

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 482 592

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 09401

(54) Amidinohydrzones substituées, procédé de préparation de celles-ci et leur application comme insecticide.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 247/02; A 01 N 43/48, 43/90; C 07 D 487/04.

(22) Date de dépôt..... 12 mai 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 13 mai 1980, n° 149,402 et 149,403.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 20-11-1981.

(71) Déposant : Société dite : AMERICAN CYANAMID COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Dale Gordon Brown, Roger Williams Adder et Thomas Walter Drabb Jr.

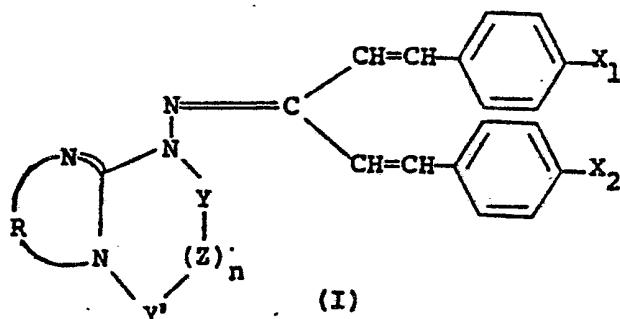
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne de nouveaux composés insecticides de formule (I)

5

10



15

20

dans laquelle R est une chaîne alcoylène en C₂-C₄ qui peut être éventuellement substituée par un à quatre groupes alkyle en C₁-C₃ ou par un groupe phényle, un groupe -CH₂-CH=CH-CH₂-,

25

ou ; X₁ et X₂ représentent chaque un atome d'halogène, CF₃, CHF₂O, CF₃O, CHF₂CF₂O, CHF₂S, un groupe alkyle en C₁-C₃, un groupe alcoxy en C₁-C₃, un groupe alkylthio en C₁-C₃, un groupe alkylsulfine en C₁-C₃ ou un groupe alkylsulfonyle en C₁-C₃; Y et Y' représentent chacun -CH₂- ou

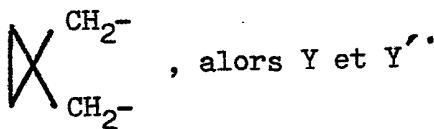
30

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$, avec la condition qu'au moins l'un des groupes Y et Y' doit être

35

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$; Z est -CH₂- ou -C(CH₃)₂-; n est 0 ou 1, et, lorsque

n est 1, Y et Y' sont tous deux $-C=$; avec les conditions supplémentaires que lorsque R est



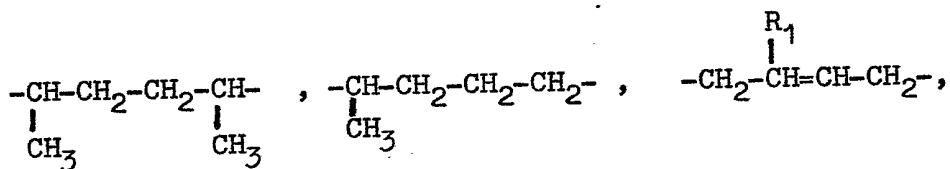
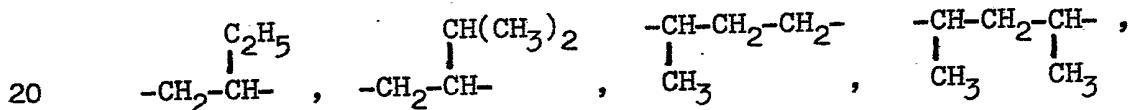
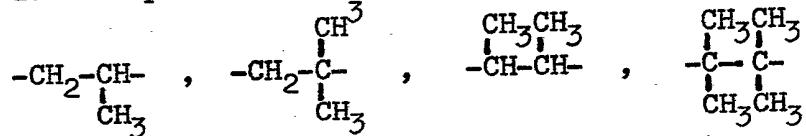
peuvent être tous deux de l'hydrogène, et que, lorsque

R est

et que Y et Y' sont tous deux de l'hy-

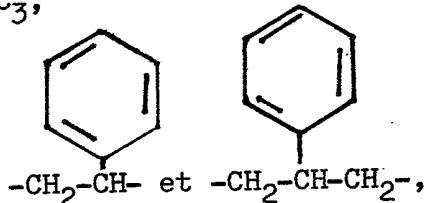
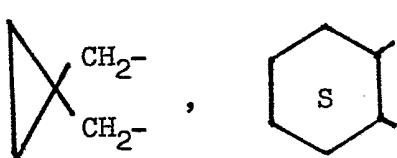
drogène, alors X et X_2 doivent être chacun choisis parmi un atome d'halogène, CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alcoxy en C_1-C_3 ou un groupe alkyle en C_2-C_3 .

Un groupe préféré de composés répondant à la formule (I) sont ceux dans lesquels X_1 et X_2 sont comme définis précédemment; R est un groupe alcoylène en C_2-C_4 ,



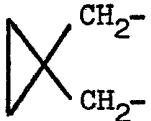
ou $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -CH_2-C-CH_2- \\ | \\ R_2 \end{array}$ dans laquelle R_1 et R_2 représentent cha-

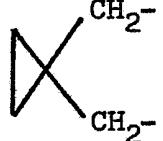
25 cun un groupe alkyle en C_1-C_3 ,



O
||

Y et Y' sont tous deux $-C-$; et n est 0; avec les conditions

que, lorsque R est  , alors Y et Y' peuvent aussi
5

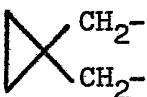
être de l'hydrogène, et que, lorsque R est 

10 et que Y et Y' sont tous deux de l'hydrogène, alors X et X_2 doivent être chacun choisis parmi un atome d'halogène, CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alcoxy en C_1-C_3 ou un groupe alkyle en C_2-C_3 .

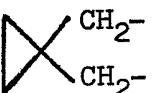
15 Un groupe davantage apprécié de composés de formule (I) est constitué par ceux dans lesquels X_1 et X_2 sont tous deux CF_3 , CF_3O , Cl ou Br; R est choisi parmi $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-\overset{CH_3}{CH}-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$,

20 $-\overset{CH_3}{CH}-CH-$, $-\overset{CH_3}{CH_2}-C-\overset{CH_3}{CH_3}$, $-\overset{CH_3}{CH_2}-C-\overset{CH_3}{CH_2}-\overset{CH_3}{C_2H_5}$, $-\overset{CH_3}{CH_2}-CH-\overset{CH_3}{CH_2}-\overset{CH_3}{C_2H_5}$ et

$-\overset{CH_3}{CH_2}-C-\overset{O}{\triangle}-CH_2$; Y et Y' sont tous deux $-C-$; et n est 0;

25 avec les conditions que, lorsque R est  , alors

Y et Y' peuvent être aussi tous deux de l'hydrogène, et que,

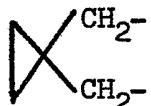
lorsque R est  et que Y et Y' sont tous deux

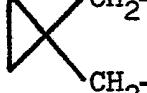
30 de l'hydrogène, alors X_1 et X_2 doivent être chacun choisis parmi Br, Cl, CF_3 , CHF_2O et CF_3O .

Un autre groupe préféré de composés de formule (I) est constitué par ceux dans lesquels X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi Cl, Br, I, CF_3 , CF_3O , CHF_2S , CHF_2CF_2O ,

5 C_2H_5 ou $i-C_3H_7$; R est $-CH_2-\overset{CH_3}{C}-CH_2-$; Y et Y' sont tous deux CH_3

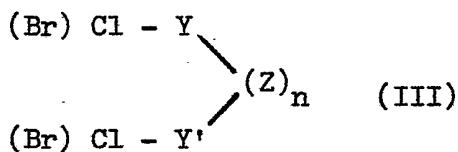
O
-C- ; et n est 0; avec les conditions que, lorsque R est

10  , alors Y et Y' peuvent aussi être tous deux

de l'hydrogène, et lorsque R est  et que Y

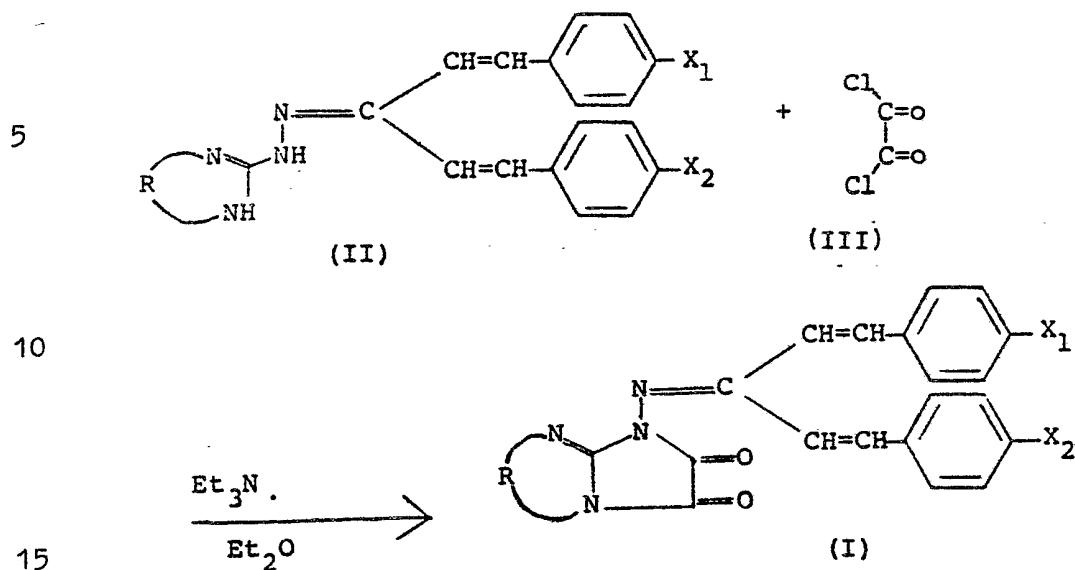
15 et Y' sont tous deux de l'hydrogène, alors X_1 et X_2 sont identiques et doivent être choisis parmi Br, Cl, CF_3 , CHF_2O et CF_3O .

En général, les composés de formule (I) peuvent être préparés, d'une manière convenable, en faisant réagir la pentadiènone-hydrazone correspondant de formule (II) dans laquelle R, X_1 et X_2 ont les significations précitées, avec un chlorure ou bromure d'acide dicarboxylique ayant la structure (III) :

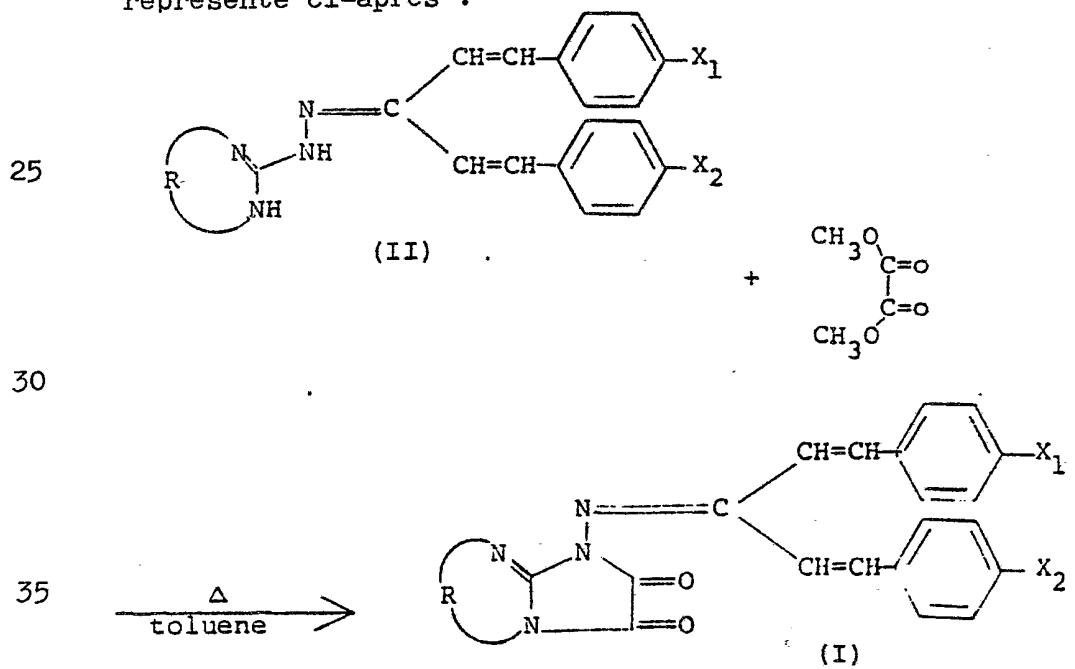


25 dans laquelle Y et Y' représentent tous deux $-C=O$, et Z et n ont les significations précitées, ou avec un halogénure d'acide Ω -halogénocarboxylique présentant la structure (III) ci-dessus dans laquelle seulement Y ou

30 Y' est $-C=O$ tandis que l'autre de ces groupes doit être $-CH_2-$; Z et n ont les significations précitées, en quantités équimolaires, en présence d'une base telle qu'une trialkylamine ou un carbonate ou bicarbonate de métal alcalin et en présence d'un solvant anhydre inerte tel que l'éther, comme illustré ci-après pour la réaction de l'hydrazone de formule (II) avec le chlorure d'oxalyle:

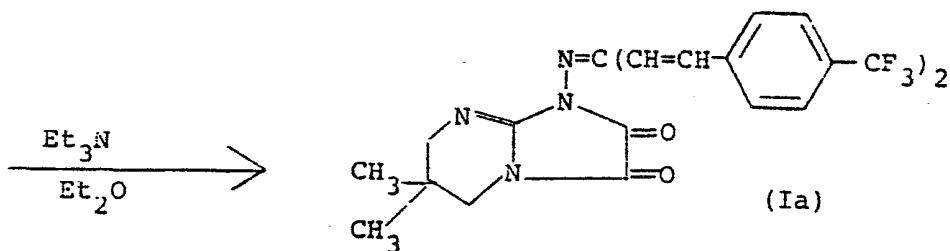
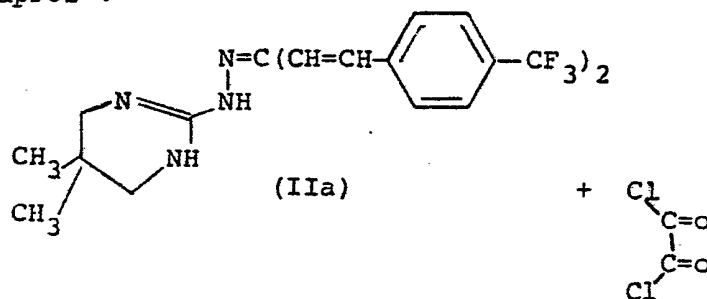


Selon un autre mode de réalisation, on peut faire réagir un composé de formule (II) avec une quantité équimolaire ou avec un excès d'un ester de dialkyle d'un acide dicarboxylique, à des températures élevées, en présence d'un solvant inerte, tel que le toluène, comme représenté ci-après :



R, X_1 et X_2 ont les significations précitées dans les séquences réactionnelles ci-dessus.

Ainsi, par exemple, la réaction de la β - β -(trifluorométhyl)phényle-1- β -(4-trifluorométhyl)phényle-7-éthényl-2-propénylidène-tétrahydro-5,5-diméthyl-2(1H)-pyrimidinone-hydrazone (IIa) avec 1 à 3 équivalents molaires, et de préférence 1 à 2 équivalents molaires, de chlorure d'oxalyle, en présence de quantités suffisantes d'un accepteur d'acide tel qu'une trialkylamine ou un carbonate ou bicarbonate de métal alcalin, et d'un solvant anhydre inerte tel que l'éther, donne la 1,5,6,7-tétrahydro-6,6-diméthyl-1-{ { p-(trifluorométhyl)- α -(p-trifluorométhyl)styryl-7-cinnamylidène } amino } imidazole-1,2,-a-7-pyrimidine-2,3-dione (Ia) souhaitée, comme illustré ci-après :

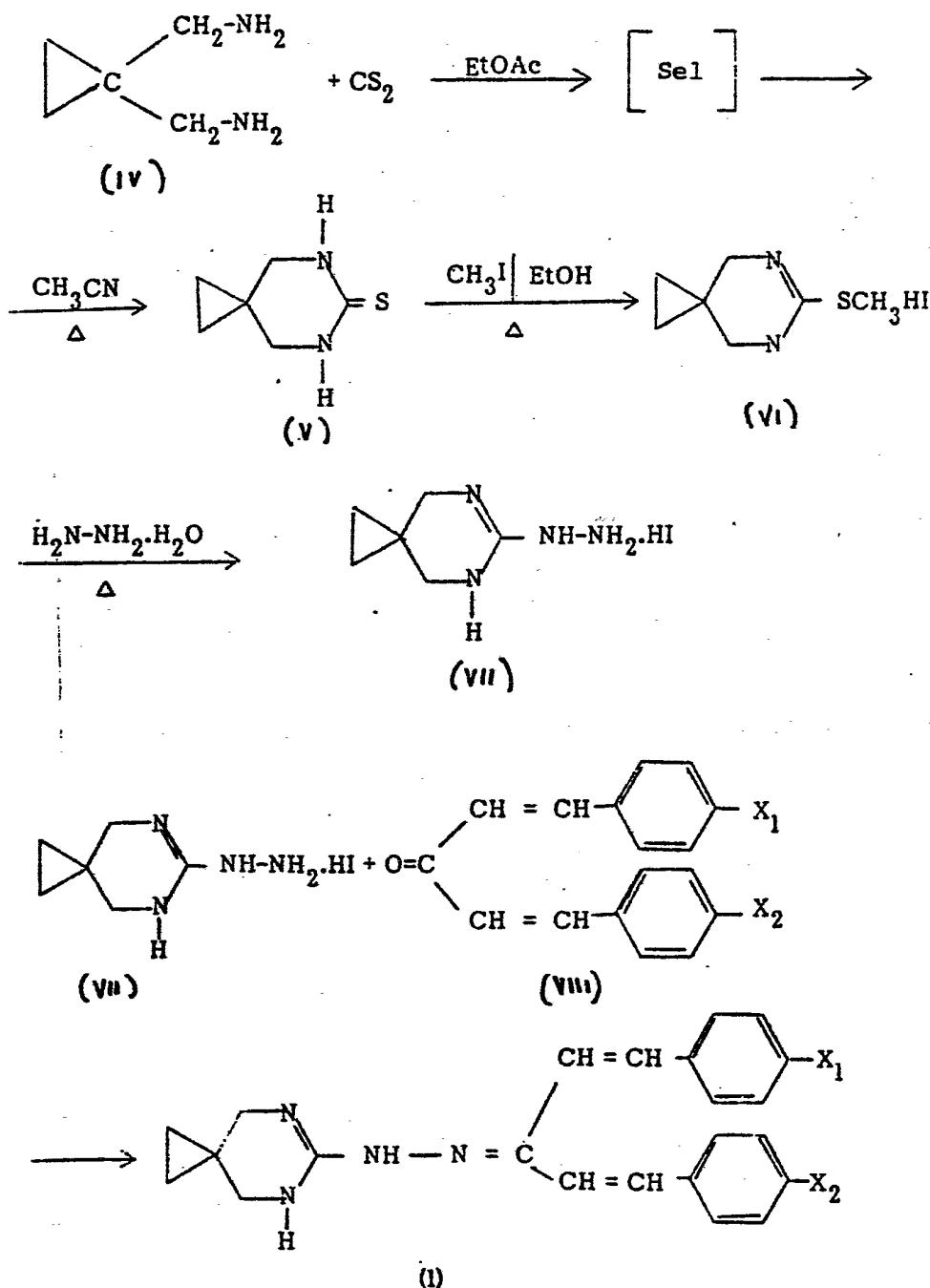


D'une manière similaire, lorsque le composé de formule (IIa) est mélangé avec 1 à 3 équivalents molaires, et de préférence avec 1 à 2 équivalents molaires, d'un oxalate de dialkyle, tel que l'oxalate de diméthyle, et un solvant inerte tel que le toluène, et que le mélange réactionnel est chauffé à une température suffisamment élevée pour chasser, par distillation, l'alcool

formé par la réaction, le composé de formule (Ia) est obtenu avec des rendements satisfaisants.

Des hydrazones intermédiaires de formule (II) peuvent être préparées par des processus similaires à ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 152 436, publié le 1er Mai 1979, auquel on pourra se référer.

Lorsque Y et Y^1 sont tous deux de l'hydrogène, les composés de formule (I) peuvent alors être préparés par la voie illustrée et commentée ci-après :



dans laquelle, dans la séquence réactionnelle ci-dessus, X_1 et X_2 ont les significations précitées.

Ainsi, la diamine convenable (IV) est mise à réagir avec une quantité équimolaire, ou de préférence un excès, de disulfure de carbone en présence d'un solvant inerte tel que l'acétate d'éthyle, à une température allant d'environ 10°C à environ 30°C, pendant une durée suffisante pour que la réaction soit pratiquement complète. Le produit de réaction isolé ("Sel") est ensuite remis en suspension dans un solvant inerte tel que l'acétonitrile et la suspension est chauffée au reflux pendant une durée suffisante pour que la réaction soit pratiquement complète et pour récupérer la "thione" (V). Le chauffage de cette "thione" (V) avec de l'iодure de méthyle en présence d'un solvant tel que l'éthanol donne l'iodhydrate du composé méthylthio correspondant (VI). Ensuite, ce composé (VI) est mis à réagir avec une quantité équimolaire ou un excès d'hydrate d'hydrazine en présence d'un alcool tel que l'alcool isopropylique, au reflux, pour donner l'hydrazine (VII). La condensation de cette hydrazine (VII) avec une quantité équimolaire de la cétone convenable (VIII), dans l'alcool absolu ou dans un autre solvant inerte, donne le produit désiré de formule (I).

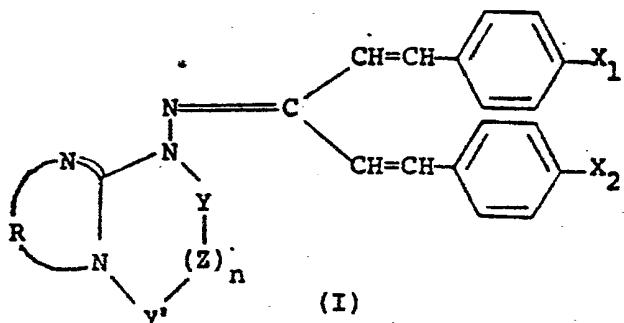
On fait réagir, selon le schéma réactionnel précité, la 1,1-cyclopropane-diméthanamine avec du disulfure de carbone pour obtenir la 5,7-diazaspiro /2,57 octane-6-thione. L'alkylation de cette thione par le chlorure de méthyle donne l'iodhydrate de 6-(méthylthio)-5,7-diazaspiro /2,57-oct-5-ène. La réaction de ce composé avec l'hydrate d'hydrazine donne l'iodhydrate de 6-hydrazino-5,7-diazaspiro /2,57oct-5-ène. Finalement, la condensation de cette hydrazine avec la 1,5-bis(α , α , α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one donne le composé désiré de formule (I) : la 1,5-bis(α , α , α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one 5,7-diazaspiro -/2,57-oct-5-én-6-ylhydrazone.

5

Les composés de l'invention sont utiles dans la lutte contre les insectes, en particulier contre les lépidoptères et les fourmis, famille des Formicidés, en mettant les insectes en contact avec, et/ou en appliquant à leur habitat ou à leur nourriture, une quantité efficace, quant à ses effets insecticides, d'un composé de formule (I)

10

15



dans laquelle R, Y, Y', Z, X₁ et X₂, et n ont les significations précitées.

20

25

Enfin, l'invention trouve aussi son utilité dans la protection des récoltes et cultures, des arbres, des arbustes, des plantes ornementales et analogues, vis-à-vis des déprédatations causées par les insectes, en appliquant auxdites récoltes ou cultures une quantité efficace, quant à ses effets insecticides, d'un composé ayant la structure précitée. En pratique, une quantité de composé de formule (I) d'environ 0,1 kg/hectare à 11,2 kg/hectare, et de préférence de 0,14 kg/hectare à 1,0 kg/hectare, est efficace pour la lutte contre les insectes et/ou pour la protection des récoltes.

30

35

Les composés désirés peuvent être appliqués soit sous forme liquide, soit sous forme solide. Par exemple, ils peuvent être appliqués sous forme solide, à l'état de poudres ou de concentrés de poudre, ou sous forme liquide à l'état de concentrés émulsifiables, de liquides susceptibles d'écoulement ou de poudres mouillables qui sont dispersées dans l'eau ou dans un autre liquide peu coûteux pour être appliquées en pulvérisation.

tion fine.

Un concentré émulsifiable typique peut être préparé en mélangeant environ 12% à 29% en poids d'un composé de formule (I), environ 8% à 12% en poids d'un mélange d'émulsifiants non ioniques, tel que le T-Mulz 339 (vendu par Thompson-Hayward de Kansas City, Kansas) ou des dérivés polyoxyéthylénés et leurs mélanges avec des alkylarylsulfonates, et environ 59% à 80% en poids de cyclohexanone ou d'un solvant aromatique lourd ayant un point d'aniline mixte entre -1°C et 35,0°C, une densité comprise entre 0,880 et 1,5 à 15,5°/15,5°C et une teneur en constituants aromatiques de 60% à 100%. Ces formulations donnent 119,8 g/l à 239,6 g/l d'hydrazone active et elles sont généralement diluées avec de l'eau pour application sous forme de liquide dilué. Cependant, les formulations peuvent être aussi appliquées sous forme de gouttelettes distinctes non diluées en pulvérisation de faible ou très faible volume. Pour une telle application, le concentré émulsifiable est habituellement appliqué avec un appareil conçu pour disperser le liquide sous la forme de gouttelettes distinctes finement divisées présentant un diamètre moyen de 25 à 150 micromètres.

Une formulation typique de poudre mouillable peut être préparée en broyant ensemble environ 34% en poids d'un silicate de calcium synthétique, 12% en poids d'un agent dispersant tel que le lignosulfonate de sodium, 4% en poids d'un agent mouillant tel qu'un alkylarylsulfonate et 50% en poids d'un composé de formule (I). Une telle formulation est généralement dispersée dans l'eau en vue d'être appliquée sous forme de pulvérisation liquide.

En général, les composés de la présente invention sont particulièrement actifs et tout à fait sélectifs vis-à-vis de larves de lépidoptères comme les chenilles légionnaires méridionales Spodoptera eridania (Cramer)⁷, les chenilles arpenteuses du chou Trichoplusia ni (Hubner)⁷, les che-

nilles ou tordeuses du tabac /Heliothis virescens (Fabricius)7, et analogues, à raison de 10 à 1000 ppm. Il est apparu qu'ils n'étaient pas très toxiques vis-à-vis de la plupart des insectes utiles et ils sont ainsi utiles dans les programmes de lutte intégrés, contre les prédateurs, en particulier puisque ces composés présentent aussi une bonne activité insecticide résiduelle. De plus, ces composés ne présentent pratiquement pas de phytotoxicité vis-à-vis des plantes, à des taux d'application allant jusqu'à 11,2 kg/hectare.

D'une manière avantageuse, les composés de la présente invention sont actifs en tant que poisons stomachaux. Ainsi, ils sont efficaces vis à vis des insectes possédant des parties buccales masticatoires (insectes orthoptères tels que les blattes, les sauterelles, les criquets, et insectes isoptères tels que les termites). Ils sont efficaces dans la lutte contre les fourmis du genre Solenopsis, comme par exemple la fourmi méridionale Solenopsis xyloni, la fourmi noire importée Solenopsis richteri et la fourmi rouge importée Solenopsis invicta. Ils sont aussi efficaces dans la lutte contre des fourmis telles que la fourmi à grosse tête Pheidole megacephala et la fourmi d'Argentine Iridomyrmex humilis, qui sont les prédateurs dominants dans les vergers de pamplemoussiers et les champs de canne à sucre, et dans la lutte contre de nombreuses espèces de fourmis qui sont classées dans la catégorie générale des fourmis domestiques. Les fourmis sont des prédateurs dangereux du point de vue économique et du point de vue de la santé publique. De graves problèmes soulevés par les fourmis du genre Solenopsis sont les piqûres qu'elles infligent aux êtres humains et au bétail, les dommages causés aux plantes dont se nourrissent ces fourmis, en particulier aux jeunes plants et aux graines en voie de germination, les dommages causés au matériel agricole qui entre en collision avec les fourmilières, les pertes de récoltes et le refus des travailleurs d'entrer dans les champs in-

festés pour cultiver et moissonner les récoltes. Les fourmis envahissent les maisons, grimpent sur les denrées alimentaires, transportent des fragments de ces denrées dans leurs nids et provoquent également des dommages en établissant leurs nids dans les boiseries des maisons et dans les constructions en bois.

On peut lutter contre ces prédateurs au moyen d'appâts traités qui sont répartis dans la zone infestée, ou au voisinage de celle-ci, comme par exemple dans des pâturages, des enclos de parcage ou autres endroits dans lesquels on désire lutter contre les fourmis, de telle sorte que ces appâts soient accessibles aux ouvrières. Les ouvrières emportent l'appât traité dans la colonie où il est consommé par les reines et les jeunes fourmis, ce qui entraîne leur destruction.

En pratique, une quantité d'environ 1,25 g/hectare à 75,0 g/hectare, et de préférence de 2,5 g/hectare à 37,5 g/hectare, d'un composé de formule (I) est efficace pour lutter contre les fourmis du genre Solenopsis et/ou pour protéger les cultures ou récoltes des fourmis, tandis qu'une quantité d'environ 0,0625% à 4% en poids, et de préférence de 0,125% à 2,0% en poids, du composé, est efficace pour lutter contre les fourmis domestiques et/ou autres insectes pouvant être atteints avec des appâts.

Les appâts peuvent être par exemple préparés en mélangeant ces composés avec du beurre de cacahuète ou de la pulpe d'agrumes, des huiles végétales comme l'huile de soja, des graisses animales comme le lard et le suif, avec ou sans une charge organique telle que le son, et/ou une substance attractive telle qu'une lécithine. La composition est ensuite placée dans des pailles analogues à celles utilisées pour consommer des boissons ou sur un support tel que du grain soufflé, des particules de grains de maïs et/ou une matrice d'amidon, les produits ainsi obtenus étant répartis dans la zone d'infestation ou zone

5 où siège la colonie. L'utilisation de ces appâts présente un avantage spécial puisqu'une telle méthode de répartition n'entraîne aucun danger ou seulement un faible danger pour des êtres vivants non visés qui peuvent fréquenter la zone infestée.

L'invention est davantage illustrée par les exemples ci-après, donnés à titre non limitatif.

EXAMPLE 1

10 Préparation de la 1,5,6,7-tétrahydro-6,6-diméthyl-1-{/p-trifluorométhyl)-α-(p-trifluorométhyl)styryl-7cinnamylidène} amino imidazo{/1,2-a-7pyrimidine-2,3-dione}

15 On ajoute lentement 2,5 g de chlorure d'oxalyle à un mélange, soumis à agitation, de 9,9 g de /3-/4-(trifluorométhyl)phényl-1-/2-(4-trifluorométhyl)phényl-7éthényl-2-propénylidène-7tétrahydro-5,5-diméthyl-2(1H)-pyrimidone-hydrazone, 4,0 g de triéthylamine et 174 ml d'éther sec. Après agitation du mélange pendant plusieurs heures, les solides sont recueillis par filtration, lavés avec de l'éther et ensuite avec de l'eau. Un échantillon des solides séchés est recristallisé dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane pour donner un produit cristallin jaune, fondant à 225-227°C. Le spectre infrarouge présente une forte absorption, correspondant au groupe carbonyle, à 1700 et 1775 cm⁻¹. Analyse: valeurs calculées d'après C₂₇H₂₂N₄O₂F₆: C: 59,12%; H: 4,04%; N: 10,22%; Valeurs expérimentales: C: 58,79%; H: 4,27%; N 9,99%.

EXAMPLE 2

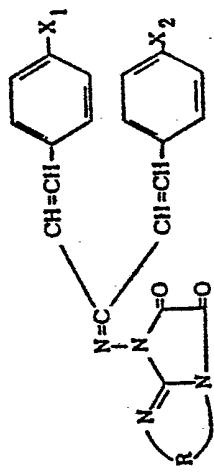
30 Préparation de la 1,5,6,7-tétrahydro-6,6-diméthyl-1-{(p-(trifluorométhyl)-α-(p-trifluorométhyl)styryl-7cinnamylidène} amino imidazo{/1,2.-a-7pyrimidine-2,3-dione}

On mélange 1,04 kg (8,81 moles) d'oxalate de diméthyle et 10 litres de toluène; on chauffe au reflux et on recueille, par distillation, environ 1,0 litre de toluène et d'eau résiduelle. Le mélange est ensuite refroidi et on y ajoute 2,0 kg (4,04 moles) de /3-/4-(tri-

fluorométhyl)phényl-7-1-2-4-(trifluorométhyl)phényl-7éthén-
nyl-7-2-propénylidène-7tétrahydro-5,5-diméthyl-2 (1H)-pyrimi-
dinone-hydrazone. On agite le mélange et on le chauffe
au reflux tout en enlevant environ 4 litres de toluène,
5 avec un rapport de reflux de 5/1 à 6/1. On laisse ensui-
te refroidir lentement le mélange jusqu'à la température
ambiante, on recueille, par filtration, les solides pré-
cipités, et on lave successivement avec du toluène (1 li-
tre) et avec de l'hexane (1 litre), puis on sèche à 50°C.
10 On obtient 1,93 kg (87% du rendement théorique) d'un pro-
duit jaune pâle fondant à 210-215°C. Sa recristallisation
dans environ 8 litres d'acétonitrile donne 1,59 kg de pro-
duit fondant à 225-227°C et relativement exempt d'impuretés
15 comme le montre la chromatographie en couche mince sur gel
de silice (toluène: dioxanne:acide acétique = 1:1: 0,04).
Le spectre de résonance magnétique protonique (DMSO-d6)
révèle des protons méthyliques, sous la forme d'un singu-
let à environ 1,0 (6 H), des protons de noyau tétrahydro-
pyrimidine sous la forme d'un multiplet à environ 3,3
20 (4H), et un ou des protons aromatiques et vinyliques,
sous la forme d'un multiplet, à environ 7,3-8,2 (12H).
Une nouvelle recristallisation dans l'acétonitrile don-
ne un produit qui fond à 233-234°C.

EXEMPLE 3

25 En utilisant le procédé de l'exemple 1 ou de
l'exemple 2, mais en utilisant l'hydrazone acide conve-
nable, on obtient un certain nombre de composés. Ces
composés sont donnés sur le tableau I ci-après.

TABLEAU I

No.	R	X_1	X_2	P.F. (°C)	Analyse					
					Valeurs calculées				Valeurs expérimentales	
					C	H	N	C	H	N
1	-CH ₂ -CH ₂ -	CF ₃	CF ₃	214-215	58,4	4,0	12,4	58,4	4,2	12,3
2	-CH ₂ -CH-	CF ₃	CF ₃	150-152	57,7	3,5	10,8	56,3	3,8	10,4
3	-(CH ₂) ₃ -	CF ₃	CF ₃	251-252(d)	57,7	3,5	10,8	57,5	3,8	10,7

P.F. = point de fusion d = décomposition

TABLEAU I. (suite)

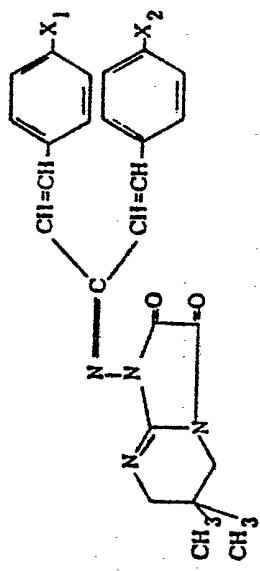
N°.	R	X_1	X_2	P.F. (°C)	Analyse			Valeurs expérimentales		
					C	H	N	C	H	N
4	$-(CH_2)_4^-$	CF ₃	CF ₃	241-243	58,4	3,8	10,5	58,1	3,9	10,5
5	$-CH_2-CH-$ 	CF ₃	CF ₃	108-112	61,9	3,5	9,6	59,0	4,4	8,6
6	$-CH_2-\begin{matrix} CH_3 \\ \\ C- \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	CF ₃	CF ₃	165-169	58,4	3,8	10,5	57,7	4,3	10,4

TABLEAU I (suite et fin)

No.	R	X_1	X_2	P.F. (°C)	Analyse				Valeurs calculées				Valeurs expérimentales				
							C	H	N	C	H	N	C	H	N		
7	$-\text{CH}_2\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}-\text{CH}_2-$ CH_3	CF_3	CF_3	216-218 (d)	59,8	4,3	10,0			59,5	4,3				9,8		
8	$-\text{CH}_2\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \Delta \end{smallmatrix}-\text{CH}_2-$	CF_3	CF_3	229-231	59,3	3,7	10,3			59,7	3,8				10,2		
9	$-\text{CH}_2\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \Delta \end{smallmatrix}-\text{CH}_2-$	OCF_3	OCF_3	225-226	56,1	3,5	9,7			55,9	3,5				9,8		
10	$-\text{CH}_2\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \Delta \end{smallmatrix}-\text{CH}_2$	Br	Br	236-238	52,8	3,5	9,9			52,7	3,7				9,9		
11	$-\text{CH}_2\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \Delta \end{smallmatrix}-\text{CH}_2$	OCHF_2	OCHF_2	192-196	59,8	4,1	10,3			60,6	4,3				9,7		
12	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$	CF_3	CF_3	207-208	58,7	3,4	10,5			58,9	3,9				10,2		

EXAMPLE 4

On prépare un certain nombre de composés en suivant le procédé de l'exemple 1 ou de l'exemple 2. Ces composés sont donnés sur le tableau II ci-après :

TABLEAU II

No.	X_1	X_2	P.F. (°C)	Valeurs calculées				Valeurs expérimentales			
				C	H	N	C	H	H	N	N
1	Cl	Cl	242-244(d)	62,4	4,6	11,6	62,3	4,7		11,6	
2	Br	Br	218-220	52,7	3,9	9,8	53,5	4,1		9,2	
3	CF ₃	Cl	225-227	60,6	4,3	10,9	61,0	4,4		10,9	
4	CF ₃ O	CF ₃ O	225-226	55,9	3,8	9,6	56,1	4,1		9,7	

TABLEAU II (suite)

No.	X_1	X_2	P.F. (°C)	Valeurs calculées				Valeurs expérimentales			
				C	H	N	C	H	N		
5	CHF_2S	CHF_2S	158-160	56,2	4,2	9,7	56,5	4,2	9,6		
6	$\underline{\text{I}}-\text{C}_3\text{H}_7$	$\underline{\text{I}}-\text{C}_3\text{H}_7$	207-211	75,0	7,3	11,3	75,0	7,3	11,2		
7	I	I	249-251	45,2	3,3	8,4	45,3	3,3	8,4		
8	C_2H_5	C_2H_5	192-194	74,3	6,9	12,0	74,1	6,9	11,8		
9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$									
10	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{O}$	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{O}$	184-187	54,0	3,8	8,7	55,4	4,2	8,2		

TABLEAU II (suite et fin)

N°.	X_1	X_2	P.F. (°C)	Valeurs calculées			Analyse Valeurs expérimentales		
				C	H	N	C	H	N
11	CF ₃	C ₂ H ₅ O	241-243 (d)	64,5	5,2	10,7	63,5	5,1	10,4
12	CHF ₂ O	CHF ₂ O	196-198	59,6	4,4	10,3	59,6	4,5	10,3
13	C1	n-C ₃ H ₇ O	219-221,5	66,6	5,8	11,1	66,0	5,8	11,2
14	Br	C1	232-235	57,1	4,2	10,7	57,0	4,3	10,3

EXEMPLE 5

Préparation de la 1,5,6,7-tétrahydro-1-{ $\{\text{p-(trifluorométhyl)-}\alpha\text{-/p-(trifluorométhyl)-styryl/cinnamylidène}\}$ amino} -imidazo[1,2-a]pyrimidin-3(2H)-one

5 On introduit un échantillon de 2,3 g (0,005 mole) de 1,4-pentadiène-3-one, 1,5-bis(α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-, 1,4,5,6-tétrahydro-2-pyrimidinyldhydrazone dans 50 ml de toluène à 40-45°C, puis on ajoute 0,9 g (0,005 mole) d'anhydride chloracétique. On laisse refroidir la solution résultante et on la maintient à la température ambiante pendant plusieurs jours. Le mélange est ensuite filtré pour séparer 1,5 g (59%) de solide jaune pâle. Ce produit est purifié en en mettant en suspension 1,3 g dans 13 moles d'acétate d'éthyle et en filtrant pour obtenir 1,1 g. De cette manière, la matière première est éliminée. Ce produit est ensuite séparée entre de l'acétate d'éthyle et une solution à 10% de carbonate de sodium. La couche d'acétate d'éthyle est séparée et déshydratée sur du sulfate de magnésium. L'enlèvement, par filtration, de l'agent de déshydratation et la concentration du filtrat sous vide donne 0,8 g (32%) d'un solide jaune pâle fondant à 158-160°C. Analyse: Valeurs calculées d'après $C_{25}H_{20}N_4OF_6$: C: 59,28%; H: 3,95%; N: 11,07%; valeurs expérimentales : C: 58,79%; H: 4,01%; N: 11,00%.

EXEMPLE 6

Préparation de la 1,5,6,7-tétrahydro-6,6-diméthyl-1-{ $\{\text{p-(trifluorométhyl)-}\alpha\text{-/p-(trifluorométhyl)-styryl/cinnamylidène}\}$ amino} -imidazo[1,2-a]pyrimidin-3(2H)-one

La préparation du composé du titre est effectuée d'une manière analogue à la préparation de l'exemple 5, à partir de la $\underline{3}/\underline{4}$ -(trifluorométhyl)phényl- $\underline{7}-1-\underline{2}/\underline{4}$ -(trifluorométhyl)phényl- $\underline{7}$ éthényl- $\underline{7}-2$ -propénylidène- $\underline{7}$ tétrahydro-5,5-diméthyl-2(1H)-pyrimidone-hydrazone. On isole un solide jaune qui fond à 150-157°C. L'échantillon analytique, recristallisé dans l'acetonitrile, fond à 152-

157°C. Analyse: Valeurs calculées d'après $C_{27}H_{24}F_6N_4O$:
 C: 60,67%; H: 4,49%; N: 10,48%; valeurs expérimentales:
 C: 60,44%; H: 4,64%; N: 10,36%.

EXEMPLE 7

5 Préparation de la 1,6,7,8-tétrahydro-3,3-diméthyl-
1-{{p-(trifluorométhyl)-d-/p-(trifluorométhyl)styryl}-cinnamylidène} amino}-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine-2,4-(3H)-dione

10 On agite pendant 2 heures, au reflux, une solution
 de 0,65 g (0,0049 mole) d'acide α,α -diméthylmalonique
 et de 0,77 ml (0,0104 mole) de chlorure de thionyle dans
 5 ml de benzène contenant une goutte de diméthylformamide.
 Le mélange résultant est refroidi, puis ajouté goutte à
 goutte, sous atmosphère d'azote, à une suspension de
 15 2,2 g (0,0047 mole) de 1,4-pentadiène-3-one, 1,5-bis(α,α -trifluoro-p-tolyl),-1,4,5,6-tétrahydro-2-pyrimidinylhydrazone et de 1,05 g (0,0094 mole) de quinuclidine
 dans 5 ml de benzène à 10°C. La masse réactionnelle est
 agitée lentement pendant environ 16 heures en réchauffant
 20 jusqu'à la température ambiante. Les solides couleur
 moutarde sont séparés par filtration et lavés avec 50 ml
 d'éther, puis avec 50 ml d'eau. La poudre beige clair
 insoluble qui reste à l'interface est recueillie, ce qui
 donne 1,1 g (42%) de produit; point de fusion: 214-218°C.
 25 Analyse: Valeurs calculées d'après $C_{28}H_{24}F_6N_4O_2$: C: 59,78%;
 H: 4,30%; N: 9,96%; valeurs expérimentales : C: 58,93%;
 H: 4,27%; N: 9,83%.

EXEMPLE 8

30 Préparation de la 1,6,7,8-tétrahydro-3,3,7,7-tétraméthyl-
1-{{p-(trifluorométhyl)-d-/p-(trifluorométhyl)styryl}-cinnamylidène} amino}-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine-2,4-(3H)-dione.

35 En suivant le processus de l'exemple 7 et en utilisant la
/3-/4-(trifluorométhyl)phényl-1-/(trifluorométhyl)-phényl-7-éthényl-2-propénylidène-7tétrahydro-5,5-diméthyl-2(1H)-pyrimidinone-hydrazone, on obtient le produit désiré sous la

forme d'un solide jaune, fondant à 133-134°C (après re-solidification, ce solide fond à 194°C). Analyse: Valeurs calculées d'après $C_{30}H_{28}F_6N_4O_2$: C : 61,0%; H: 4,18%; N: 9,5%; valeurs expérimentales: C: 60,9%; H: 4,9%; N: 9,5%.

5

EXEMPLE 9

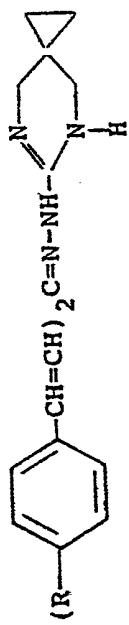
Préparation de la 1,5-bis(α , α , α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one-5,7-diazaspiro[2,5]oct-5-ène-6-ylhydrazone.

10 Un mélange de 3,7 g (0,01 mole) de 1,5-bis(α , α , α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one, 2,68 g (0,0099 mole) d'iodhydrate de 6-hydrazino-5,7-diazaspiro-[2,5]oct-5-ène et 125 ml d'éthanol absolu est agité avec 3 gouttes de H1 concentré et chauffé au reflux pendant 5 heures. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi et le solide jaune pâle précipité est recueilli par filtration.

15
20
25 Le solide est mélangé avec 100 ml d'une solution saturée de carbonate de sodium et 200 ml d'acétate d'éthyle, puis agitée jusqu'à ce que la phase supérieure (phase organique) devienne homogène. La phase organique est ensuite séparée, déshydratée sur du sulfate de magnésium et soumise à une évaporation sous vide, pour donner 3,5 g d'un solide jaune orangé vitreux. La recristallisation de ce solide dans l'alcool isopropylique donne une fine poudre jaune fondant à 140-141,5°C.

En suivant le processus ci-dessus, mais en remplaçant la 1,5-bis(α , α , α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one par diverses cétones, on obtient les 5,7-diazaspiro-[2,5]oct-5-ène-6-ylhydrazones correspondantes. Celles-ci sont définies sur le tableau III qui mentionne également le composé préparé ci-dessus (No. 1).

TABLEAU III



No.	R	P.F. (°C)	RMN/ δ / TMS	Analyse			
				Valeurs calculées			
1	CF_3	140-141,5	-N-CH ₂	0,53	60,97	4,50	11,38
2	Cl	191,5-193	3,01	0,51	64,94	5,21	13,17
3	CF_3O	174-176	3,03	0,47	57,25	4,23	10,68
4	CF_2HO	158-159,5	3,00	0,41	61,47	4,95	11,47
5	Br	199-201	3,07	0,50	53,71	4,31	10,89

D'une manière similaire, en adoptant le processus ci-dessus, mais en utilisant la 1,5-bis(p-méthoxyphényl)-1,4-pentadièn-3-one, la 1,5-bis(p-éthylphényl)-1,4-penta-dièn-3-one, la 1,5-bis/p-(1,1,2,2-tétrafluoroéthoxy)phényl-1,4-pentadièn-3-one et la 1,5-bis-p-(difluorométhylthio)-phényl-1,4-pentadièn-3-one au lieu de la 1,5-bis(α , α , α , -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one, on peut préparer les hydrazones correspondantes, à savoir, respectivement, la 1,5-bis (p-méthoxyphényl)-1,4-pentadièn-3-one-5,7-diazaspiro/2,5oct-5-ène-6-ylhydrazone, la 1,5-bis(p-éthylphényl)-1,4-pentadièn-3-one-5,7-diazaspiro/2,5oct-5-ène-6-ylhydrazone, la 1,5-bis/p-(1,1,2,2-tétrafluoroéthoxy)phényl-1,4-pentadièn-3-one-5,7-diazaspiro/2,5oct-5-ène-6-ylhydrazone et la 1,5-bis/p-(difluorométhylthio)phényl-1,4-pentadièn-3-one-5,7-diazaspiro/2,5oct-5-ène-6-ylhydrazone.

EXEMPLE 10

Préparation du iodhydrate du 6-hydrazino-5,7-diazaspiro-/2,5oct-5-ène

3,58 g (0,0478 mole) de l'iodhydrate du 6-(méthylthio)-5,7-diazaspiro/2,5oct-5-ène sont ajoutés à une solution de 2,78 g (0,556 mole) d'hydrate d'hydrazine dans 40 ml d'alcool isopropylique et le mélange est chauffé au reflux pendant 4,5 heures. Le chauffage est ensuite arrêté et de l'heptane est ajouté au mélange réactionnel jusqu'à apparition d'un trouble. Le mélange est ensuite refroidi et la cristallisation est amorcée en grattant les parois internes du récipient de réaction. Les solides cristallins précipités sont filtrés et séchés sous vide, à 65°C, ce qui donne 12,33 g (rendement: 96,5%) du produit du titre; point de fusion: 146-147,5°C; spectre de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D6): singulet du groupe cyclopropyle (4H) 0,56 δ / TMS.

En mettant en oeuvre le processus ci-dessus, mais en remplaçant le 6-(méthylthio)-5,7-diazaspiro/2,5oct-5-ène par le 7-(méthylthio)-6,8-diazaspiro/3,5non-6-ène et le 8-(méthylthio)-5,7-diazaspiro/4,5déc-8-ène, on peut

préparer les hydrazines correspondantes, à savoir le 7-hydrazino-6,8-diazaspiro/3.5non-6-ène et le 8-hydrazino-7,9-diazaspiro/4.5déc-8-ène.

EXEMPLE 11

5 Préparation de l'iodhydrate du 6-(méthylthio)-5,7-diazaspiro/2.5oct-5-ène

10 Un mélange de 7,53 g (0,053 mole) de 5,7-diazaspiro/2.5octane-6-thione, 8,43 g (0,0594 mole) d'iodure de méthyle et 26 ml d'éthanol absolu est agité et chauffé à 45°C, pendant une heure, jusqu'à ce que le mélange réactionnel devienne couleur paille et homogène. On ajoute de l'acétate d'éthyle sous refroidissement, on recueille la substance cristalline précipitée et on sèche, ce qui donne 14,05 g (rendement: 93,5%) du produit du titre, qui fond à 128-130°C.

15 En procédant comme indiqué ci-dessus, mais en remplaçant la 5,7-diazaspiro/2.5octane-6-thione par la 6,8-diazaspiro/3.5nonane-7-thione et la 7,9-diazaspiro/4.5décane-8-thione, on peut préparer les composés méthylthio correspondants, à savoir le 7-(méthylthio)-6,8-diazaspiro/3.5non-6-ène et le 8-(méthylthio)-7,9-diazaspiro/4.5déc-7-ène.

EXEMPLE 12

20 Préparation de la 5,7-diazaspiro/2.5octane-6-thione

25 Une solution de 8,2 g (0,108 mole) de disulfure de carbone dans 10 ml d'acétate d'éthyle est ajoutée à une solution agitée de 1,1-cyclopropanediméthanamine, tout en maintenant la température réactionnelle à 12-15°C. Au bout de 30 minutes, on laisse le mélange se réchauffer jusqu'à la température ambiante pendant 24 heures. Le solide blanc précipité est filtré, ce qui donne 15,6 g du sel, fondant à 135°C. Ce sel est ensuite mis en suspension dans 125 ml d'acetonitrile et la suspension est chauffée au reflux pendant 3 jours. La solution est refroidie et filtrée et le solide isolé est séché à l'air, ce qui donne 8,22 g (rendement: 65%) du produit du titre, qui fond à

264-266°C. Spectre infrarouge (pâte de Nujol) 1565 cm⁻¹.

En procédant comme ci-dessus, mais en utilisant la 1,1-cyclobutanediméthanamine et la 1,1-cyclopentanediméthaneamine, on prépare les thiones correspondantes, à savoir la 6,8-diazaspiro[3.5]nonane-7-thione, qui fond à 220-221,5°C; et la 7,9-diazaspiro[4.5]décane-8-thione, qui fond à 170-172°C.

EXEMPLE 13

10 Préparation de la 1,5-bis(α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one-7,9-diazaspiro[4.5]déc-8-én-8-ylhydrazone

15 Un mélange de 3,7 g (0,01 mole) de 1,5-bis(α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one, 2,96 g (0,01 mole) d'iodhydrate de 8-hydrazino-7,9-diazaspiro[4.5]déc-8-ène, 125 ml d'éthanol absolu et 3 gouttes d'acide iodhydrique concentré est agité et chauffé au reflux pendant 5,5 heures. Par refroidissement, un solide jaune pâle précipite au sein du milieu réactionnel.

20 Le solide est mis en suspension dans 100 ml d'une solution saturée de carbonate de sodium et 200 ml d'acétate d'éthyle, à la suite de quoi le mélange est agité jusqu'à ce que la phase supérieure (phase organique) soit homogène. La phase organique est ensuite séparée, déshydratée sur du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous vide pour donner un solide vitreux. La recristallisation de ce solide dans l'alcool isopropylique donne le produit du titre, qui fond à 111-113°C.

25 En adoptant le processus ci-dessus, mais en utilisant la 1,5-bis(p-chlorophényl)-1,4-pentadièn-3-one, on obtient la 7,9-diazaspiro[4.5]déc-8-én-8-ylhydrazone correspondante, qui fond à 116-118°C.

EXEMPLE 14

30 Préparation de la 1,5bis(α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one-6,8-diazaspiro[3.5]non-6-én-7-ylhydrazone

Un mélange de 5,66 g (0,0153 mole) de 1,5-bis(α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one, 6,06 g

(0,0169 mole) d'iodhydrate de 7-hydrazino-6,8-diazaspiro~~3.5~~7non-6-ène, 50 ml d'isopropanol et 4 gouttes d'acide iodhydrique concentré est agité et chauffé au reflux pendant 20 heures. Le solvant est ensuite évaporé sous vide, ce qui donne un solide jaune. Ce solide est traité avec un mélange d'acétate d'éthyle et d'une solution saturée de carbonate de sodium. La phase supérieure (phase organique) est ensuite séparée, puis déshydratée et évaporée sous vide pour donner un solide jaune. Ce solide est recristallisé dans l'alcool isopropylique pour donner le produit du titre, qui fond à 202-204,5°C.

EXEMPLE 15

Evaluation de l'activité insecticide du composé de l'invention

15

Méthodes

1. Chenille du tabac (Heliothis virescens), premier stade.

Formulations

Les composés à évaluer sont dissous dans un mélange 50:50 d'acétone et d'eau, pour donner des solutions à des concentrations de 300 ppm, 100 ppm et 10 ppm, respectivement.

Préparation des plantes

Pour l'essai, on choisit des plants de coton au stade comportant la première véritable feuille ayant poussé jusqu'à une longueur d'environ 6 à 7 cm.

Préparation des insectes

Une gaze sur laquelle des lépidoptères ont déposé des oeufs est découpée quotidiennement en carrés de 10 à 20 mm contenant chacun 50 à 100 oeufs. Ces carrés sont maintenus à 21°C pendant deux jours et à 24°C pendant un autre jour afin de coordonner l'éclosion avec les durées d'essai. Ainsi, les chenilles sont âgées de 0 à 2 heures au moment de l'utilisation.

35

Processus d'essai

Le plant de coton est plongé dans la formulation d'essai, agité pendant 3 secondes et placé dans une hottte pour son séchage. Lorsqu'il est sec, la feuille est enlevée du plant et placée dans une coupelle Dixie No. 2168 ST (240 ml; 6 cm de haut; diamètre du dessus : 9,5 cm; diamètre du fond: 8 cm) dans laquelle on a préalablement ajouté une mèche dentaire de coton humide d'une longueur de 5 cm. Un carré de gaze sur lequel se trouvent les larves de chenilles nouvellement écloses est placé sur la feuille traitée, un couvercle de matière plastique transparente (Dixie No. 3068 G) est placé sur la coupelle, et les coupelles sont maintenues à 27°C pendant deux jours. Au bout de deux jours, on effectue les comptages de mortalité. On note aussi la quantité de feuille, mangée par les larves, que l'on observe. Lorsqu'on observe seulement une prise de nourriture très faible à légère, on maintient la coupelle pendant un jour supplémentaire et on note à ce moment les résultats.

2. Chenille légionnaire méridionale (Spodoptera eridania), troisième stade.

Formulations

Les composés à évaluer sont dissous dans un mélange 2:1 d'acétone et d'eau, pour donner des solutions ayant des concentrations de 1000 ppm, 100 ppm et 10 ppm, respectivement.

Préparations des plantes

On choisit des plants de haricots Sieva lima ayant des feuilles primaires de 7 à 8 cm de long et on les raccourcit en mettant un plant par pot.

Préparation des insectes

Le fond d'une boîte de Petri de 100 x 10 mm est revêtu de papier-filtre humide et on y place dix larves du troisième stade, ayant chacune 10mm de long.

Processus d'essai

Le plant de haricot est placé dans la solution d'es-

5 sai, agité pendant 3 secondes et placé dans une hotte pour son séchage. Lorsqu'il est sec, on enlève une feuille du plant et on la place dans la boîte de Petri avec les che-
nilles. La boîte de Petri est maintenue à 27°C. Le plant avec la feuille restante est maintenue dans la serre et exposé à des lumières de forte intensité.

10 On effectue des comptages de mortalité au bout de deux jours. Si une réduction de la prise de nourriture est observée, la boîte de Petri est maintenue pendant en-
core un jour et observée à nouveau. Les comptages de mor-
talité et la réduction de la prise d'alimentation sont à nouveau déterminés; les plants de haricots traités avec des com-
posés considérés comme actifs sont maintenus dans la serre et exposés à des lumières d'intensité élevée pour un essai
15 d'activité résiduelle à 7 jours. Une semaine après le traitement initial, on détache une feuille du plant et on l'évalue à nouveau par le processus précité. Les résultats constituent une mesure de l'activité résiduelle du compo-
sé soumis à l'essai.

20 3. Bruche du haricot du Mexique (Epilachna varivestis), larves.

Formulations

25 Les composés à évaluer sont dissous dans des mé-
langes 50:50 d'acétone et d'eau, pour donner des solutions ayant des concentrations de 300 ppm, 100 ppm et 10 ppm, respectivement.

Préparation des plantes

30 On choisit des plants de haricot Sieva lima ayant des feuilles primaires de 7 à 8 cm de long et on les raccourcit en les mettant chacun dans un pot.

Préparation des insectes

35 Le fond d'une boîte de Petri de 100 x 10 mm est revêtu d'un papier-filtre humide et dix larves du dernier stade, âgées d'environ 13 jours, sont introduites dans la boîte.

Processus d'essai

Le plant de haricot est plongé dans la solution d'essai, agité pendant 3 secondes et placé dans une hotte pour son séchage. Lorsqu'il est sec, on retire une feuille et on la place dans la boîte de Petri avec les insectes. La deuxième feuille est ajoutée le jour suivant. La boîte de Petri et la plante restante sont maintenues à 27°C.

Deux jours après le traitement, on effectue les comptages de mortalité. L'essai est poursuivi jusqu'à ce que les bruches adultes apparaissent et on effectue alors une nouvelle évaluation. A ce moment, qui correspond à 9 à 10 jours après le traitement, on examine la boîte de Petri pour déterminer les nymphes ou adultes morts, les nymphes ou adultes déformés, les intermédiaires larves-nymphes ou les intermédiaires nymphes-adultes ou toute autre interaction ou interférence avec la fusion, transformation et apparition normales de nymphes ou adultes.

4. Anthonome du cotonnier (Anthonomus grandis), adulte.Formulations d'essai

Les composés à évaluer sont dissous dans un mélange 2:1 d'acétone et d'eau, pour donner des solutions ayant des concentrations de 1000 et 100 ppm.

Préparation des insectes

Le fond d'une boîte de Petri de 100 x 10 mm est revêtu d'un papier-filtre humide et dix anthonomes du cotonnier adultes sont introduits dans cette boîte.

Processus d'essai

Un cotylédon de coton est plongé dans la solution d'essai, agité pendant 3 secondes et placé dans une hotte pour son séchage. Lorsqu'il est sec, il est introduit dans la boîte de Petri avec les insectes. Les boîtes sont maintenues à 27°C pendant deux jours.

On effectue des comptages de mortalité, en poussant chaque insecte avec une pointe de crayon émoussée

pour distinguer ceux qui sont morts de ceux qui "font le mort".

5. Chenille du tabac (Heliothis virescens), troisième stade.

5 Formulations

Les composés à essayer sont dissous dans un mélange 2:1 d'acétone et d'eau, pour donner des solutions à des concentrations de 1000 ppm, 100 ppm et 10 ppm, respectivement.

10 Processus d'essai

On plonge des cotylédons de coton dans les solutions et on les sèche dans une hotte. Lorsqu'il est sec, chaque cotylédon est découpé en quartiers et on place séparément dix portions dans des capsules médicinales de matière plastique, de 30 ml, contenant une mèche dentaire de coton humide d'une longueur de 5 à 7 mm. Une larve de chenille du troisième stade est ajoutée à chaque coupelle et un couvercle de carton est placé sur la coupelle. Les coupelles sont maintenues à 27°C pendant 3 jours. On effectue ensuite des comptages de mortalité et des observations de réduction de la prise d'alimentation.

6. Chenille arpenteuse du chou (Trichoplusia ni), troisième stade.

15 Formulations

Les composés à évaluer sont dissous dans un mélange 2:1 d'acétone et d'eau, pour donner des solutions ayant des concentrations de 1000 ppm, 100 ppm et 10 ppm, respectivement.

20 Préparation des plantes

Pour l'essai, on choisit des plants de coton dont la première feuille apparue a cru jusqu'à une longueur d'environ 7 à 8 cm.

25 Préparation des insectes

Le fond d'une boîte de Petri de 100 x 10 mm est

revêtu d'un papier-filtre humide et dix larves du troisième stade sont introduites dans la boîte.

Processus d'essai

Le plant de coton est plongé dans la solution
5 d'essai, agité pendant 3 secondes et placé dans une hotte pour son séchage. Lorsqu'il est sec, la feuille est placée sur la boîte de Petri avec les insectes. La boîte est maintenue à 27°C pendant un ou deux jours et on effectue ensuite des comptages de mortalité et des observations de réduction de la prise d'alimentation.
10

7. Blatte germanique (Blattella germanica), essai d'appât.

Formulations

Des appâts de farine de maïs à 1000 ppm et 100 ppm de constituant actif sont préparés en amenant, au moyen
15 d'une pipette, 1 ml d'une solution du composé d'essai, à la concentration appropriée, sur 1 g de farine de maïs dans une bouteille de 30 ml à large col. On fait passer un courant d'air modéré dans la bouteille jusqu'à ce que les appâts soient secs.

20 Processus d'essai

On introduit, dans des fioles Mason à large col, d'environ 500 ml, contenant chacune 1 g d'appât préparé comme indiqué ci-dessus, dix blattes mâles adultes (par fiole) et on place un couvercle grillagé sur ces fioles.
25 Après un jour, on place, sur le dessus de chaque couvercle grillagé, un petit tampon de coton imbibé d'une solution à 10% de miel. Au cours de l'essai, les fioles sont maintenues à 27°C.

Un jour après le traitement, on détermine la mortalité initiale. Les dernières observations sont effectuées 4 jours après le traitement.
30

8. Blatte germanique (Blattella germanica), essai de détermination de l'activité résiduelle.

Formulations

35 Les composés à évaluer sont dissous dans l'acétone

pour donner des solutions ayant des concentrations de 1000 ppm et 100 ppm.

Processus d'essai

On utilise des boîtes de Petri de 150 x 15 mm.

5 On amène lentement, sur le fond de la boîte, 1 ml de la solution d'essai, au moyen d'une pipette, de façon à obtenir un revêtement aussi uniforme que possible. On obtient ainsi un dépôt d'environ $1 \text{ mg}/150 \text{ cm}^2$ lorsqu'on utilise les solutions d'essai à 1000 ppm. On laisse les 10 boîtes sécher sur le sommet ouvert de la paillasse, à la suite de quoi on introduit 10 blattes mâles adultes dans chaque boîte et on adapte le couvercle sur celles-ci, puis on maintient ces boîtes de Petri à 27°C.

15 On évalue l'effet du traitement en déterminant la mortalité initiale un jour après ce traitement. Les observations finales sont effectuées quatre jours après traitement.

20 Les résultats des essais ci-dessus sont résumés sur les tableaux IV, V et VI sur lesquels on peut voir que les composés de l'invention sont efficaces pour détruire les insectes, en particulier les lépidoptères.

Evaluation de l'activité insecticide des composés de l'invention répondant à la formule :

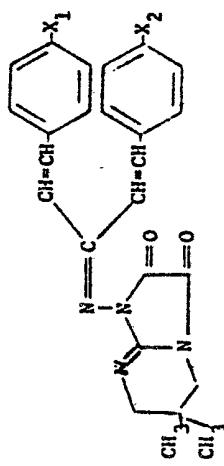


TABLEAU IV

(1) Les comptages de mortalité (pourcentages) sont donnés pour les concentrations indiquées en ppm (parties par million de parties)

Composé	X ₁	X ₂	Chenille du tabac premier stade			Chenille légionnaire méridionale troisième stade			Larves de la bruche du haricot du Mexique			Anthomone du cotonnier, adulte			
			300	100	10	1000	100	10	7*	100	100	300	100	10	1000
C1			100	100	0	100	100	50	100	90	90R	0	100	90	0
Br			100	100	0	100	100	100	0	0	70		40	0	

TABLEAU IV (suite)

		Chenille du tabac troisième stade -ppm			Chenille arpenteuse du chou troisième stade -ppm			Blatte germanique mâle adulte, Appât résiduelle -ppm			
X_1	X_2	1000	100	10	1000	100	10	1000	100	1000	100
C1	C1	100	80	0	100	100	20	100	0	0	0
Br	Br	100	60	60	100	100	60	100	100	80	0

TABLEAU IV (suite)

Composé	Chenille du tabac premier stade -ppm-	Chenille légionnaire méridionale troisième stade -ppm-			7* jours	Larves de la bruche du haricot du Mexique -ppm-			Anthophage du cotonnier, adulte -ppm-		
		X ₁	X ₂	1000	100	10	300	100	10	1000	100
CF ₃	Cl	100	100	0	100	100	100	100	0	0	0
CF ₃ O	CF ₃ O	0			100	100	0	0	0	40	0
CHF ₂ S	CHF ₂ S	100	0		100	100	0	0	90	0	0
\pm -C ₃ H ₇	\pm -C ₃ H ₇	100	0	100	100	0	0	0		60	0
CF ₃	CF ₃	100	100	0	100	100	90	100	50	40	

TABLEAU IV (suite)

Composé		Chenille du tabac troisième stade -ppm-				Chenille arpenteuse du chou troisième stade -ppm-				Blatte germanique même adulte, Appât résiduelle -ppm-			
		X ₁	X ₂	1000	100	10	1000	100	10	1000	100	1000	100
CF ₃	C1	100	100	30	100	100	100	100	80	20	0	0	0
CF ₃ O	CF ₃ O	100	90	0	100	100	100	100	0	90	0	0	0
CHF ₂ S	CHF ₂ S	100	60	0	100	100	100	100	0	0	0	0	0
<u>i-C₃H₇</u>	<u>i-C₃H₇</u>	100	50		100	100	100	100	0	0	0	0	0
CF ₃	CF ₃	100	100	20	100	100	100	100	90	100	70	70	0

* = essai d'activité résiduelle au bout de 7 jours

** = R = agent répulsif

(1) = on donne un intervalle lorsqu'on utilise plus de 10 insectes pour l'essai

TABLEAU IV (suite et fin)

Composé	X_1	X_2	Chenille du tabac premier stade -ppm-	Chenille légionnaire méridionale troisième stade -ppm-	Larves de la bruche du haricot du Mexique -ppm-		Anthrone du cotonnier, adulte -ppm-
					7*	10 jours	
I	I	100	70	100	0	0	60
$F_2CH-CF_2O^{***}$	90	70		100	90	60	0
F_2CHO	0	0	0	100	30	0	0
CF_3	0			100	100	30	80
C1	$n-C_3H_2O$	100	100	0	100	0	0
Br	C_1	100	80	0	100	70	0

* = essai d'activité résiduelle au bout de 7 jours

** = R = agent répulsif

*** = substituant $FCH-CF_2O$ en X_1 et X_2

TABLEAU IV (suite et fin)

Composé	X ₂	Chenille du tabac troisième stade -ppm-			Chenille arpenteuse du chou troisième stade -ppm-			Blatte germanique mâle adulte, Appât			Activité résiduelle -ppm-
		1000	100	10	1000	100	10	1000	100	1000	
I	I	100	100	0	100	90	0	30	0	0	0
F ₂ CH-CF ₂ ***		100	0	0	100	90	100	0	0	0	0
F ₂ CHO F ₂ CHO		OR	**OR		90R	40R		20	0	0	0
CF ₃ Cl Br	C ₂ H ₅ O	100	40		100	100	20	50	0	100	40
	n-C ₃ H ₂ O	100	80		—						

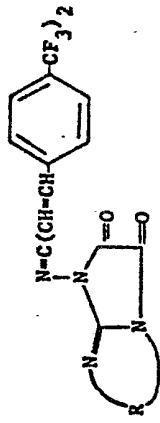
* = essai d'activité résiduelle au bout de 7 jours

** = R = agent répulsif

*** = substituant FCH-CF₂O en X₁ et X₂

TABLEAU V

Evaluation de l'activité insecticide des composés de l'invention répondant à la formule :



(1) Les comptages de mortalité (pourcentages) sont donnés pour les concentrations indiquées en ppm (parties par million de parties)

R	Chenille du tabac premier stade -ppm-			Chenille légionnaire méridionale troisième stade -ppm-			Larves de la bruche du haricot du Mexique -ppm-			Anthrone du cotonnier, adulte -ppm-		
	300	100	10	1000	100	10	7* jours	300	100	10	1000	100
-CH ₂ -CH ₂	65-75	0		100	100	20	0	0	0	0	0	
-CH ₂ -CH-CH ₃	100	100	0	100	100	0	0	0	0	90	0	

TABLEAU V

R	Chenille du tabac troisième stade -ppm-			Chenille arpen-teuse du chou troisième stade -ppm-			Blatte germanique mâle adulte Appât -ppm-		
	1000	100	10	1000	100	10	1000	100	100
-CH ₂ -CH ₂ -	100	60		100	100	0	30	0	0
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	100	80	0	100	100	0	100	0	100

TABLEAU V (suite)

R	Chenille du tabac premier stade -ppm-			Chenille légionnaire mériodionale troisième stade -ppm-			Larves de la bruche du haricot du Mexique -ppm-			Anthomone du cotonnier, adulte -ppm-				
	300	100	10	1000	100	10	100	50	40	100	90 R	0	1000	100
$-(\text{CH}_2)_3^-$	100	100	0	100	100	100	100	50	40	** 100 R	90	0	70	
$-(\text{CH}_2)_4^-$	100	75-85	0	100	100	30	-	0	50 30				-	
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	100	100	0	100	100	60	0	0	0			0		
$-\text{CH}_2-\text{C}\Delta^+-\text{CH}_2^-$	100	100	100	25-35 85-95	100	100	100	20	50 20	100	100	0	80	70
$-\text{CH}_2-\text{C}\Delta^+-\text{CH}_2^-$	100	100	0	100	100	100	100	0	100			0		

* = essai d'activité au bout de 7 jours ** = R = agent répulsif + = dans ce composé, les groupes CF_3 ont été remplacés par des groupes CF_3O (1) = on donne un intervalle lorsqu'on utilise plus de 10 insectes pour l'essai.

TABLEAU V (suite)

R	Chenille du tabac troisième stade -ppm-			Chenille arpen-teuse du chou troisième stade -ppm-			Blatte germanique mâle adulte, Appât -ppm-		
	1000	100	10	1000	100	10	1000	100	100
$-(CH_2)_3-$	100	80	0	100	100	0	100	0	0
$-CH_2)_4-$	100	90	0	100	100	0	20	0	0
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	100	90	0	100	100	30	100	40	0
$-CH_2-C-CH_2$	100	100	20	100	100	100	90	0	40
$-CH_2-C-CH_2$ $\Delta +$	100	100	40	100	100	30	20	0	0

* = essai d'activité au bout de 7 jours ** = R = agent répulsif + = dans ce composé, les groupes CF₃ ont été remplacés par des groupes CF₃O (1) = on donne un intervalle lorsqu'on utilise plus de 10 insectes pour l'essai

TABLEAU V (suite et fin)

Composé R	Chenille du tabac premier stade			Chenille légion- naire méridionale troisième stade			Larves de la bruche du haricot du Mexique			Anthonome du cotonnier, adulte					
	-ppm-	300	100	10	-ppm-	1000	100	10	-ppm-	7*	100	10	-ppm-	1000	100
$-\text{CH}_2-\overset{\Delta}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ ++	100	40	0	100	100	80			50	0	0	0	80	0	0
$-\text{CH}_2-\overset{\Delta}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ +++	0	0	0	100	90	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	90	60	0	100	100	0		0					---		
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$															

++ - dans ce composé les groupes CF_3 ont été remplacés par Br

+++ - dans ce composé les groupes CF_3 ont été remplacés par des groupes F_2CHO

TABLEAU V (suite et fin)

Composé R	Chenille du tabac troisième stade -ppm-			Chenille arpen- teuse du chou troisième stade -ppm-			Blatte germanique mâle adulte, Appât -ppm-			Activité résiduelle -ppm-		
	1000	100	10	1000	100	10	1000	100	10	1000	100	100
-CH ₂ -C(=O)-CH ₂ - Δ ₊₊	100	80	0	100	100	80	30	0	0	0	0	0
-CH ₂ -C(=O)-CH ₂ - Δ ₊₊₊	30	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0
-CH ₂ -CH- 	90			100	80		0					
-CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅										10		

++ - dans ce composé, les groupes CF₃ ont été remplacés par Br.

+++ - dans ce composé les groupes CF₃ ont été remplacés par des groupes F₂CHO

TABLEAU VI

Evaluation de l'activité insecticide des composés de l'invention représentés par la formule :



(1) Les comptages de mortalité (pourcentages) sont donnés pour les concentrations indiquées en ppm (parties par million de parties)

R	Chenille du tabac premier stade			Chenille légionnaire méridionale troisième stade			Larves de la bruche du haricot du Mexique			Antionome du cotonnier adulte			
	300	100	10	1000	100	10	7*	jours	300	100	10	1000	100
CF ₃	100	100	0	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0
CF ₃ O	100	100	0	100	100	100	100	0	30	0	50	0	0
Br	100	100	65-75	100	100	100	0	0	0	0	100	0	0
CHF ₂ O	0			100	80	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	100	85-95	0	100	100	60			0	0	90	0	0

* = essai à l'activité au bout de 7 jours ** = R = agent répulsif (1) = on donne un intervalle lorsqu'on utilise plus de 10 insectes pour l'essai et que le taux de mortalité est inférieur à 100

TABLEAU VI -suite)

R	Chenille du tabac troisième stade -ppm-			Chenille arpen-teuse du chou troisième stade -ppm-			Blatte germanique mâle adulte Appât -ppm-			Activité résiduelle -ppm-		
	1000	100	10	1000	100	10	1000	100	10	1000	100	100
CF ₃	100	100	90	100	100	100	100	90	100	100	0	0
CF ₃ 0	100	90	0	100	100	0	100	90	100	100	0	0
Br	100	100	0	100	100	40	100	40	100	20	0	0
CHF ₂ 0	100	100	0	100	** 30R	0	100	40	100	40	0	0
C1	100	100	0	100	100	70						

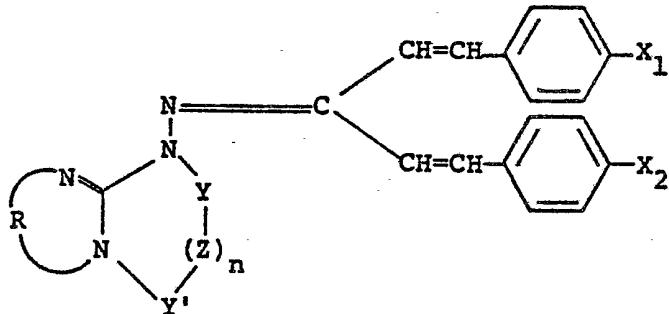
* = essai d'activité au bout de 7 jours **=R = agent répulsif (1) on donne un intervalle lorsqu'on utilise plus de 10 insectes pour l'essai et que le taux de mortalité est inférieur à 100

REVENDICATIONS

1) Composé de formule

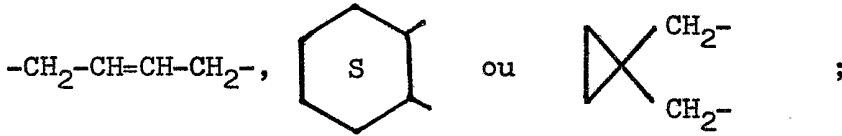
5

10

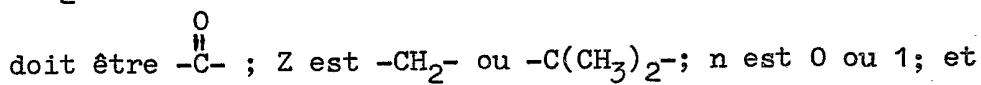
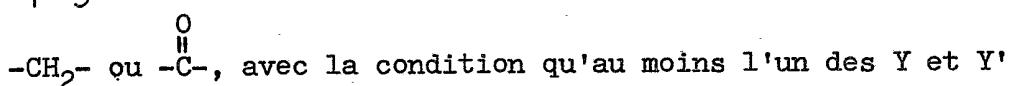


20

15 dans laquelle R est une chaîne alcoylène en C_2-C_4 qui peut être éventuellement substituée par un à quatre groupes alkyle en C_1-C_3 ou par un groupe phényle, un groupe



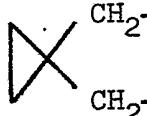
25 X_1 et X_2 représentent chacun un halogène, CF_3 , CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alkyle en C_1-C_2 , un groupe alcoxy en C_1-C_3 , un groupe alkylthio en C_1-C_3 , un groupe alkylsulfinyle en C_1-C_3 ou un groupe alkylsulfonyle en C_1-C_3 ; Y et Y' représentent chacun un groupe



lorsque n est 1, Y et Y' doivent être $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$; et avec les

conditions supplémentaires que, lorsque R est ,

alors Y et Y' peuvent aussi être tous deux de l'hydrogène,

et lorsque R est  et que Y et Y' sont tous

deux de l'hydrogène, alors X_1 et X_2 doivent être chacun choisis parmi un halogène, CF_3 , CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alcoxy en C_1-C_3 ou un groupe alkyle en C_2-C_3 .

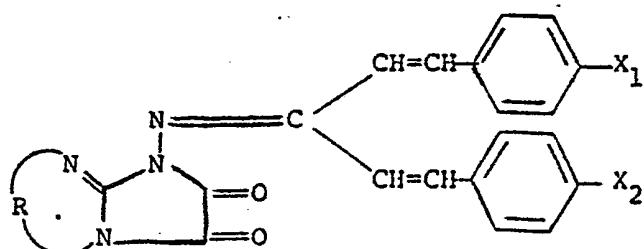
- 2 - Composé selon la revendication 1, caractérisé
en ce que n est 0, et Y et Y' sont tous deux $-C^0-$.
3 - Composé selon la revendication 1, qui est la
1,5,6,7-tétrahydro-6,6-diméthyl-1- { { p-(trifluoromé-
thy1)- /p-(trifluorométhyl)styryl } cinnamylidène } amino } -
imidazo/1,2-a/pyrimidine-2,3-dione.

4 - Composé selon la revendication 1, qui est la
1,5,6,7-tétrahydro-6,6-diméthyl-1- { /p-chloro- α -(p-chlo-
rostyryl)cinnamylidène } amino } -imidazo/1,2,-a/pyrimidine-
2,3-dione.

5 - Composé selon la revendication 1, qui est la
1,5,6,7-tétrahydro-6,6-diméthyl-1- { /p-bromo- α -(p-bro-
mostyryl)cinnamylidène } amino } -imidazo/1,2-a/pyrimidine-
2,3-dione.

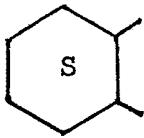
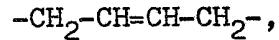
6 - Composé selon la revendication 1, qui est la
1,5-bis(α , α , α -trifluoro-p-tolyl)-1,4-pentadièn-3-one,
5,7-diazaspiro/2,5/oct-5-èn-6-yl-hydrazone.

7 - Procédé de préparation d'un composé de formule :

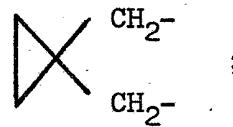


dans laquelle R est une chaîne alcoylène en C₂-C₄ qui peut être éventuellement substituée par un à quatre groupes alkyle en C₁-C₃ ou par un groupe phényle,

5



ou

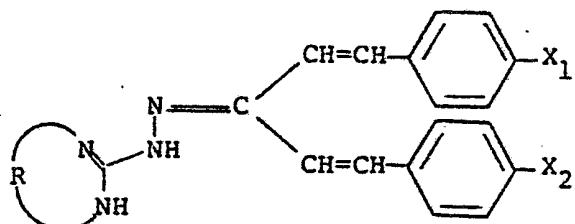


;

10

X₁ et X₂ représentent chacun un halogène, CF₃, CHF₂O, CF₃O, CHF₂CF₂O, CHF₂S, un groupe alkyle en C₁-C₂, un groupe alcoxy en C₁-C₃, un groupe alkylthio en C₁-C₃, un groupe alkylsulfinyle en C₁-C₃ ou un groupe alkylsulfone en C₁-C₃; caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé de formule

15

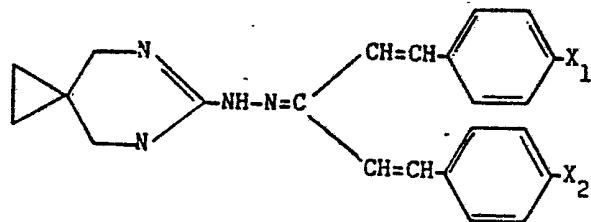


20

25

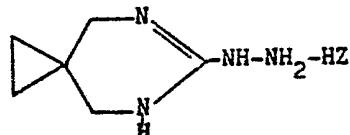
dans laquelle R₁, X₁ et X₂ ont les significations précitées, avec une quantité équimolaire ou un excès d'un ester de diallyle de l'acide oxalique, à des températures élevées, et en présence d'un solvant inerte, pendant une durée suffisante pour que la réaction soit pratiquement complète.

8) Procédé de préparation d'un composé de structure:



dans laquelle X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi un halogène, CF_3 , CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alcoxy en C_1-C_3 et un groupe alkyle en C_2-C_3 , caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un sel d'hydrazine de

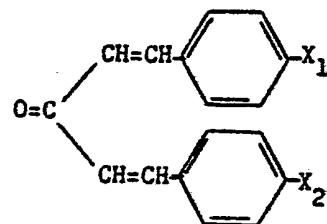
5 structure



10

dans laquelle Z est choisi parmi le brome, le chlore et l'iode, avec une quantité équimolaire d'un composé de structure

15



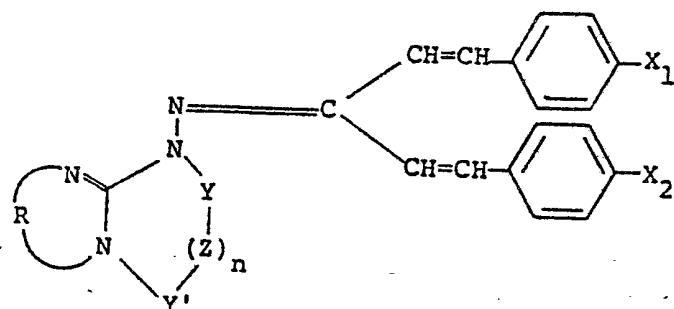
20

dans laquelle X_1 et X_2 ont les significations précitées, en présence d'un alcool en C_1-C_3 , à une température suffisamment élevée pour maintenir cet alcool à l'ébullition pendant une durée suffisante pour que la réaction soit pratiquement complète.

25

9) Composition insecticide, caractérisée en ce qu'elle comprend un support inerte et une quantité efficace, quant à son activité insecticide, d'un composé de formule

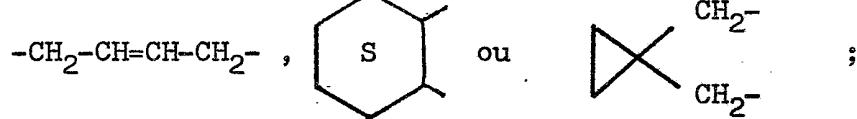
5



10

dans laquelle R est une chaîne alcoylène en C_2-C_4 qui peut être éventuellement substituée par un à quatre groupes alkyle en C_1-C_3 ou par un groupe phényle, un groupe

15



20

X_1 et X_2 représentent chacun un halogène, CF_3 , CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alkyle en C_1-C_2 , un groupe alcoxy en C_1-C_3 , un groupe alkylthio en C_1-C_3 , un groupe alkylsulfinyle en C_1-C_3 ou un groupe alkylsulfonyle en C_1-C_3 ; Y et Y' représentent chacun un groupe

25

$-CH_2-$ ou $\overset{O}{\underset{||}{C}}-$, avec la condition qu'au moins l'un des Y et

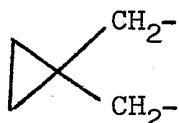
Y' doit être $\overset{O}{\underset{||}{C}}-$; Z est $-CH_2-$ ou $-C(CH_3)_2-$; n est 0 ou 1;

et lorsque n est 1, Y et Y' doivent être $\overset{O}{\underset{||}{C}}-$; et avec les conditions supplémentaires que, lorsque R est

30

alors Y et Y' peuvent aussi être tous deux de l'hydrogène,

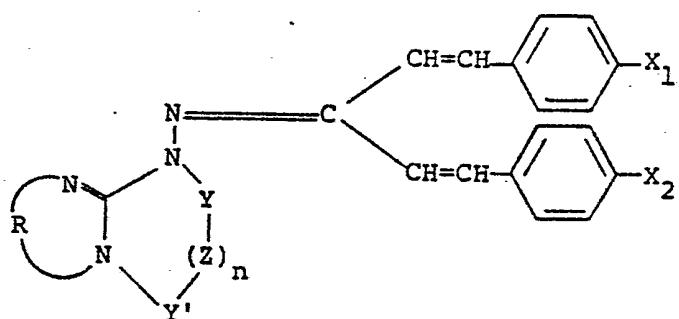
et lorsque R est



deux de l'hydrogène, alors X_1 et X_2 doivent être chacun choisis parmi un halogène, CF_3 , CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alcoxy en C_1-C_3 ou un groupe alkyle en C_2-C_3 .

- 5 10) Procédé de lutte contre les insectes prédateurs, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer à leur habitat, à leurs sources d'alimentation ou à leurs emplacements de reproduction, une quantité efficace, quant à son activité insecticide, d'un composé ayant la structure

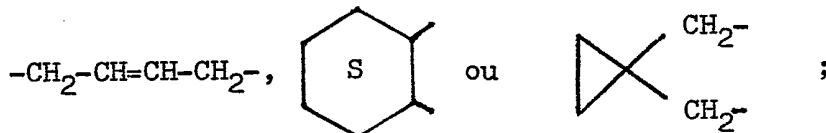
10



20

dans laquelle R est une chaîne alcoylène en C_2-C_4 qui peut être éventuellement substituée par un à quatre groupes alkyle en C_1-C_3 ou par un groupe phényle, un groupe

25



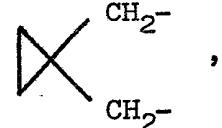
30

X_1 et X_2 représentent chacun un halogène, CF_3 , CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alkyle en C_1-C_2 , un groupe alcoxy en C_1-C_3 , un groupe alkylthio en C_1-C_3 , un groupe alkylsulfinyle en C_1-C_3 ou un groupe alkylsulfonyle en C_1-C_3 ; Y et Y' représentent chacun un groupe

$-CH_2-$ ou $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$, avec la condition qu'au moins l'un des Y et Y' doit être $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$; Z est $-CH_2-$ ou $-C(CH_3)_2-$; n est 0 ou 1;

et lorsque n est 1, Y et Y' doivent être $-C=$; et avec les

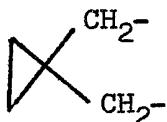
conditions supplémentaires que, lorsque R est



5

alors Y et Y' peuvent aussi être tous deux de l'hydrogène,

et lorsque R est



et que Y et Y' sont tous

10 deux de l'hydrogène, alors X_1 et X_2 doivent être chacun choisis parmi un halogène, CF_3 , CHF_2O , CF_3O , CHF_2CF_2O , CHF_2S , un groupe alcoxy en C_1-C_3 ou un groupe alkyle en C_2-C_3 .