composés (I), tel que défini précédem-
15 ment.

Les compositions acaricides selon l'invention peuvent éventuellement être additionnées d'un ou plusieurs autres agents pesticides et d'un agent synergisant.

Les compositions acaricides peuvent se présenter
20 sous forme de poudre, granulés, suspensions, émulsions, solutions.

Pour l'usage acaricide on utilise de préférence des poudres mouillables, pour pulvérisation foliaire contenant de 1 à 80 pour cent de principe actif ou des liquides pour
25 pulvérisation foliaire contenant de 1 à 500 g/l de principe actif. On peut également employer des poudres pour poudrages foliaires contenant de 0,05 à 10 pour cent de matière active.

Les composés de formule (I) se sont également avérés doués d'intéressantes propriétés nématocides.

30 Des tests sur *Panagrellus silusiae* permettent de démontrer l'activité nématocide des composés de formule (I)

L'invention a donc pour objet les compositions nématocides, caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme matière active, un au moins des composés de formule générale
35 (I), tel que défini précédemment.

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

Les composés acaricides et nématocides selon l'inven-
40 tion sont utilisés de préférence, à des doses comprises entre

1 et 100 g de matière active à l'hectare.

Les composés de formule (I) sont également doués de propriétés antifongiques.

Des tests sur *Aerobacter aerogènes*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium roseum* permettent de démontrer l'activité antifongique des composés de formule (I).

L'invention a donc pour objet les compositions antifongiques, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un au moins des composés de formule générale (I), tel que défini précédemment.

Pour l'usage antifongique on utilise de préférence des poudres pour pulvérisation foliaire contenant de 25 à 95% de matière active, et des poudres pour poudrage foliaire contenant de 2,5 à 99% de matière active.

La société demanderesse a enfin trouvé que les produits de formule (I) possèdent des propriétés anti-acariennes qui permettent d'utiliser ces produits en tant que médicament vétérinaire dans la lutte contre les acariens parasites des animaux et notamment dans la lutte contre les ixodidés et les sarcoptidés parasites des animaux.

L'activité acaricide des composés de formule (I) peut être démontrée par un test sur *Rhipicephalus Sanguineus* chez le chien.

Les composés de formule (I) peuvent être utilisés chez l'animal pour lutter notamment contre toutes sortes de gales, telles que la gale sarcoptique, la gale psoroptique et la gale chorioptique.

Les composés de formule (I) permettent encore de lutter contre toutes sortes de tiques comme par exemple l'espèce *Boophilus*, l'espèce *Hyalomma*, l'espèce *Amblyoma* et l'espèce *Rhipicephalus*.

L'invention a donc également pour objet les compositions pharmaceutiques à usage vétérinaire utilisées dans la lutte contre les affections provoquées par les acariens, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active, un au moins des composés de formule générale (I), tel que défini précédemment.

Les compositions pharmaceutiques à usage vétérinaire, selon l'invention peuvent être utilisées par voie externe.

Les compositions pharmaceutiques à usage vétérinaire

selon l'invention peuvent être également utilisées par voie parentérale ou digestive.

Les compositions pharmaceutiques à usage vétérinaire, selon l'invention, peuvent être avantageusement additionnées d'un agent synergisant des pyréthrinoïdes.

Enfin il peut être commode pour l'usage vétérinaire d'utiliser des composés (I) en mélange avec des aliments composés équilibrés pour animaux.

On pourra, par exemple, employer des aliments composés pour animaux qui renferment 0,01 à 2% en poids de (1R, cis) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de thioamido (phénoxyphényl) méthyle.

L'invention a donc pour objet les compositions destinées à l'alimentation animale, caractérisées en ce qu'elles sont constituées par un aliment composé, équilibré, pour animal et qu'elles renferment en outre, un au moins des composés de formule générale (I), tel que défini précédemment.

L'invention a également pour objet les associations douées d'activité insecticide, acaricide, fongicide, ou nématocide, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active d'une part un au moins des composés de formule générale (I) ci-dessus et d'autre part un au moins des esters pyréthrinoïdes choisis dans le groupe constitué, soit par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3, 4, 5, 6-tétrahydrophthalimido méthylque, d'alcool 5-benzyle 3-furyle méthylque, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides chrysanthémiques, soit par les esters d'alcools 5-benzyl 3-furyle méthylque des acides 2,2-diméthyl 3-(2-oxo 3-tétrahydrothiophénylidène) méthyl cyclopropane-1-carboxyliques, soit par les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dichlorovinyl) cyclopropane-1-carboxyliques, soit par les esters d'alcool α -cyano 3-phénoxy benzylique d'acide 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane-1-carboxylique, soit par les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'acides 2-parachlorophényl 2-isopropyl acétiques, soit par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3, 4, 5, 6-tétrahydrophthalimidométhylque, d'alcool 5-benzyle 3-furyle méthylque, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(1,

2', 2', 2'-tétrahalo) cyclopropane-1-carboxyliques dans les-
quels "halo" représente un atome de fluor, de chlore ou de
brome, étant entendu que les composés (I) peuvent exister
sous toutes leurs formes stéréoisomères, ainsi que les copu-
5 les acides et alcools des esters pyréthrinaïdes.

Les associations selon l'invention présentent notam-
ment l'intérêt soit de permettre de combattre, par la poly-
valence de leur action une gamme de parasites, plus étendue,
soit de manifester, dans certains cas, un effet de synergie.

10 Exemple 1 : (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichlo-
roéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxy
phényl) 2-thioxoéthyle.

Dans une solution de 8,6 g d'acide 2,2-diméthyl 3-
(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylique
15 dans 160 cm³ de chlorure de méthylène, on ajoute à 0°C,
4,88 g de dicyclohexyl carbodiimide, quelques cristaux de
4-diméthylamino pyridine, agite pendant une heure à 0°C,
ajoute 4,03 g d'alcool 3-phénoxy α -hydroxy benzène éthane
thioamide, agite pendant une heure à 0°C, élimine par fil-
20 tration l'insoluble formé, concentre le filtrat à sec par
distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu
sur silice en éluant par un mélange de benzène et d'acétate
d'éthyle (95 - 5) et isole 3,68 g d'isomère le plus mobile
(ou isomère A) du (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-
25 dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-
phénoxyphényl) 2-thioxoéthyle amorphe et 2,88 g d'isomère
le moins mobile (ou isomère B) du (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-
(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate
de 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxoéthyle cristallisé,

30 F = 143°C

Caractéristiques de l'isomère A :

Dichroïsme circulaire (éthanol)

max. 280 nm , $\Delta\epsilon = - 2,1$

max. 355 nm , $\Delta\epsilon = + 0,42$

35 caractéristique de la configuration S au niveau du carbone

S
||
porteur du radical -C-NH₂

Spectre IR (chloroforme)

Absorptions à 3405, 3360 cm⁻¹ attribuée à NH₂

Absorption à 1740 cm^{-1} attribuée à $\text{C}=\text{O}$,
 Absorption à 1590 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} attribuée aux noyaux
 aromatiques,
 Absorption à 1391 , 1382 cm^{-1} attribuée au gem diméthyle.

5 Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à $1,27 - 1,33\text{ ppm}$ attribués aux hydrogènes des méthyles
 en position 2 du cyclopropyle,

pics à $4,97 - 5,17\text{ ppm}$ et de $5,27$ à $5,45\text{ ppm}$ attribués à
 l'hydrogène en position 1 de la chaîne éthyle,

10 pic à $6,47\text{ ppm}$ attribué à l'hydrogène porté par le carbone
 en α de

$$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$$

pics à $6,83 - 7,67\text{ ppm}$ attribués aux hydrogènes des noyaux
 aromatiques.

Caractéristiques de l'isomère B

15 Dichroïsme circulaire (éthanol)

max. à 275 nm , $\Delta\epsilon = -1,2$

max. à 293 nm , $\Delta\epsilon = +0,55$

max. à 350 nm , $\Delta\epsilon = -0,4$

caractéristique de la configuration R au niveau du carbone

20 porteur du radical
$$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$$

Spectre IR (chloroforme)

Absorptions à 3360 cm^{-1} , 3470 cm^{-1} attribués à NH_2

Absorption à 1740 cm^{-1} attribuée à $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$

Absorptions à 1592 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} , attribuées aux noyaux

25 aromatiques,

Absorption à 1381 cm^{-1} attribué aux méthyles géminés

Spectre RMN (deutérochloroforme)

pics à $1,29 - 1,41\text{ ppm}$ et $1,27 - 1,4\text{ ppm}$ attribués aux hydro-
 gènes des méthyles géminés,

30 pics à $1,75$ à $2,08\text{ ppm}$ attribués aux hydrogènes en positions
 1 et 3 du cyclopropyle,

pics à $5,15$ à $5,33\text{ ppm}$ et de $4,9$ à $5,07\text{ ppm}$ attribués à l'hy-
 drogène en position 1 de la chaîne éthyle,

pics à $6,42 - 6,43\text{ ppm}$ attribués à l'hydrogène lié au carbone

35 porteur de
$$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$$

pics à 6,83 à 7,58 ppm attribués aux hydrogènes des noyaux aromatiques.

Exemple 2 : (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino-1-(3-phénoxyphényl)-2-thioxoéthyle.

Dans une solution de 8,6 g d'acide (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylique, dans 160 cm³ de chlorure de méthylène, on ajoute à 0°C, 4,88 g de dicyclohexyl carbodiimide, quelques
10 cristaux de 4-diméthylamino pyridine, agite à 0°C, introduit 4,03 g de 3-phénoxy- α -hydroxy benzène éthane thioamide, agite pendant une heure à 0°C, élimine par filtration l'insoluble formé, concentre le filtrat à sec par distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant
15 par un mélange de benzène et d'acétate d'éthyle (9 - 1) et obtient 2,37 g d'isomère le plus mobile (isomère A) du (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxoéthyle et après cristallisation dans l'éther isopropylique 3g d'isomère
20 le moins mobile (isomère B) du (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxoéthyle, F = 168°C.

Caractéristiques de l'isomère A

Dichroïsme circulaire (éthanol)

25 max. à 248 nm, $\Delta\epsilon = - 0,5$

max. à 270 nm, $\Delta\epsilon = - 0,7$

max. à 280 nm, $\Delta\epsilon = - 0,7$

max. à 350 nm, $\Delta\epsilon = + 0,4$

caractéristique de la configuration (S) au niveau du carbone

30 porteur du radical $\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$

Spectre IR (chloroforme)

Absorptions à 3485, 3360^{cm-1} attribuées au NH₂

Absorption à 1741^{cm-1} attribué à $\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$

Absorptions à 1595, 1487^{cm-1} attribuées aux noyaux aromatique

35 Absorption à 1382^{cm-1} attribuée aux méthyles géminés

Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à 1,22 - 1,32 ppm attribué aux hydrogènes des méthyles géminés

pics à 4,42 - 4,58 ppm et 4,25 - 4,42 ppm attribués à l'hydrogène en position 1 de la chaîne éthyle
pics à 6,42 - 6,48 ppm attribués à l'hydrogène lié au carbone

porteur du groupement $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$

5 pics de 6,83 à 7,67 ppm attribués aux hydrogènes des noyaux aromatiques.

Caractéristiques de l'isomère B

Dichroïsme circulaire (éthanol)

max. 250 nm, $\Delta\epsilon = + 0,5$;

10 max. 264 nm, $\Delta\epsilon = + 0,5$;

max. 275 nm, $\Delta\epsilon = - 0,1$;

max. 291 nm, $\Delta\epsilon = + 0,6$;

max. 345 nm, $\Delta\epsilon = - 0,44$;

caractéristique de la configuration (R) au niveau du carbone

15 porteur du radical $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$

Spectre IR (chloroforme)

Absorptions à 3470, 3360^{cm-1}, attribuées au NH₂

Absorption à 1740^{cm-1} attribuée à $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$

Absorptions à 1592, 1487^{cm-1} attribuées aux noyaux aromatiques

20 Absorption à 1380^{cm-1} attribuée aux méthyles géminés

Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à 1,27 - 1,35 ppm attribués aux hydrogènes des méthyles géminés,

pics à 1,7 - 1,79 ppm attribués à l'hydrogène en position 1

25 du cyclopropyle,

pics à 4,2 - 4,37 et 4,37 - 4,53 ppm attribués à l'hydrogène en position 1 de la chaîne éthyle,

pic à 6,45 ppm attribué à l'hydrogène lié au carbone porteur du groupement $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$

30 pics de 6,83 à 7,66 ppm attribués aux hydrogènes des noyaux aromatiques

Exemple 3 : (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(2-cyclopentylidène méthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxoéthyle.

Dans une solution de 2,83 g de (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(2-cyclopentylidène méthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxybenzyle dans 71 cm³ de toluène et 0,36 cm³ de triéthylamine, on fait barboter à + 5°C, de

l'hydrogène sulfuré pendant 22 heures. On verse le mélange réactionnel sur une solution aqueuse d'acide chlorhydrique N, isole par essorage le précipité formé, le recristallise dans l'éther isopropylique et obtient 0,900 g de (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(2-cyclopentylidène méthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxoéthyle
F = 134°C

$\alpha_D = + 50^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1% diméthylformamide)

Dichroïsme circulaire (éthanol)

10 infl. à 220 nm $\Delta\epsilon = + 7,8$;

max. à 241 nm $\Delta\epsilon = - 1,6$;

max. à 261 nm $\Delta\epsilon = + 0,7$;

max. à 286 nm $\Delta\epsilon = - 1,1$;

max. à 244 nm $\Delta\epsilon = + 0,3$;

15 caractéristique de la configuration (S) du carbone benzylique.

Spectre IR (chloroforme)

Absorptions à 3480cm^{-1} , 3365cm^{-1} attribuées à NH_2

Absorption à 1736cm^{-1} attribuée à -C(=O)-

Absorptions à 1591, 1489cm^{-1} attribuées aux noyaux aromatiques.

20 Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à 1,14 - 1,17 ppm attribués aux hydrogènes des méthyles géminés,

pics à 1,44 - 1,53 ppm attribués à l'hydrogène en position 1 du cyclopropyle,

25 pics à 4,95 - 5,08 ppm attribués à l'hydrogène de la double liaison éthylénique

pic. à 6,43 ppm attribué à l'hydrogène lié au carbone porteur

du groupement -C(=S)-NH_2

pics à 6,83 - 7,5 ppm attribués aux hydrogènes des noyaux

30 aromatiques

pic à 7,63 ppm attribué aux hydrogènes du NH_2

Exemple 4 : (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-/dihydro-2-oxo 3(2H)thiénylidène méthyl/ cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxoéthyle

Dans une solution de 1,85 g de chlorure de l'acide
35 (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-/dihydro-2-oxo 3(2H) thiénylidène méthyl/ cyclopropane-1-carboxylique dans 19 cm³ de chlorure de méthylène, on ajoute goutte à goutte, à 0°C, 1,15 g d'imidazole en solution dans 12 cm³ de chlorure de méthylène, agite

pendant 15 minutes à 0°C, ajoute à -30°C, une solution de 2 g de 3-phénoxy α -hydroxy benzène éthane thioamide racémique dans 20 cm³ de chlorure de méthylène, laisse revenir à température ambiante, agite pendant 164 heures à + 25°C

5 verse le mélange réactionnel sur une solution aqueuse d'acide chlorhydrique N, sépare par décantation la phase organique, la concentre à sec par distillation sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice en éluant par un mélange de benzène et d'acétate d'éthyle (8 - 2) et obtient 0,59g

10 d'isomère le plus mobile (composé A) du (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-/dihydro-2-oxo 3(2H) thiénylidène méthyl/ cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxy phényl) 2-thioxoéthyle F = 199°C et 0,60 g d'isomère le moins mobile (composé B) du (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-/dihydro-2-oxo 3(2H) thiényli-

15 dène méthyl/ cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxy phényl) 2-thioxoéthyle F = 172°C.

Caractéristiques du composé A

$[\alpha]_D^{25} = 72^\circ \pm 3^\circ$ (c = 1%, diméthyl formamide)

Dichroïsme circulaire (éthanol)

20 max. à 247 nm, $\Delta\epsilon = - 8,0$;

max. à 285 nm, $\Delta\epsilon = + 5,5$;

max. à 319 nm, $\Delta\epsilon = - 0,7$;

infl. vers 345 nm, $\Delta\epsilon = - 0,46$

ceci est caractéristique de la configuration R du carbone

25 benzylique.

Spectre IR (chloroforme)

Absorption. à 1727^{cm-1} attribuée à C = O ester

Absorptions à 1665 et 1625^{cm-1} attribuées à C = O thiolactone

Absorptions à 3420 et 3310^{cm-1} attribuées à NH₂

30 Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pic à 1,3 ppm attribué aux hydrogènes des méthyles géminés

pics à 1,65 - 2,15 ppm attribués aux hydrogènes en position 1 et 3 du cyclopropyle

pics de 2,8 à 3,45 ppm attribués aux hydrogènes du radical

35 oxo thiénylidène

pic à 6,43 ppm attribué à l'hydrogène lié au carbone porteur

du groupement $\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$

pics à 6,66 - 6,83 ppm attribués à l'hydrogène éthylénique

pics de 6,75 à 7,58 ppm attribués aux hydrogènes des noyaux aromatiques

pic à 7,58 ppm attribué aux hydrogène du $-NH_2$

Caractéristiques du composé B

5 $[\alpha]_D = + 115^\circ \pm 3^\circ$ (c = 1% diméthyl formamide)

Dichroïsme circulaire (éthanol)

max. à 220 nm, $\Delta\epsilon = + 4,8$;

max. à 280 nm, $\Delta\epsilon = + 4,3$;

max. à 314 nm, $\Delta\epsilon = - 0,35$

10 max. à 350 nm, $\Delta\epsilon = + 0,30$

ce qui est caractéristique de la configuration S du carbone benzylique.

Spectre IR (chloroforme)

Absorptions à 1742, 1700 cm^{-1} attribuées à C = O ester

15 Absorptions à 1680, 1635 cm^{-1} attribuées à C = O thiolactone

Absorptions à 3480, 3365 cm^{-1} attribuées à NH_2

Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pic à 1,27 ppm attribué aux hydrogènes des méthyles géminés

pics à 1,68 - 2,18 ppm attribués aux hydrogènes en position

20 1 et 3 du cyclopropyle

pics de 2,83 à 3,47 ppm attribués aux hydrogènes de l'oxo thiénylidène

pic à 6,43 ppm attribué à l'hydrogène lié au carbone porteur

du groupement $\begin{array}{c} S \\ || \\ -C-NH_2 \end{array}$

25 pics de 6,13 à 7,67 ppm attribués aux hydrogènes des noyaux aromatiques

pic à 7,67 ppm attribué aux hydrogènes du $-NH_2$

Exemple 5 : 3-phénoxy α -hydroxy benzène éthane thioamide

Dans une solution de 20 g d'alcool α -cyano 3-phénoxy
30 benzylique, dans 200 cm^3 de toluène, et dans 4,5 cm^3 de tri-
éthylamine, on fait barboter l'hydrogène sulfuré pendant
22 heures, verse le mélange réactionnel sur une solution
aqueuse d'acide chlorhydrique N, sépare la phase organique
par décantation, la lave à l'eau, la sèche, la concentre à
35 sec par distillation sous pression réduite, chromatographie
le résidu sur silice en éluant avec un mélange de benzène
et d'acétate d'éthyle (8 - 2), cristallise dans l'éther iso-
propylique et obtient 18,5 g de 3-phénoxy α -hydroxy benzène
éthane thioamide F = 70°C.

Spectre IR (chloroforme)

Absorption à 3600 cm^{-1} attribuée à l'OH libre et associé

Absorptions à 3478, 3360 cm^{-1} attribués à -NH_2

Absorptions à 1670, 1578, 1477 cm^{-1} attribués aux noyaux

5 aromatiques et à -C-NH_2
 S

Spectre de RMN (deutérochloroforme)

pics à 3,97 - 4,03 ppm attribués à l'hydrogène de l'hydroxyle

pics à 5,18 - 5,25 ppm attribués à l'hydrogène porté par le

S
 carbone en α de -C-NH_2

10 pics de 6,92 à 7,58 ppm attribués aux hydrogènes des noyaux aromatiques

pic à 7,5 ppm attribué aux hydrogènes du -NH_2

Etude de l'activité insecticide des composés des exemples.

Etude de l'effet létal des composés des exemples 1 à 3 sur

15 mouches domestiques.

Les insectes tests sont des mouches domestiques femelles de souche sensible aux pyréthriinoïdes élevées à 22-23°C et 60-65% d'humidité relative et âgées de 4 à 5 jours. On opère par application topique de 1 μl de solution acétonique sur le thorax dorsal des insectes à l'aide du micro manipulateur d'Arnold.

20 On utilise 50 individus par dose et au moins 8 doses différentes du produit à tester. On effectue les contrôles de mortalité vingt-quatre heures après traitement.

Les essais sont effectués soit sans synergiste, soit avec le butoxyde de pyronyle comme synergiste.

25 Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants (exprimés en DL_{50} en nanogramme par insecte)

Composé de l'exemple 1 (isomère A).... 3,64 (synergisé)

Composé de l'exemple 2 (isomère B) ... 5,65 (synergisé)

Composé de l'exemple 3 3,93 (non synergisé)

30 Etude de l'effet létal des composés des exemples 1 à 4 sur larves de Spodoptera littoralis.

Les essais sont effectués par application topique d'une solution acétonique à l'aide du micro manipulateur d'Arnold sur le thorax dorsal des larves. On utilise 15 larves par dose de produit à tester et au moins 8 doses différentes. Les larves utilisées sont des larves du quatrième stade larvaire, c'est-à-dire âgées d'environ 10 jours lors-

qu'elles sont élevées à 24°C et 65% d'humidité relative. Après traitement, les individus sont placés sur un milieu nutritif artificiel (milieu de Poitout).

On effectue le contrôle des mortalités 48 heures 5 après traitement.

Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants (exprimés en DL₅₀ en nanogramme par insecte)

Composé de l'exemple 1 (isomère A)..... 5,14

Composé de l'exemple 2 (isomère A)..... 7,03

10 Composé de l'exemple 3 21,24

Composé de l'exemple 4 (isomère B) 65,3

Etude de l'activité des produits des exemples 1 à 3 sur larves d'*Epilachna Varivestris*.

Les essais sont effectués par application topique de 15 manière analogue à celle utilisée pour les mouches et les larves de Spodoptera. On utilise 20 larves par dose et au moins 8 doses différentes. Les larves sont de l'avant dernier stade et après traitement elles sont alimentées sur des plants de haricots sains. On effectue le contrôle de mortalité 20 72 heures après traitement.

Les résultats expérimentaux exprimés en DL₅₀, en nanogramme par insectes, sont les suivants :

Composé de l'exemple 1 (isomère A) 3,40

Composé de l'exemple 2 (isomère A) 0,73

25 Composé de l'exemple 2 (isomère B) 16,5

Composé de l'exemple 3 2,23

Etude de l'activité de choc sur mouche domestique.

Les insectes tests sont des mouches domestiques femelles âgées de 4 à 5 jours. On opère par pulvérisation directe 30 en cylindre de Kearns et March en utilisant comme solvant un mélange d'acétone (5%) et d'Isopar L (solvant pétrolier) (quantité de solvant utilisée 2 ml en une seconde). On utilise 50 insectes par dose et au moins 8 doses différentes. On effectue les contrôles toutes les minutes jusqu'à 10 minutes, puis à 15 minutes et l'on détermine le KT 50 par les 35 méthodes habituelles.

Les résultats expérimentaux exprimés en minutes (KT₅₀) pour des solutions à 1g/l sont les suivants :

	Composé de l'exemple 1 (isomère A)	3,99
	Composé de l'exemple 1 (isomère B)	9,69
	Composé de l'exemple 2 (isomère A)	3,43
	Composé de l'exemple 2 (isomère B)	8,81
5	Composé de l'exemple 3	13,4

Etude de l'activité sur Blattella germanica.

Les insectes tests sont des mâles de blatte germanique.

On opère par contact des insectes durant une heure sur boîte de Petri en verre dont le fond est traité par évaporation

- 10 d'une solution acétonique dosée du toxique à étudier. On utilise 20 insectes par dose et au moins 8 doses différentes. Les contrôles sont effectués après 24 heures et au bout de 3 jours.

Les résultats exprimés en milligrammes par mètre

- 15 carré sont les suivants :

	Composé de l'exemple 1 (isomère A)	0,287
	Composé de l'exemple 1 (isomère B)	10,0
	Composé de l'exemple 2 (isomère A)	1,354
	Composé de l'exemple 2 (isomère B)	10,0
20	Composé de l'exemple 3	10,0
	Composé de l'exemple 4 (isomère A)	10,0
	Composé de l'exemple 4 (isomère B)	10,0

Etude de l'activité sur Tétranychus urticae.

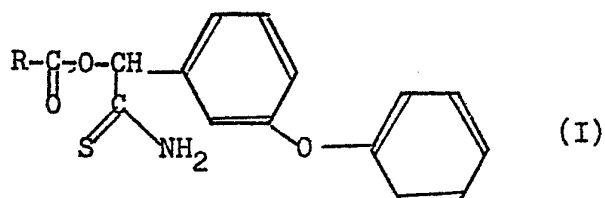
Essai adulticide.

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

Les produits des exemples 1 à 4 présentent une bonne activité adulticide dans ce test.

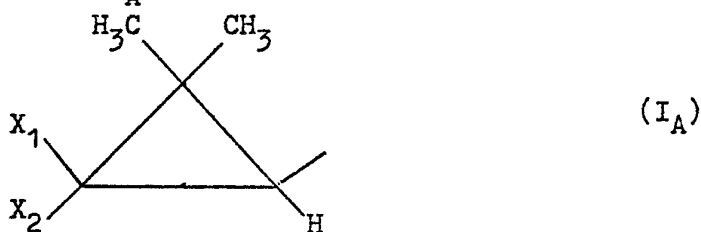
REVENDECATIONS

1) - Sous toutes leurs formes stéréoisomères, les composés de formule générale (I)



formule dans laquelle R représente :

5 a) un groupement (I_A)

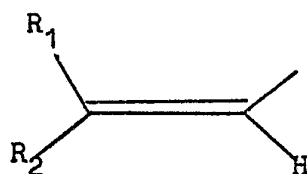


dans lequel

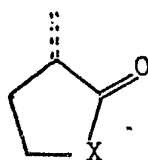
soit X₁ et X₂ représentent un radical méthyle,

soit X₁ représente un atome d'hydrogène et X₂ représente :

10 ou bien un groupement



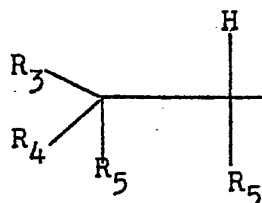
dans lequel R₁ et R₂ représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupement cycloalcoyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone ou R₁ et R₂ représentent 15 ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un



groupement

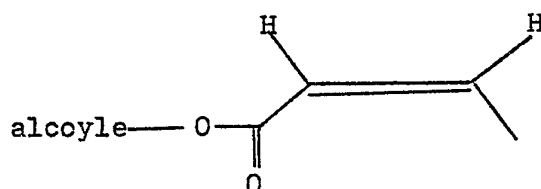
dans lequel X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NH

ou bien un groupement



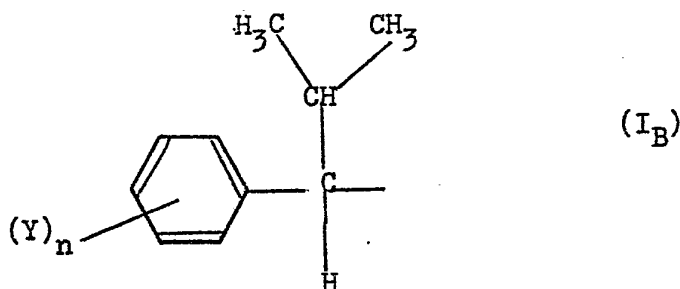
dans lequel R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome

5 ou bien un groupement



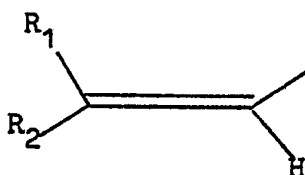
dans lequel alcoyle représente un radical alcoyle comportant de 1 à 6 atomes de carbone, la double liaison ayant la géométrie E
b) un groupement (I_B)

10



dans lequel Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alcoyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoyloxy comportant de 1 à 4 atomes de carbone et n représente les chiffres 0, 1, 2 ou 3.

- 15 2) - Les composés de formule (I) dans lesquels R représente un groupement (I_A) dans lequel X_1 représente un atome d'hydrogène et X_2 représente un groupement

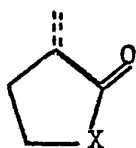


dans lequel R_1 et R_2 représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupement cycloalcoyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone.

5 3) - Les composés de formule (I) dans lesquels R représente un groupement (I_A) dans lequel X_1 représente un atome d'hydrogène et X_2 représente un groupement

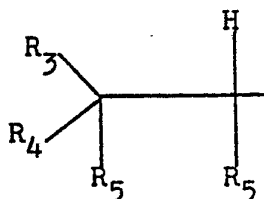


dans lequel R_1 et R_2 représentent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un groupement



dans lequel X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NH.

4) - Les composés de formule (I) dans lesquels R représentent un groupement (I_A) dans lequel X_1 représente un atome d'hydrogène et X_2 représente un groupement



dans lequel R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome.

5)-Les composés de formule (I) dont les noms suivent :

- 20 - le (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(2-cyclopentyldène méthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxo éthyle,
 - le (1R, cis) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) 2-amino 1-(3-phénoxyphényl)
 25 2-thioxo éthyle,

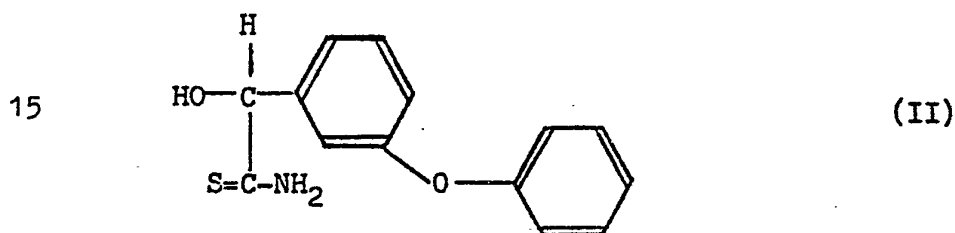
- le (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloroéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (R) 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxo éthyle,

l'isomère A et l'isomère B du (1R,trans) 2,2-diméthyl 3-(1,2-dibromo 2,2-dichloro éthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxyphényl) 2-thioxo éthyle,

l'isomère A et l'isomère B du (1R,cis) 2,2-diméthyl 3(dihydro-2-oxo 3(2H) thiénylidène méthyl) cyclopropane-1-carboxylate de 2-amino 1-(3-phénoxy phényl) 2-thioxo éthyle.

10 6) - Procédé de préparation des composés de formule générale (I) tels que définis à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un acide $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$, correspondant aux

groupements (I_A) ou (I_B), ou un dérivé fonctionnel de cet acide, avec un alcool de formule (II)

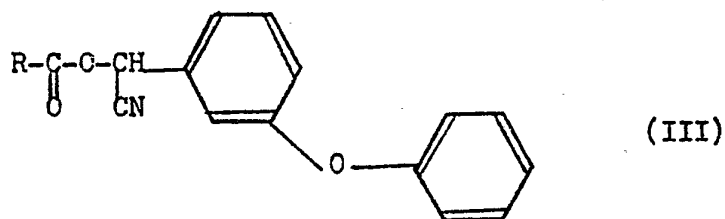


ou avec un dérivé fonctionnel de cet alcool puis dépare, éventuellement par une méthode physique, le stéréoisomère de formule (I) désiré.

7) - Procédé de préparation selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on fait réagir l'acide $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$, en présence

de dicyclohexyl carbodiimide et de 4-diméthylamino pyridine, que l'alcool (II).

8) - Procédé de préparation des composés de formule générale (I) tels que définis à la revendication 1, caractérisé en
25 ce que l'on fait réagir un ester de formule (III)



- dans lequel le carbone benzylique est de configuration (RS), (R) ou (S) avec l'hydrogène sulfuré en présence d'une base tertiaire, au sein d'un solvant organique, puis sépare éventuellement par une méthode physique, le stéréoisomère désiré.
- 5 9) - Procédé de préparation selon la revendication 8, caractérisé en ce que la base tertiaire est la triéthylamine et le solvant organique un hydrocarbure aromatique.
- 10) - Compositions insecticides caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un au moins des composés de
- 10 formule générale (I) tel que défini à la revendication 1.
- 11) - Compositions insecticides telles que définies à la revendication 10, caractérisées en ce qu'elles contiennent, outre le ou les principes actifs, au moins un agent synergisant.
- 15 12) - Compositions acaricides, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active, un au moins des composés de formule générale (I) tel que défini à la revendication 1.
- 13) - Compositions nématocides, caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme matière active, un au moins des composés
- 20 de formule générale (I), tel que défini à la revendication 1.
- 14) - Compositions antifongiques, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un au moins des composés de
- formule générale (I), tel que défini à la revendication 1.
- 15) - Compositions pharmaceutiques à usage vétérinaire uti-
- 25 lisées dans la lutte contre les affections provoquées par les acariens, caractérisées, en ce qu'elles contiennent, comme matière active, un au moins des composés de formule générale (I) tel que défini à la revendication 1.
- 16) - Compositions destinées à l'alimentation animale, caractérisées en ce qu'elles sont constituées par un aliment
- 30 composé, équilibré, pour un animal et qu'elles renferment en outre, un au moins des composés de formule générale (I), tel que défini à la revendication 1.
- 17) - Compositions répulsives vis-à-vis des acariens parasites des végétaux, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme principe actif, un au moins des composés (I), tel que défini à la revendication 1.
- 35 18) - Associations douées d'activité insecticide, acaricide, fongicide, ou nématocide caractérisées en ce qu'elles con-
- 40 tiennent comme matière active d'une part un au moins des

composés de formule générale (I), selon la revendication 1,
et d'autre part un au moins des esters pyréthrinoïdes choi-
sis dans le groupe constitué, soit par les esters d'allé-
throlones, d'alcool 3, 4, 5,6-tétrahydrophtalimido méthylique,
5 d'alcool 5-benzyle 3-furyle méthylique, d'alcool 3-phénoxy
benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des
acides chrysanthémiques, soit par les esters d'alcools 5-
benzyl 3-furyle méthylique des acides 2,2-diméthyl 3-(2-
oxo 3-tétrahydrothiophénylidèneméthyl)cyclopropane-1-carboxy-
10 liques, soit par les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique et
d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2- di-
méthyl 3-(2,2-dichlorovinyl) cyclopropane-1-carboxyliques,
soit par les esters d'alcool α -cyano 3-phénoxy benzylique
d'acide 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane-1-
15 carboxyliques, soit par les esters d'alcool 3-phénoxy benzy-
lique et d'acides 2-parachlorophényle 2-isopropyl acétiques,
soit par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3, 4, 5,6-
tétrahydrophtalimidométhylique, d'alcool 5-benzyle 3-furyle
méthylique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -
20 cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(1',
2', 2', 2'-tétrahalo) cyclopropane-1-carboxyliques dans
lesquels "halo" représente un atome de fluor, de chlore ou
de brome, étant entendu que les composés I peuvent exister
sous toutes leurs formes stéréoisomères, ainsi que les co-
25 pules acides et alcools des esters pyréthrinoïdes.