



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

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

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

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

(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

644 345

(21) Numéro de la demande: 2474/80

(22) Date de dépôt: 28.03.1980

 (30) Priorité(s): 30.03.1979 JP 54-39021  
 12.06.1979 JP 54-74387

(24) Brevet délivré le: 31.07.1984

 (45) Fascicule du brevet  
 publié le: 31.07.1984

 (73) Titulaire(s):  
 Kuraray Co., Ltd., Kurashiki-City/Okayama  
 Pref. (JP)

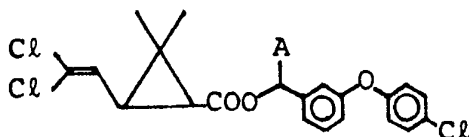
 (72) Inventeur(s):  
 Fumio Mori, Kurashiki-City/Okayama Pref. (JP)  
 Manzo Shiono, Kurashiki-City/Okayama Pref.  
 (JP)  
 Yoshiaki Omura, Mitsu-gun/Okayama Pref. (JP)

 (74) Mandataire:  
 Kirker & Cie SA, Genève

(54) Esters de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué et compositions anti-parasitaires contenant ceux-ci comme ingrédients actifs.

(57) On fournit de nouveaux pyréthroïdes qui présentent une faible toxicité pour les poissons et une composition de pesticide qui contient ceux-ci comme ingrédient actif.

Les pyréthroïdes mentionnés ci-dessus sont des esters de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué de formule générale:

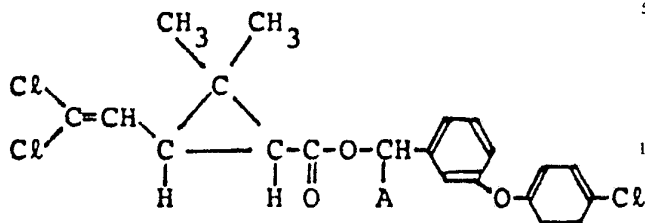


dans laquelle A est un atome d'hydrogène ou un groupe éthyne.

En dépit de leur large spectre et de leur grande activité anti-parasitaire, ces esters possèdent une faible toxicité pour l'homme et les animaux domestiques et spécialement pour les poissons en comparaison avec les pyréthroïdes usuels.

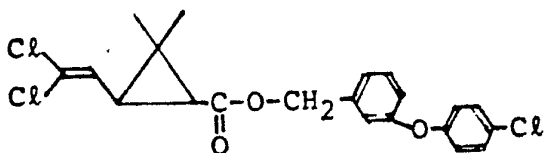
## REVENDICATIONS

1. Ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué de formule générale:

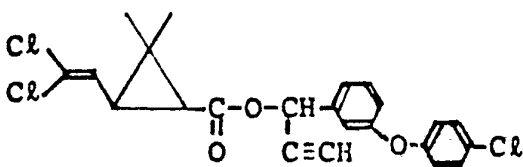


dans laquelle A représente un atome d'hydrogène ou un groupe éthynyle.

2. Ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué selon la revendication 1, qui est le 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)benzyle de formule générale:



3. Ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué selon la revendication 1, qui est le 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)- $\alpha$ -éthynylbenzyle de formule:

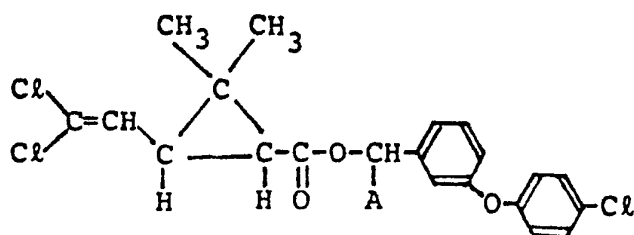


4. Ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est principalement ou essentiellement sous la forme isomérique trans.

5. Ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué selon l'une des revendications 1, 2 ou 4, caractérisé par le fait que cet ester consiste principalement ou essentiellement en du trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)benzyle.

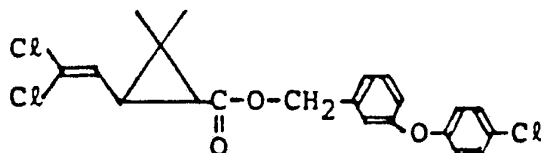
6. Ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué selon l'une des revendications 1, 3 ou 4, caractérisé par le fait que cet ester consiste principalement ou essentiellement en du trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)- $\alpha$ -éthynylbenzyle.

7. Composition antiparasitaire contenant comme ingrédient actif un ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué de formule générale:

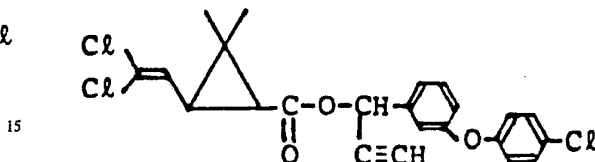


dans laquelle A est un atome d'hydrogène ou un groupe éthynyle.

8. Composition insecticide selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ledit ingrédient actif est du 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)benzyle de formule:



9. Composition insecticide selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ledit ingrédient actif est du 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)- $\alpha$ -éthynylbenzyle de formule:



10. Composition insecticide selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée par le fait que la concentration dudit ingrédient actif dans ladite composition varie entre 0,01 et 95% en poids.

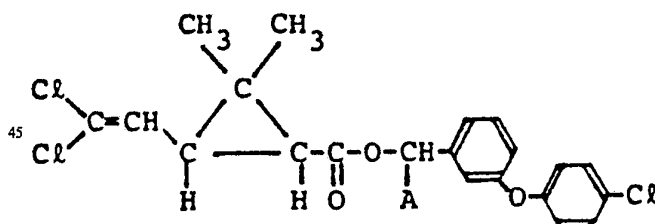
11. Composition insecticide selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la concentration dudit ingrédient varie entre 0,1 et 90% en poids.

12. Composition pesticide selon l'une des revendications 7, 10 ou 11, caractérisée par le fait que l'ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué se trouve principalement ou essentiellement sous sa forme isomérique trans.

13. Composition pesticide selon l'une des revendications 7, 8, 10, 11 ou 12, caractérisée par le fait que ledit ingrédient actif est entièrement ou principalement du trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)benzyle.

14. Composition pesticide selon la revendication 7, 9 à 11 et 12, caractérisée par le fait que ledit ingrédient actif est entièrement ou principalement du trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)- $\alpha$ -éthynylbenzyle.

15. Procédé de contrôle des parasites des cultures, caractérisé par le fait que l'on applique sur l'habitat des parasites une quantité appropriée d'un ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué de formule générale:



dans laquelle A est un atome d'hydrogène ou un groupe éthynyle.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que A représente un atome d'hydrogène.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que A est un groupe éthynyle.

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé par le fait que la concentration appliquée dudit ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué est comprise entre  $1 \times 10^{-7}$  et 100% en poids.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la concentration appliquée est située entre  $1 \times 10^{-4}$  et 10% en poids.

20. Procédé selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé par le fait que l'application est effectuée pour des usages agricoles ou horticoles.

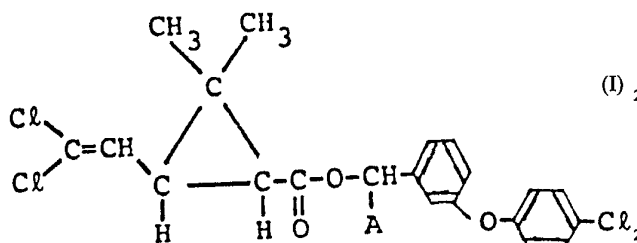
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'application est effectuée sur une rizière.

22. Procédé selon les revendications 15 et 18 à 21, caractérisé par le fait que ledit ester consiste principalement ou essentiellement en son isomère trans.

23. Procédé selon les revendications 15, 16, 18 à 21 et 22, caractérisé par le fait que ledit ester est principalement ou essentiellement du trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)benzyle.

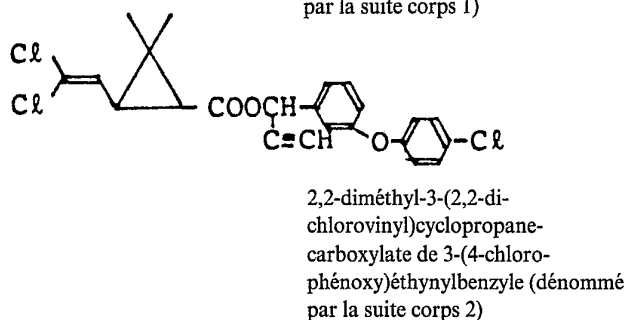
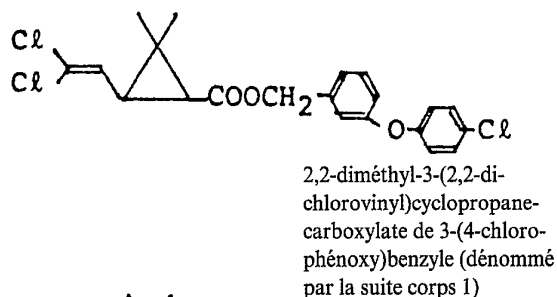
24. Procédé selon les revendications 15, 17 à 21 et 22, caractérisé par le fait que ledit ester consiste principalement ou essentiellement en du trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)- $\alpha$ -éthynylbenzyle.

Cette invention concerne un ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué de formule générale I suivante et une composition antiparasitaire contenant celui-ci en tant qu'ingrédient actif.

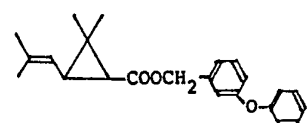


dans laquelle A est un atome d'hydrogène ou un groupe éthynyle.

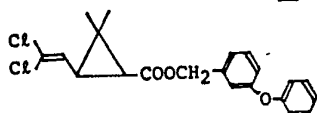
La formule générale I de l'ester de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué recouvre les deux corps suivants:



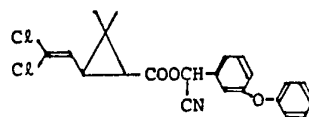
Au cours des années passées, on a développé plusieurs pesticides améliorés à base de pyréthroïdes synthétiques et en particulier les corps synthétiques suivants ont été décrits dans les «Proceedings of the Tenth Symposium on Agricultural Chemicals» (publiés le 15 septembre 1977) et nous allons maintenant discuter leurs applications pratiques du fait que l'on a remarqué qu'ils possèdent les avantages mentionnés ci-dessous.



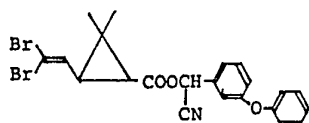
Phénothrine  
(dénommé par la suite corps A)



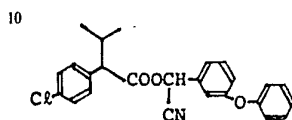
Permethrine  
(dénommé par la suite corps B)



Cyperméthrine  
(dénommé par la suite corps C)



Dêcaméthrine  
(dénommé par la suite corps D)



Fenvalérate  
(dénommé par la suite corps E)

Ces corps sont caractérisés par:

- 1) un effet pesticide exceptionnellement élevé et rapide;
- 2) une formation minime de résidus dans l'environnement, ce qui est un problème avec les pesticides organochlorés, bien qu'ils aient une activité résiduelle suffisamment élevée;
- 3) une toxicité comparativement basse pour l'homme et pour les animaux domestiques, et
- 4) une activité pesticide élevée même contre les parasites résistants aux pesticides organophosphorés et/ou aux carbamates.

Néanmoins, comme cela est mis en évidence dans Kagaku-to-Seibutsu «Chimie et Vie», 14, 8, pp. 549-556, les pyréthrinés naturels et les pesticides à base de pyréthroïdes synthétiques présentent une très grande toxicité pour les poissons, si on les compare aux pesticides organophosphorés ou chlorés ou aux carbamates utilisés jusqu'à maintenant.

Cela signifie que quand on applique de tels pesticides à base de pyréthroïdes sur une rizière afin d'en réduire les parasites, sur une étendue d'eau afin d'en éliminer les parasites aquatiques comme les larves de moustiques, les mouches des sables, etc., ou encore sur une large portion de terrain qui inclut un lac, un étang ou une rivière, en les pulvérisant depuis un avion par exemple, ces pesticides peuvent détruire complètement les poissons qui y habitent. Certains pesticides à base de pyréthroïdes qui sont moins toxiques pour les poissons ont été décrits dans le brevet allemand récent N° 2825197 et il est évident que ces corps représentent une amélioration en ce qui concerne la toxicité pour les poissons. Cependant ces pesticides sont encore de loin plus toxiques que les pesticides organophosphorés ou chlorés ou que les carbamates utilisés habituellement et ils ne peuvent donc pas s'appliquer aux domaines cités ci-dessus.

L'étude intensive entreprise par les inventeurs pour développer un produit pesticide sûr qui posséderait tous les avantages des pesticides à base de pyréthroïdes, 1 à 4 ci-dessus, et qui pourtant présenterait une faible toxicité pour les poissons a permis de découvrir que les esters de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué, de formule générale I, en plus du fait qu'ils possèdent les avantages 1 à 4 mentionnés ci-dessus, possèdent, à notre surprise, une toxicité pour les poissons qui est seulement les  $\frac{1}{5}$  à  $\frac{1}{1000}$  de la toxicité des pesticides à base de pyréthroïdes connus décrits ci-dessus, qui sont connus pour leur faible toxicité pour les poissons, et seulement les  $\frac{1}{10}$  à  $\frac{1}{3000}$  de la toxicité des pyréthroïdes synthétiques mentionnés ci-dessus (corps A, B, C, D et E).

Nous avons aussi découvert que les esters de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué, de formule générale I, possèdent chacun un spectre d'action pesticide élargi et ils présentent un effet létal extrêmement élevé même sur les pucerons sur lesquels beaucoup de pesticides à base de pyréthroïdes n'ont qu'une action modérée; en outre, ils ne causent pas de dommages aux plantes. Cette invention est la réunion des découvertes présentées ci-dessus.

L'activité pesticide des corps de cette invention contre les cicadelles du riz vert (*Nephotettix cincticeps* Uhler), les mineuses de la tige du riz (*Chilo suppressalis* Walker), les chenilles du tabac (*Prodenia litura* Koch) et les mouches domestiques (*Musca domestica*) a été démontrée et on a mesuré les valeurs de la toxicité aiguë de ces corps chez le rat par voie orale et la tolérance limite médiane (TLM) de ces

corps chez les cyprins (*Orizias latipes*) et chez les guppys (*Lebistes reticulatus*). Ces valeurs sont reportées dans le tableau 1, en même temps que des valeurs analogues pour divers produits témoins. Les effets pesticides ont été déterminés dans les exemples tests 1 à 4, alors que la toxicité chez le rat a été déterminée par la méthode décrite dans l'exemple test 9 et que la toxicité pour les poissons a été déterminée d'après la méthode décrite dans les exemples tests 6 et 7, ces exemples étant présentés plus loin.

Comme cela ressort du tableau 1, des exemples tests 5 et 8 et des exemples d'utilité 1 à 5 qui apparaîtront plus loin, les corps 1 et 2 de cette invention sont au moins équivalents ou même supérieurs aux corps témoins A, B, C, D, E, F, G et H en ce qui concerne leur efficacité comme pesticide et, pourtant, ils possèdent une toxicité pour les poissons qui est inférieure à celle des corps témoins, la toxicité de nos corps étant comprise seulement entre  $\frac{1}{5}$  et  $\frac{1}{3000}$  de la toxicité des corps témoins.

En considérant leur grande activité antiparasitaire et leur faible toxicité, on prendra, de préférence, essentiellement ou principalement les isomères trans par rapport au cycle à trois membres des corps 1 et 2. Le corps 2, en particulier, pris essentiellement ou principalement sous sa forme trans est choisi de préférence, du fait de son extraordinaire activité antiparasitaire contre divers parasites et de sa faible toxicité pour les poissons, qui représentent des qualités idéales pour un pesticide et qui ne trouvent pas d'équivalence parmi les pyrèthroïdes connus à ce jour.

( Voir page suivante )

Les corps 1 et 2 de cette invention possèdent une excellente activité de pesticide contre les lignées de parasites sensibles et résistantes des ordres suivants, cela avec un large spectre. En outre, ces corps sont efficaces contre ces parasites à certains ou à tous les stades de leur croissance.

Ordre *Thysanura*: par exemple *Ctenolepisma villosa* Escherich.

Ordre *Collembola*: par exemple *Anurida trioculata* Kinoshita, *Onychiurus pseudarmatus* yagii Miyoshi, *Sminthurus viridis* Linné, *Bourletiella hortensis* Fitch.

Ordre *Orthoptera*: par exemple la sauterelle du Nord à longues cornes et à tête conique (*Homocoryphus jezoensis* Matsumura et Shiraki), la sauterelle des légumes (*P. sapporensis* Shiraki), le criquet des champs Emma (*Teleogryllus emma* Ohmachi et Matsuura), le criquet de Doenitz (*Loxoblemmus doenitzi* Stein), la blatte (*Blattella germanica* Linné), *Gryllotalpa africana* Palisot de Beauvois, *Periplaneta fuliginosa* Serville.

Ordre *Isoptera*: par exemple *Coptotermes formosanus* Shiraki.

Ordre *Mallophaga*: par exemple *Menopon gallinae* Linné, *Damalinia equi* Denny, *Trichodectes canis* De Geer.

Ordre *Anoplura*: par exemple *Haematopinus eurysternus* Nitsch.

Ordre *Thysanoptera*: par exemple le thrips de l'oignon (*Thrips tabaci* Lindeman), *Hercinothrips femoralis* Reuter.

Ordre *Hemiptera*: par exemple le puceron à dos blanc (*Sogatella furcifera* Horvath), le puceron brun (*Nilaparvata lugens* Stal), le petit puceron brun (*Laodelphax striatellus* Fallén), la cicadelle du riz vert (*Nephotettix cincticeps* Uhler), la cicadelle rayée en zigzags (*Inazuma dorsalis* Motschulsky), la punaise de riz noir (*Scotinophara lurida* Burmeister), la punaise puante du riz (*Lagynotomus elongatus* Dallas), la punaise du riz de Corbett (*Leptocorixa corbetti* China), la punaise verte puante du Sud (*Nezara viridula* Linné), le puceron des céréales (*Rhopalosiphum padi* Linné), le puceron japonais des céréales (*Macrosiphum akebiae* Shinji), le puceron de la feuille de blé (*Rhopalosiphum maidis* Fitch), le puceron vert de la pêche (*Myzus persicae* Sulzer), le puceron du coton (*Aphis gossypii* Glover), le puceron de la digitale (*Aulacorthum solani* Kaltenbach), le puceron du soja (*Aphis glycines* Matsumura), la petite punaise du pois (*Chauliops fallax* Scott), la punaise du pois (*Riptortus clavatus* Thunberg), la punaise verte puante commune (*Nezara antennata* Scott), la punaise puante à une bande (*Piezodorus rubrofasciatus* Fabricius), la

punaise de la prunelle (*Dolycoris baccarum* Linné), le chinch bug oriental (*Cavelerius saccharivorus* Okajima), le puceron lanigère de la canne à sucre (*Ceratovacuna lanigera* Zehntner), le puceron du chou (*Brevicoryne brassicae* Linné), la petite punaise verte des plantes (*Lygus lucorum* Meyer-Dür), le puceron de l'oignon (*Neotoxoptera formosana* Takahashi), la cochenille à tête en flèche (*Unaspis yanonensis* Kuwana), la cochenille rouge de Californie (*Aonidiella aurantii* Maskell), *Viteus vitifolii* Fitch, la cicadelle du raisin (*Erythroneura apicalis* Nawa), la mouche blanche du raisin (*Aleurolobus taonabae* Kuwana), la cochenille globuleuse de Ume (*Eulecanium kunoense* Kuwana), le puceron du chrysanthème (*Macrosiphoniella sanborni* Gilette), le puceron du rosier (*Macrosiphum ibarae* Matsumura), la punaise de l'azalée (*Stephanitis pyrioides* Scott), la cochenille des fougères (*Pinnaspis apidistriae* Signoret).

15 Ordre *Trichoptera*: par exemple *Oecetis nigropunctata* Ulmer.

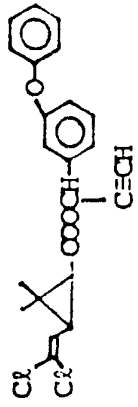
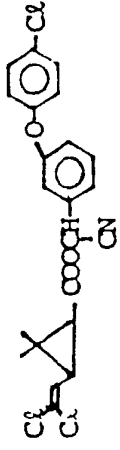
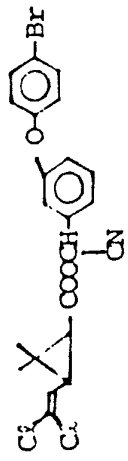
Ordre *Diptera*: par exemple l'asticot de la tige du riz (*Chlorops oryzae* Matsumura), la mineuse de la feuille du riz (*Agromyza oryzae* Munakata), la petite mineuse de la feuille du riz (*Hydrellia griseola* Fallen), l'asticot de la tige du paddy (*Hydrellia sasaki* Yuasa et Ishitani), la mouche chloropide de la tige du blé (*Meromyza saltatrix* Linné), la mineuse de la feuille, le moucheron de la fleur du blé (*Sitodiplosis mosellana* Gehin), la mineuse de la racine du soja (*Melanogromyza dolichstigma* De Meijere), le moucheron de la tige du soja (*Profeltiella sojae* Monzen), la mineuse de la tige du soja (*Melanogromyza sojae* Zehntner), le moucheron de la galle des gousses de soja (*Aspondylia* sp.), le moucheron de la semence (*Hylemya platura* Meigen), le moucheron de l'oignon (*Hylemya antiqua* Meigen), la mineuse de la feuille de poireau (*Phytobia cepae* Hering), la mouche du bulbe de narcisse (*Lampetia equestris* Fabricius), la mouche domestique (*Musca domestica* vicina), le moustique (*Culex pipiens*).

Ordre *Aphaniptera*: par exemple *Xenopsylla cheopis* Rothschild, *Pulex irritans* Linné.

Ordre *Hymenoptera*: par exemple *Dolerus hordei* Rohwer, la tenthrède du soja (*Takeuchiella pentagona* Malaise).

35 Ordre *Lepidoptera*: par exemple la mineuse de la tige du riz (*Chilo suppressalis* Walker), la mineuse jaune du riz (*Tryporyza incertulas* Walker), la mineuse rose (*Sesamia inferens* Walker), *Pelopidas mathias oberthür* Evans, la tordeuse des feuilles d'herbe (*Cnaphalocrocis medinalis* Guénée), la tordeuse des feuilles de riz (*Susumia exigua* Butler), la chenille verte du riz (*Naranga aeneascens* Moore), la leucanie (*Leucania separata* Walker), la mineuse du blé (*Obstrinia furvacalis* Guénée), la tordeuse des feuilles de patates douces (*Brachmia triannulella* Herrich-Schäffer), la mineuse des feuilles du liseron 45 (*Bedellia sommulentella* Zeller), le ver des feuilles de patates douces (*Aedia leucomelas* Linné), le ver des bourgeons du lin (*Heliothis virescens* Butler), la chenille rayée du tabac (*Pyrrhia umbra* Hufnagel), la chenille tisseuse du haricot (*Syllepte ruralis* Scopoli), la mineuse de gousses de soja (*Grapholitha glycivorella* Matsumura), le ver des fèves Azuki (*Matsumuraesia phaseoli* Matsumura), la mineuse des gousses des haricots Lima (*Etiellazinkenella* Treitschke), la chenille orientale du tabac (*Helicoverpa assulta* Guénée), la pyrausta de la menthe poivrée (*Pyrausta aurata* Scopoli), le papillon paon, la pyrale du lilas (*Margarona nigropunctalis* Bremer), la mineuse des pousses de canne à sucre (*Eucosma schistaceana* Snellen), la tenthrède du chou (*Mamestra brassicae* Linné), la chenille du tabac (*Plodonia litura* Fabricius), la chenille commune (*Agrotis fucosa* Butler), le ver commun du chou (*Pieris rapae crucivora* Boisduval), la chenille des crucifères (*Mesographa forficalis* Linné), la mite à diamant (*Plutella maculipennis* Curtis), la chenille du coton (*Margarona indica* Saunders), la mineuse du poireau (*Acrolepia alliella* Semenov et Kuznetsov), la mineuse de la 65 feuille du citronnier (*Phyllocnistis citrella* Stainton), le petit chien du citronnier (*Papilio xuthus* Linné), la mite de la pêche (*Carposina niponensis* Walsingham), la mite orientale des fruits (*Grapholitha molesta* Busck), la tordeuse des fruits d'été (*Adoxophyes orana* Fischer von Röslerstamm), la mite (*Lymantria dispar* Linné), la chenille du malacosoma (*Malacosoma neustria testacea* Motschulsky),

Tableau 1

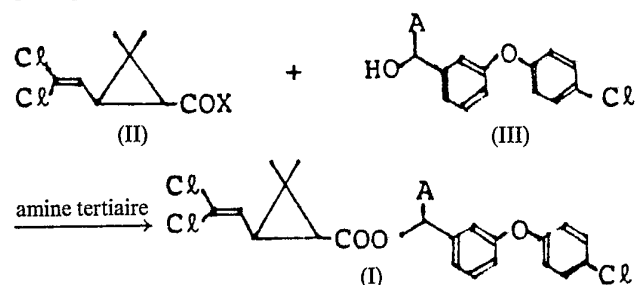
Corps testés	Effets antiparasitaires				Toxicité aiguë orale rat LD <sub>50</sub> (mg/kg)	Toxicité poissons TLM (48 h), ppm	
	Cicadelle riz vert ( <i>Nephotettix cincticeps</i> Uhler) 0,01 µg/fem. (%)	Mineuse de la tige de riz ( <i>Chilo suppressalis</i> Walker) 1,0 µg/larve (%)	Chenille du tabac ( <i>Prodenia litura</i> Koch) 0,1 µg/larve (%)	Mouche domestique ( <i>Musca domestica</i> ) 1,0 µg/Fem. (%)		Cyprin ( <i>Orizias latipes</i> )	Guppy ( <i>Lebist retict</i> )
Corps de cette invention (cis/trans = 50:50) Corps 1 Corps 2	100 100	100 100	100 100	100 100	> 3000 > 3000	> 10 > 10	> 5 > 10
Corps témoins (cis/trans = 50:50) Corps A Corps B Corps C Corps D Corps E	80 80 100 100 100	45 95 95 100 100	35 85 100 100 100	100 100 100 100 100	— 300 310 — 440	— 0,040 0,026 — —	— <0,5 <0,5 <0,5 <0,5
 (par la suite, corps F)	100	—	—	100	—	—	<0,5
 (par la suite, corps G)	100	90	65	100	—	0.15	<1,0
 (par la suite, corps H)	100	90	60	100	—	—	—

la petite mite des raisins (*Stenoptilia vitis* Sasaki), la mite du kaki (*Stathmopoda flavofasciata* Nagano), le ver tisseur de l'automne (*Hyphantria cunea* Drury), la chenille japonaise des pelouses (*Rusidrina depravata* Butler), *Pectinophora gossypiella*.

Ordre *Coleoptera*: par exemple le scarabée des feuilles de riz (*Oulema oryzae* Kuwayama), le grand scarabée à 28 taches femelle (*Henosepilachna vigintioctomaculata* Motschulsky), le scarabée à 28 taches femelle (*H. vigintioctopunctata* Fabricius), le scarabée du faux melon (*Atrachya menetriesi* Faldermann), le scarabée des feuilles à deux raies (*Paraluperodes nigrobilineatus* Motschulsky), le scarabée des feuilles de haricot (*Colposcelis signata* Motschulsky), le charançon du haricot (*Eugnathus distinctus* Roelofs), le scarabée des châtaigniers (*Maladera castanea* Arrow), le scarabée du soja (*Anomala rufocuprea* Motschulsky), le méloïde du haricot (*Epicauta gorhami* Marseul), le scarabée des feuilles de la menthe poivrée (*Chrysolina exanthematica* Wiedemann), le charançon rayé de l'olive (*Hylobius cribripennis* Matsumura et Kono), le charançon des légumes (*Listroderes obliquus* Klug), le scarabée des feuilles de cucurbitacées (*Aulacophora femoralis* Motschulsky), l'anthronome (*Anthonomus grandis* Boh.), le charançon du riz (*Sitophilus zeamais* Motschulsky), la mineuse des grains bas (*Rhizopertha dominica* Fabricius), le charançon des fèves Azuki (*Callosobruchus chinensis* Linné), le scarabée de la moutarde (*Phaedon cochleariae* Fab.).

Ordre *Acarina*: par exemple la mite du grain d'hiver (*Penthaleus major* Dugès), l'araignée à deux taches (*Tetranychus urticae* Koch), la mite carmin (*Tetranychus telarius* Linné) et ainsi de suite.

Les esters de l'acide cyclopropanecarboxylique substitué, de formule générale I peuvent être synthétisés facilement, par exemple par le procédé suivant:



dans lequel A a la même signification que dans la formule I et X est un atome d'halogène.

Ainsi, le procédé ci-dessus est effectué en faisant réagir un halogénure de 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxyle, de formule générale II avec un alcool benzylique substitué, de formule générale III en présence d'une amine tertiaire comme de la pyridine, de la triéthylamine ou d'autres.

Dans l'utilisation des corps de cette invention, on peut employer tel quel chaque corps ou un mélange de ceux-ci.

Cependant, pour faciliter la manutention, on prépare généralement des formulations stocks des corps avec des supports ou des véhicules appropriés, puis on les dilue quand cela est nécessaire. Les formulations comprennent par exemple les concentrés émulsifiables, les poudres dispersibles, les poudres fines, les granulés, les microgranulés, les préparations oléagineuses, les aérosols, les fumigènes thermiques (bobines de fumigation, nappes électriques de fumigation et d'autres articles semblables), fumigènes non thermiques, appâts, etc.

Ces formulations, ainsi que facultativement d'autres, peuvent être préparées d'après les procédés de fabrication utilisés pour les produits chimiques destinés à l'agriculture et elles peuvent être sélectionnées suivant l'usage voulu.

A l'opposé des monocarboxylates de chrysanthémum habituels, les corps de cette invention sont très stables vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, de l'oxydation, etc. Cependant, si cela se révèle nécessaire, lorsque l'on s'attend à une exposition dans un milieu très oxydant, on peut préparer des compositions stabilisées en incorporant des quantités appropriées d'antioxydants ou d'absorbants d'ul-

traviolets tels que les dérivés phénoliques, par exemple du BHT, BHA, etc., ou les dérivés bisphénoliques, ou les arylamines comme la phényl- $\alpha$ -naphthylamine, la phényl- $\beta$ -naphthylamine, les produits de condensation phénétidine/acétone, etc., ou/et les benzophénones qui agissent comme stabilisateurs.

En général, de telles compositions de pesticides contiennent entre 0,01 et 95% en poids et, de préférence, entre 0,1 et 90% en poids, de corps de cette invention.

Les corps de cette invention peuvent être utilisés dans les diverses formulations mentionnées ci-dessus et sous diverses formes d'applications pour obtenir le but recherché.

Dans de telles applications secondaires, la concentration du corps de cette invention peut varier dans un grand intervalle. Ainsi la concentration dudit corps peut varier entre 0,0000001 et 100% en poids et, de préférence, entre 0,0001 et 10% en poids dans une forme d'application.

Les compositions pesticides de cette invention peuvent être appliquées grâce à des moyens conventionnels ou grâce à des méthodes appropriées à chaque application.

Les exemples de synthèse, les exemples tests, les exemples de formulation et les exemples d'utilité suivants sont donnés dans le but d'illustrer cette invention, mais ils n'en limitent pas la portée. Dans les exemples de formulation les parties sont exprimées en poids.

#### Exemple de synthèse 1:

Dans 20 ml de benzène anhydre, on dissout 2,28 g de chlorure de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxyle et on ajoute ensuite 2,34 g d'alcool 3-(4-chlorophénoxy)benzylique et 1,58 g de pyridine.

On brasse pendant une nuit le mélange à température ambiante. On lave ensuite le mélange réactionnel avec de l'acide chlorhydrique dilué et de l'eau, on le sèche sur du sulfate de magnésium anhydre, on distille sous pression réduite pour éliminer une fraction à bas point d'ébullition et on obtient ainsi un produit huileux comme résidu. Cette huile est purifiée par chromatographie liquide préparative (colonne: Waters Associates, Prep LC/System 500, Prep PAK®-500/Silica; système de solvants: éther diisopropylique/n-hexane = 6:94 v/v).

Cette méthode permet d'obtenir 3,91 g de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)benzyle (rendement 92%).

On répète le procédé ci-dessus à l'exception du fait que l'on utilise du chlorure de trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxyle au lieu de chlorure de cis-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxyle. Ce procédé donne 3,81 g de trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)benzyle (rendement 90%).

Les produits ci-dessus possèdent le spectre RMN suivant:

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

Composé cis: 1,17(s)6H, 1,72-2,08(m)2H, 5,00(s)2H, 6,18(d)1H, 6,80-7,38(m)8H

Composé trans: 1,11(s)3H, 1,21(s)3H, 1,56(d)1H, 2,18(dd)1H, 5,03(s)2H, 5,53(d)1H, 6,80-7,38(m)8H

#### Exemple de synthèse 2:

Dans 120 ml de benzène anhydre, on dissout 11,4 g de chlorure de 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxyle (mélange cis/trans environ 50:50), puis on ajoute 12,9 g d'alcool 3-(4-chlorophénoxy)- $\alpha$ -éthynylbenzylique et goutte à goutte 7,9 g de pyridine. On brasse le mélange pendant la nuit à température ambiante. On dilue ensuite le mélange réactionnel avec 100 g d'eau et on sépare la couche de benzène, on la lave avec de l'acide chlorhydrique dilué et de l'eau, puis la sèche sur du sulfate de magnésium anhydre. On élimine ensuite par distillation une fraction à bas point d'ébullition, cela sous pression réduite, pour récupérer une huile. Ce produit huileux est purifié par chromatographie liquide préparative

(colonne: Waters Associates, Prep LC/System 500, Prep PAK<sup>®</sup>-500/Silica; système de solvants: éther diéthylique/n-hexane = 2:98).

La méthode ci-dessus donne 20,2 g de 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)- $\alpha$ -éthynylbenzyle (rendement 90%). La séparation des isomères cis et trans peut être effectuée par la méthode de chromatographie liquide préparative mentionnée ci-dessus.

Le spectre RMN de ces isomères est reporté ci-dessous:

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

Composé cis: 1,13, 1,16, 1,20, 1,23 (chacun s)6H, 1,72-2,10(m)2H, 2,53-2,60(m)1H, 6,16(d), 6,18(d)1H, 6,32-6,40(m)1H, 6,75-7,43(m)8H

Composé trans: 1,08, 1,13, 1,17, 1,25 (chacun s)6H, 1,56(d), 1,58(d)1H, 2,04-2,31(m)1H, 2,52-2,61(m)1H, 5,55(d)1H, 6,36-6,43(m)1H, 6,76-7,43(m)8H

### Exemple de synthèse 3:

On répète le procédé de l'exemple de synthèse 2 à l'exception du fait que l'on utilise 11,7 g d'alcool 3-(4-chlorophénoxy)benzylique au lieu de 12,9 g d'alcool 3-(4-chlorophénoxy)- $\alpha$ -éthynylbenzylique. Le produit huileux obtenu est purifié par chromatographie liquide pré-

parative et on obtient ainsi 19,6 g de 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-(4-chlorophénoxy)benzyle (rendement 92%).

Les spectres RMN des isomères cis et trans obtenus par chromatographie liquide préparative coïncident avec ceux des corps de l'exemple de synthèse 1.

### Exemple test 1:

#### 10 Test de mortalité chez la mouche domestique (*Musca domestica*) par application topique

On pèse avec précision chacun des corps de cette invention ainsi que les corps témoins (tableau 2) et on en prépare une solution à 0,1% dans l'acétone. On anesthésie des mouches domestiques femelles adultes (*Musca domestica*) qui sont résistantes aux pesticides organophosphorés, avec de l'éther, et l'on pipette 0,5 ou 1,0  $\mu\text{l}$  de la solution ci-dessus et on la place sur la région dorsale prothoracique de chaque insecte. On met alors les insectes dans un récipient à parois hautes contenant de la nourriture, on recouvre d'un grillage et on maintient le tout à 25°C. On utilise des groupes de 30 insectes. Après 24 h, on compte le nombre d'insectes morts et on calcule le pourcentage de mortalité. Ces résultats sont reportés dans le tableau 2.

Tableau 2

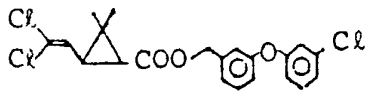
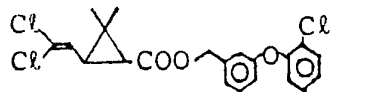
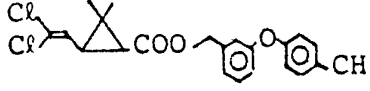
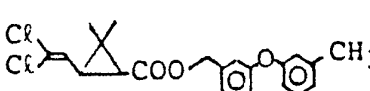
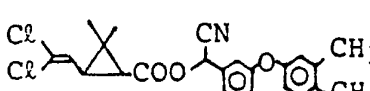
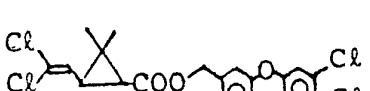
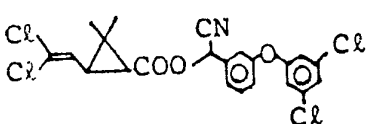
Corps testés		Mortalité (%)	
		0,5 $\mu\text{m}$ /femelle	1,0 $\mu\text{m}$ /femelle
Corps 1	cis	100	100
	trans	100	100
	cis/trans = 50:50	100	100
Corps 2	cis	100	100
	trans	100	100
	cis/trans = 50:50	100	100
Corps A	cis/trans = 50:50	97	100
Corps B	cis/trans = 50:50	100	100
Corps C	cis/trans = 50:50	100	100
Corps D	cis/trans = 50:50	100	100
Corps E	—	100	100
Corps F	cis/trans = 50:50	100	100
Corps G	cis/trans = 50:50	100	100
Corps H	cis/trans = 50:50	100	100
	cis/trans = 50:50	60	93
	cis/trans = 50:50	30	60
	cis/trans = 50:50	80	100
	cis/trans = 50:50	50	80
	cis/trans = 50:50	40	80
	cis/trans = 50:50	0	20

Tableau 2 (suite)

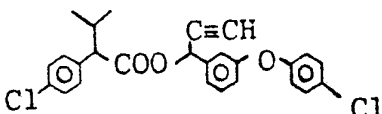
Corps testés	Mortalité (%)	
	0,5 µm/femelle	1,0 µm/femelle
 cis/trans = 50:50	0	27

Test de la mortalité chez les cicadelles du riz vert (*Nephotettix cincticeps* Uhler) par application topique

On pèse avec précision chaque corps de cette invention ainsi que les corps témoins (tableau 3) et on les dissout dans de l'acétone pour préparer des solutions de concentrations voulues. Des cicadelles du riz vert adultes femelles (*Nephotettix cincticeps* Uhler), qui sont résistantes aux pesticides organophosphorés et aux carbamates, sont

anesthésiées avec du dioxyde de carbone, et on dépose avec une micropipette 0,5 µl de la solution ci-dessus sur la région thoracique abdominale de chaque insecte. Ensuite les insectes sont maintenus à 25°C et ils ont accès à de jeunes plants de riz. On utilise des groupes d'insectes de 15 individus. Après 24 h, on compte le nombre des insectes morts et on calcule le pourcentage de mortalité. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3

Corps testés		Mortalité (%)		
		0,01 µg/femelle	0,1 µg/femelle	1,0 µg/femelle
Corps 1	trans	100	100	100
	cis/trans = 50:50	100	100	100
Corps 2	cis			
	trans	100	100	100
	cis/trans = 50:50			
Corps A	cis/trans = 50:50	80	100	100
Corps B	cis/trans = 50:50	80	100	100
Corps C	cis/trans = 50:50	100	100	100
Corps D	cis/trans = 50:50	100	100	100
Corps E	—	100	100	100
Corps F	cis/trans = 50:50	100	100	100
Corps G	cis/trans = 50:50	100	100	100
Corps H	cis/trans = 50:50	100	100	100
 dénommé par la suite Corps K		33	100	100

D'autre part, on a déterminé, d'après la méthode présentée ci-dessus, la dose létale médiane (LD<sub>50</sub>: la quantité de chaque corps qui tue les 50% des cicadelles du riz vert qui ont été traitées, exprimée en microgrammes par gramme des corps 1 et 2 de cette invention, des corps témoins A et B, des pesticides à base de carbamate, soit le carbaryl et le bassa (méthylcarbamate de o-sec.-butylphényle) et des pesticides organophosphorés, soit le fénitrothion, le diazinon et le malathion. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4

Corps testés	LD <sub>50</sub> (µg/g)
Corps 1 trans	0,68
cis/trans = 50:50	1,32
cis/trans = 30:70	0,85
Corps 2 cis	0,44
trans	0,45
cis/trans = 50:50	0,44
cis/trans = 30:70	0,40

Tableau 4 (suite)

Corps testés	LD <sub>50</sub> (µg/g)
Corps A cis/trans = 50:50	1,22
Corps B cis/trans = 50:50	1,25
Carbaryl	29,5
Bassa	93,8
Fénitrothion	4050
Diazinon	72,2
Malathion	565

## Exemple test 3:

Mortalité chez les mineuses de la tige du riz (*Chilo suppressalis* Walker) par application topique

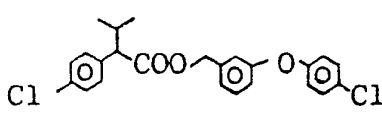
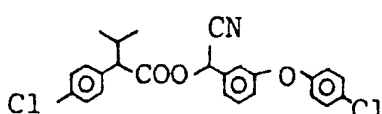
On pèse avec précision chaque corps de cette invention (tableau 5) et on les dissout dans de l'acétone pour préparer des solutions de concentration désirée. En se servant d'une microseringue, on applique 0,5 µl de la solution décrite ci-dessus sur la région thoracique abdominale de chaque larve (dans son stade final) de mi-



neuse de la tige du riz (*Chilo suppressalis* Walker). Ensuite, on relâche les larves sur un papier buvard imbibé d'eau dans un récipient de 9 cm de diamètre et on les maintient à 25°C. On utilise des

groupes de 20 larves. Après 24 h, on compte le nombre des larves mortes et on calcule le pourcentage de mortalité. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.

Tableau 5

Corps testés		Mortalité (%)	
		1,0 µg/larve	10 µg/larve
Corps 1	cis	100	100
	trans	85	100
	cis/trans = 50:50	100	100
Corps 2	cis	100	100
	trans	100	100
	cis/trans = 50:50	100	100
Corps A	cis/trans = 50:50	45	100
Corps B	cis/trans = 50:50	95	100
Corps C	cis/trans = 50:50	95	100
Corps D	cis/trans = 50:50	100	100
Corps E	—	100	100
Corps G	cis	40	100
	trans	85	100
	cis/trans = 50:50	90	100
Corps H	cis/trans = 50:50	90	100
 dénommé par la suite Corps J		15	90
 dénommé par la suite Corps L		85	100

## Exemple test 4:

Test de la mortalité chez les chenilles du tabac (*Prodenia litura* Fabricius) par application topique

On pèse avec précision chacun des corps de cette invention ainsi que les corps témoins (tableau 6) et on les dissout dans de l'acétone pour préparer des solutions de concentration désirée. En se servant d'une microseringue, on applique 0,5 µl de solution sur la région abdominale de chaque larve de chenille du tabac dans son stade 3 (*Prodenia litura* Fabricius). Ensuite, on relâche les larves et on les met avec de la nourriture sur un papier-filtre dans un récipient de 9 cm de diamètre et on les maintient à 25°C. On utilise des groupes de 20 larves. Après 24 h, on relève le nombre des larves mortes et on calcule le pourcentage de mortalité. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6

Corps testés		Mortalité 0,1 µg/larve (%)
Corps 1	cis	100
	trans	100
	cis/trans = 50:50	100
Corps 2	cis	100
	trans	100
	cis/trans = 50:50	100
Corps A	cis/trans = 50:50	35
Corps B	cis/trans = 50:50	85

Tableau 6 (suite)

Corps testés		Mortalité 0,1 µg/larve (%)
Corps G	cis/trans = 50:50	65
Corps H	cis/trans = 50:50	60
Corps J	cis/trans = 50:50	0
Corps K	cis/trans = 50:50	0
Corps L	cis/trans = 50:50	35

## Exemple test 5:

Test de la mortalité chez les araignées à deux taches (*Tetranychus urticae* Koch) après pulvérisation

A une solution aqueuse à 5% d'acétone, on ajoute goutte à goutte une petite quantité de Tween 20 (produit du commerce) comme surfactant. Puis on pèse avec précision chacun des produits de cette invention ainsi que les corps témoins (tableau 7) et on les dissout dans cette solution aqueuse d'acétone à 5% pour préparer ainsi une solution à 200 ppm. On lâche de 30 à 50 araignées à deux taches adultes (*Tetranychus urticae* Koch) sur les feuilles d'haricots nains au stade dicotylédon, plantés dans des pots de 9 cm de diamètre, puis on pulvérise avec la solution décrite ci-dessus. Les pots sont maintenus dans une chambre à température constante de 26°C et, 2 d plus tard, on relève le nombre des araignées mortes. On calcule le pourcentage de diminution de la population. Les corps testés et les résultats sont donnés dans le tableau 7.

Tableau 7

Corps testés		Pourcentage de diminution de la population (%)
Corps 1	cis	100
	trans	100
	cis/trans = 50:50	100
Corps 2	cis	100
	trans	100
	cis/trans = 50:50	100
Corps B	cis/trans = 50:50	100

## Exemple test 6:

Test de la toxicité pour les poissons avec les cyprins (*Orizias latipes*)

On prépare une solution dans l'acétone d'un des corps décrits dans le tableau 8, en mettant en solution ledit corps dans 15 ml d'acétone. A 10 l d'eau, on ajoute une quantité prédéterminée de la solution dans l'acétone et on brasse soigneusement le mélange pour préparer une solution aqueuse du corps à tester contenant la concentration désirée. Ce mélange servira de milieu aqueux test. Après que chaque milieu aqueux a été modérément aéré, on introduit dix cyprins (*Orizias latipes*) pesant environ 0,25 g et mesurant environ 2,5 cm et on maintient le milieu à  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Après 48 h, on relève le nombre de poissons morts. On détermine ainsi la dose TLM (tolérance limite médiane en ppm). Les résultats sont reportés dans le tableau 8.

Tableau 8

Corps testés		TLM (48 h) ppm
Corps 1	cis	> 10
	trans	> 10
	cis/trans = 50:50	> 10
Corps 2	cis	> 10
	trans	> 10
	cis/trans = 50:50	> 10
Corps B	cis/trans = 50:50	0,040
Corps C	cis/trans = 50:50	0,026
Corps G	cis/trans = 50:50	0,15

## Exemple test 7:

Toxicité pour les poissons avec les guppys (*Lebistes reticulatus*)

A 5 l d'eau, on ajoute 250 mg de Sorpol SM-200 (marque déposée, Toho Chemical Co., Ltd.) comme surfactant et 2,5 ml d'une solution dans l'acétone d'un des corps à tester, contenant une concentration prédéterminée. On brasse vigoureusement le mélange de façon à préparer un milieu aqueux test. On introduit dans ce milieu 10 guppys femelles (*Lebistes reticulatus*) âgés de 3 à 4 mois et on maintient le milieu à  $20^\circ\text{C}$ . On détermine alors la dose de tolérance limite médiane (TLM en ppm). Les résultats sont reportés dans le tableau 9.

Tableau 9

Corps testés		TLM (48 h) ppm
Corps 1	cis/trans = 50:50	5
Corps 2	cis/trans = 50:50	10
Corps B	cis/trans = 50:50	<0,5
Corps C	cis/trans = 50:50	<0,5
Corps D	cis/trans = 50:50	<0,5
Corps E	—	<0,5
Corps F	cis/trans = 50:50	<0,5
Corps G	cis/trans = 50:50	<1,0

## Exemple test 8:

Test de la toxicité pour les poissons avec les carpes (*Cyprinus carpio* L)

On prépare une solution dans l'acétone d'un des corps à tester, qui sont mentionnés dans le tableau 10, avec du Tween 20 (le même surfactant qu'auparavant). A 50 l d'eau placée dans un réservoir en verre (profondeur de l'eau 30 cm), on ajoute la solution dans l'acétone décrite ci-dessus. On brasse soigneusement le mélange pour obtenir un milieu aqueux contenant le corps à tester selon une concentration désirée. On relâche dans chaque milieu test cinq carpes (*Cyprinus carpio* L) pesant environ 6 g et mesurant environ 6 cm et on maintient le milieu à  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ . Après 48 h, on relève le nombre de poissons morts. On détermine la TLM (tolérance limite médiane en ppm). Les milieux ont été aérés modérément. Les résultats sont exprimés dans le tableau 10.

Test de la toxicité sur les daphnies (*Daphnia pulex*)

On prépare une solution dans l'acétone d'un des corps donnés dans le tableau 10 avec du Tween 20. A 100 ml d'eau contenue dans un récipient à parois hautes (9 cm de diamètre, 7 cm de profondeur), on ajoute la solution dans l'acétone décrite ci-dessus. On brasse soigneusement le mélange pour obtenir une solution aqueuse contenant le corps à tester selon une concentration prédéterminée. Cette eau est utilisée comme milieu test. On introduit vingt daphnies (*Daphnia pulex*) dans chaque milieu qui est maintenu à  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Après 6 h, on relève le nombre des daphnies mortes. On détermine la TLM (tolérance limite médiane). Les résultats sont reportés dans le tableau 10.

Tableau 10

Corps testés		TLM, ppm		Classe
		carpe (48 h)	daphnie (6 h)	
Corps 1	trans	4,5	> 40	B
	cis/trans = 20:80	2,6	> 40	B
Corps 2	cis	0,83	> 40	B
	trans	> 10	> 40	A
	cis/trans = 50:50	2,8	> 40	B
	cis/trans = 30:70	4,9	> 40	B
	cis/trans = 10:90	7,2	> 40	B
Corps B	cis/trans = 50:50	0,015	—	C
Corps C	cis/trans = 50:50	0,0045	—	C
Corps D	cis/trans = 50:50	0,0051	—	C
Corps E	cis/trans = 50:50	0,0032	—	C
Corps G	cis	0,013	5,0	C
	trans	0,090	1,7	C
	cis/trans = 50:50	0,040	—	C
Corps H	cis/trans = 50:50	0,063	—	C
Corps L	cis/trans = 50:50	0,032	—	C

Le classement ci-dessus avec les symboles A, B et C a été déterminé selon les lois japonaises pour l'application de produits chimiques à l'agriculture et ces symboles ont la signification suivante:

A: TLM (48 h) > 10 ppm pour la carpe, et

TLM ( 3 h) > 0,5 ppm pour les daphnies,

où la toxicité pour les poissons n'est pas observée après application usuelle.

B: TLM (48 h) est située entre 10 et 0,5 ppm pour la carpe, ou

TLM ( 3 h) > 10 ppm pour la carpe, et

TLM ( 3 h) < 0,5 ppm pour les daphnies,

où une toxicité appréciable pour les poissons n'est pas observée après application usuelle, mais peut être observée lors d'une application en une fois sur une grande superficie.

C: TLM (48 h) < 0,5 ppm pour la carpe,

où la toxicité pour les poissons est observée de manière évidente lors

d'applications par les méthodes habituelles, ce qui entraîne une restriction stricte dans les méthodes d'application et en ce qui concerne la surface traitée.

#### Exemple test 9:

##### Test de la toxicité aiguë chez le rat par voie orale

On donne à des rats mâles pesant entre 260 et 270 g, par voie orale, chaque corps à tester dissous dans de l'huile d'olive (0,5 ml/100 g de poids corporel) et on détermine la dose létale médiane (LD<sub>50</sub>: quantité de chaque corps qui tue le 50% des rats traités, exprimée en milligrammes par kilo) après 7 d. Les résultats sont reportés dans le tableau 11.

Tableau 11

Corps testés	LD <sub>50</sub> (mg/kg)
Corps 1 mélange cis/trans = 50:50	> 3000
Corps 2 mélange cis/trans = 50:50	> 3000
Corps B mélange cis/trans = 50:50	300
Corps C mélange cis/trans = 50:50	310
Corps E —	440

#### Exemple de formulation 1:

On prend séparément 30 parties de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2. A chacune on ajoute 50 parties de xylène et 20 parties de Sorpol SM-200 (le même surfactant qu'auparavant). On brasse bien chaque mélange pour obtenir des concentrés émulsifiables à 30% de chaque corps actif respectif.

#### Exemple de formulation 2:

On prend 1 partie de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2. A chacune on ajoute 3 parties de diméthylformamide et 1 partie de Tween 20 (le même surfactant qu'auparavant) et on brasse vigoureusement. On dilue chaque mélange avec de l'eau en agitant pour obtenir 100 parties d'un concentré émulsifiable à 1% du corps correspondant.

#### Exemple de formulation 3:

On dissout respectivement 0,2 partie de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères trans et cis des corps 1 et 2 dans 20 parties d'acétone, puis on ajoute 99,8 parties d'argile. Après agitation vigoureuse, on évapore l'acétone de chaque mélange et on triture soigneusement chaque résidu dans une machine pour préparer une poudre fine à 0,2% du corps correspondant.

#### Exemple de formulation 4:

On dissout respectivement 0,5 partie de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2 dans 20 parties d'acétone, puis on ajoute à chacun 99,5 parties d'argile. Après un brassage vigoureux, on évapore l'acétone de chacun des mélanges et chaque résidu est bien trituré dans une machine pour préparer une poudre fine à 0,5% du corps correspondant.

#### Exemple de formulation 5:

On dissout respectivement 0,2 partie de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2 dans du kérosène en brassant, pour obtenir 100 parties. La méthode ci-dessus permet d'obtenir les préparations oléagineuses des différents corps actifs.

#### Exemple de formulation 6:

A 20 parties de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2 on ajoute

5 parties de Sorpol SM-200 (le même surfactant qu'auparavant). Après un brassage vigoureux, on ajoute 75 parties d'argile à chaque mélange et l'on triture bien dans un appareil. La méthode ci-dessus permet d'obtenir les poudres dispersibles des différents corps actifs.

#### Exemple d'utilité 1:

On dilue du concentré émulsifiable à 1% de chacun des corps à tester — concentré qui a été préparé selon la méthode de l'exemple de formulation 2 — avec de l'eau pour préparer une solution test de concentration prédéterminée.

On trempe des plants de riz, quatre semaines après le semis (cultivés dans des pots de 6 cm de diamètre, 7 pousses) dans la solution décrite ci-dessus et on les laisse sécher à l'air, puis on les recouvre d'un treillis. Ensuite, on introduit 30 pucerons bruns adultes (*Nilaparvata lugens* Stal) dans la cage et on maintient les pots dans une chambre climatisée à 25°C. Après 24 h, on compte les insectes morts et on détermine la concentration létale médiane (LC<sub>50</sub>: concentration en ppm de chaque corps testé qui tue 50% des insectes testés en 24 h). Les résultats sont reportés dans le tableau 12.

D'autre part, de façon à confirmer la basse toxicité pour les poissons et la haute activité pesticide des corps 1 et 2 de cette invention, dont les valeurs ont été obtenues dans les tests de toxicité pour les poissons (effectués avec les carpes) ainsi que dans les tests ci-dessus, on a calculé les facteurs de sécurité pour la toxicité envers les poissons à partir des résultats des tests de toxicité pour les poissons et d'activité antiparasitaire. Ces facteurs de sécurité servent d'indicateurs de la toxicité pour les poissons qui peuplent une rizière par exemple, à laquelle on a décidé d'appliquer les corps 1 et 2 pour en détruire les parasites.

On suppose tout d'abord que la solution de pesticide sera normalement appliquée à un taux de 100 l/10 a de rizière. On suppose aussi qu'une solution (100 l) de concentration correspondant à la LD<sub>50</sub> du corps actif sera appliquée à 10 a de rizière recouverte d'eau d'une profondeur de 5 cm et que toute la solution se dissoudra dans l'eau de la rizière. On calcule alors la concentration maximale attendue du corps actif dans l'eau de la rizière. Le facteur de sécurité de la toxicité pour les poissons est défini comme la valeur obtenue en divisant la TLM (en ppm) du corps particulier par la concentration maximale du corps dans l'eau de surface.

Lorsque le facteur de sécurité vaut 1, cela signifie que la concentration maximale du corps dans l'eau de surface est égale à la valeur TLM dudit corps. On comprendra donc que si l'on applique à une rizière un pesticide dont le facteur de sécurité de la toxicité pour les poissons est inférieur à 1, on risque de détruire les poissons qui y habitent et donc que plus le facteur est élevé, plus le corps est tolérable pour les poissons.

Nous allons maintenant expliquer ce facteur de sécurité de la toxicité pour les poissons de façon plus détaillée, en utilisant comme exemple l'isomère trans du corps 2 de cette invention.

La quantité d'eau nécessaire pour recouvrir une rizière de 10 a sur 5 cm et de 50 t et, si on applique 100 l d'une solution correspondant à la LC<sub>50</sub> de l'isomère trans du corps 2, la concentration maximale de l'isomère trans dans l'eau sera de 0,36 ppm.

D'autre part, la toxicité pour les poissons de ce corps correspond à une valeur TLM 10 ppm. Donc, en divisant la valeur TLM (soit > 10 ppm) par la concentration maximale du corps dans l'eau de surface (soit 0,36 ppm), on obtient un facteur de sécurité de la toxicité pour les poissons qui est plus grand que 28.

Ainsi, la concentration de l'isomère trans du corps 2 qui tue 50% des parasites correspond à moins de 1/28 de la concentration du même isomère qui tue 50% des poissons.

En d'autres termes, l'isomère trans du corps 2 est très bien toléré par les poissons.

(Tableau en tête de la page suivante)

#### Exemple d'utilité 2:

On prépare, d'après la méthode donnée dans l'exemple de formulation 2, un concentré émulsifiable à 30% de chacun des isomères

Tableau 12

Corps testés		Toxicité pour les poissons (TLM, ppm)	Activité anti-parasitaire (LC <sub>50</sub> , ppm)	Facteur de sécurité
Corps 1	trans	4,5	650	3,5
	cis/trans = 20:80	2,6	520	2,5
Corps 2	cis	0,83	200	2,1
	trans	> 10	180	> 28
	cis/trans = 50:50	2,8	190	7,4
	cis/trans = 30:70	4,9	180	13,6
	cis/trans = 10:90	7,2	180	20
	cis/trans = 50:50	0,015	700	0,01
Corps B	cis/trans = 50:50	0,0045	210	0,01
Corps C	cis	0,013	620	0,01
Corps G	trans	0,09	380	0,12
	cis/trans = 50:50	0,04	450	0,04
Corps E	---	0,0032	1550	0,001
Corps G	---	0,032	2260	0,0071

cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2, puis on les dilue avec de l'eau jusqu'à une concentration de 80 ppm de corps actif. On asperge des plants de riz 4 semaines après le semis dans des pots (chaque pot ayant 6 cm de diamètre et contenant 7 pousses) avec la solution décrite ci-dessus à un taux de 7 ml/pot et, après séchage à l'air, on recouvre chaque pot d'un treillis. On introduit ensuite 20 femelles adultes de cicadelles du riz vert (*Nephotettix cincticeps* Uhler) dans la cage. On garde les pots dans une chambre climatisée à 25° C. Après 24 h, on compte les insectes morts et on détermine le pourcentage de mortalité. Dans aucun groupe le pourcentage de mortalité est inférieur à 90%.

#### Exemple d'utilité 3:

On prépare, d'après la méthode décrite dans l'exemple de formulation 1, un concentré émulsifiable à 30% de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2, puis on les dilue avec de l'eau jusqu'à une concentration de 80 ppm en corps actif.

On asperge des plants de riz 4 semaines après le semis dans des pots (chaque pot ayant 6 cm de diamètre et contenant 7 pousses) avec la solution décrite ci-dessus à un taux de 7 ml/pot. On les laisse sécher à l'air, puis on les recouvre d'un treillis. Puis on introduit dans les cages 30 adultes du petit puceron brun (*Laodelphax striatellus* Fallén). On maintient les pots dans une chambre climatisée à 25° C. Après 24 h, on compte les insectes morts et on calcule le pour-

centage de mortalité. Dans aucun groupe la mortalité était inférieure à 90%.

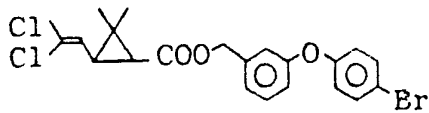
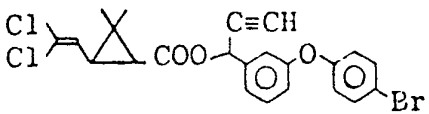
#### Exemple d'utilité 4:

On prépare, d'après la méthode donnée dans l'exemple de formulation 3, une poudre fine à 0,2% de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2 et on l'applique à de jeunes plants de riz au moyen d'un pulvérisateur en cloche à un taux de 5 kg/10 a. Puis on relâche 30 cicadelles du riz vert (*Nephotettix cincticeps* Uhler) qui sont résistantes aux pesticides organophosphorés et aux carbamates. Après 24 h, on compte les insectes morts de chaque groupe et on calcule le pourcentage de mortalité. Dans aucun cas la mortalité était inférieure à 90%.

#### Exemple d'utilité 5:

On prépare une solution dans l'acétone de chacun des corps mentionnés dans le tableau 13 avec du Tween 20. Cette solution dans l'acétone est diluée avec de l'eau jusqu'à une concentration prédéterminée. On pulvérise des feuilles de soja en pot avec la solution diluée selon un taux de 20 ml/pot et, après 1 d, on pose sur les feuilles 10 larves de la chenille du tabac (*Prodenia litura*) qui sont dans leur stade 3. On maintient les pots dans une chambre climatisée à 25° C. Après 2 d, on compte les larves mortes et on calcule le pourcentage de mortalité. Les résultats sont reportés dans le tableau 13.

Tableau 13

Corps testés		Mortalité (%)	
		6,5 ppm	13 ppm
Corps 1	cis/trans = 50:50	90	100
Corps 2	cis/trans = 50:50	100	100
Corps B	cis/trans = 50:50	60	90
Corps H	cis/trans = 50:50	40	100
		10	100
		0	90

*Exemple d'utilité 6:*

On prépare, d'après la méthode de l'exemple de formulation 4, une poudre fine à 0,5% de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange des isomères cis et trans à 50:50% des corps 1 et 2, puis on l'applique à de jeunes plants de riz au moyen d'un pulvérisateur en cloche au taux de 1 kg/10 a. On relâche ensuite 30 cicadelles du riz vert (*Nephotettix cincticeps*) qui sont résistantes aux pesticides organophosphorés et aux carbamates. Après 24 h, on compte le nombre des insectes morts et on calcule le pourcentage de mortalité. Dans aucun cas la mortalité était inférieure à 90%.

*Exemple d'utilité 7:*

On prépare, d'après la méthode de l'exemple de formulation 4, une poudre à 0,5% de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2 et on l'applique à de jeunes plants de riz au moyen d'un pulvérisateur en cloche au taux de 1 kg/10 a, puis on relâche 30 adultes du puceron brun (*Nilaparvata lugens*). Après 24 h, on compte les insectes morts et on calcule le pourcentage de mortalité. Dans aucun cas la mortalité était inférieure à 90%.

*Exemple d'utilité 8:**Test de la phytotoxicité*

On applique sur les feuilles des plantes comestibles suivantes une solution à 2000 ppm de chacun des isomères cis et trans et d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps 1 et 2 ainsi que d'un mélange à 50:50% des isomères cis et trans des corps B et E.

*Plantes comestibles testées:*

10	Nom	Stade de la feuille
	Chou chinois	4 <sup>e</sup> -5 <sup>e</sup>
	Radis	2 <sup>e</sup> -3 <sup>e</sup>
	Tomate	3,5 <sup>e</sup> -4 <sup>e</sup>
15	Concombre	2 <sup>e</sup> -2,5 <sup>e</sup>
	Aubergine	2,5 <sup>e</sup> -3,5 <sup>e</sup>
	Bette	2 <sup>e</sup> -3 <sup>e</sup>
	Soja	1 <sup>er</sup> stade dicotylédon

20 Après 10 d, on examine les plantes. Les corps 1 et 2 ne causent aucun dommage aux plantes testées. Cependant, le corps E provoque la chlorose chez toutes les plantes testées et entraîne ainsi de grands dommages.