

411380

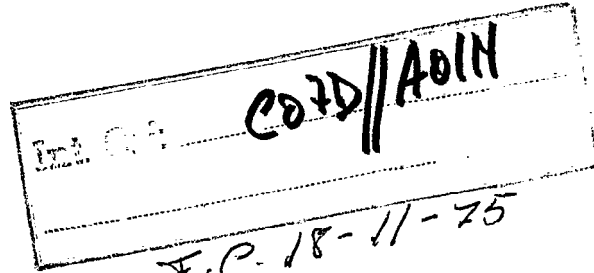
16M



P - 53.318

PHN 6112

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda.

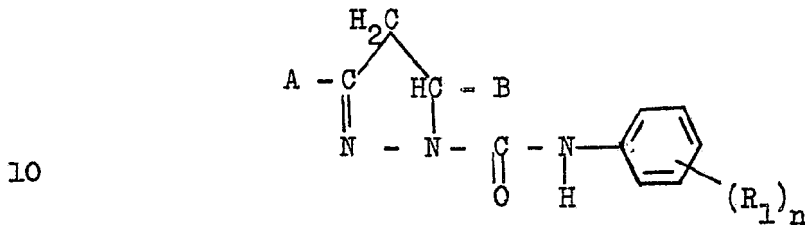
por: "METODO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE
PIRAZOLINA" (Clase Internacional CO7d, A01n)

411380



Se han encontrado nuevos compuestos de pirazolina que tienen una sorprendente actividad biocida con respecto a los artrópodos, tales como los ácaros, pero especialmente contra los insectos.

5 El invento se refiere a compuestos que satisfacen la siguiente fórmula:



en donde los símbolos tienen los significados siguientes:
 A es un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido por 1 ó 2
 15 sustituyentes seleccionados del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono que puede estar sustituido por halógeno, un grupo cicloalcohol, un grupo alcoxí que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoholítico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un
 20 grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo cerrado que puede contener un segundo heteroátomo seleccionado de un grupo que comprende un átomo de azufre, un átomo de
 25 oxígeno y un átomo de nitrógeno,

411380



- ó A es un grupo tienilo o piridilo que puede estar sustituido por un átomo de halógeno ó un grupo alcoholo inferior,
- 5 B es un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido por 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono que puede estar sustituido por halógeno, un grupo cicloalcoholo, un
- 10 grupo tioalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo sulfonilalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo dioxialcoholeno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcoholo, que contienen cada uno de 1 a 4
- 15 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo cerrado que puede contener un segundo heteroátomo, o un grupo furilo, pirrilo, tienilo o piridilo que puede estar sustituido por un átomo de halógeno o un grupo alcoholo inferior,
- 20 R₁ es un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono que puede estar sustituido por halógeno, un grupo cicloalcoholo, un grupo tioalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo sulfonilalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un
- 25



411380

grupo ciano, un grupo nitro o un grupo amino sustituido por 1 o 2 grupos alcohilo, que junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo que puede contener un segundo heteroátomo, y n es 1 ó 2.

5 Debe advertirse que cuando A representa un grupo fenilo que contiene dos sustituyentes no está permitido que éstos ocupen las posiciones 2 y 6 del grupo fenilo. También $(R_1)_n$ no debe ser un sustituyente en las posiciones 2 y 6.

10 La actividad biocida de los nuevos compuestos de acuerdo con el invento se ha demostrado en una investigación de evaluación biológica en la cual han sido ensayadas soluciones de ensayo y suspensiones de ensayo de las sustancias activas, en cuanto a su actividad biocida con respecto a, entre otros *Leptinotarsa decemlineata*, *Pieris brassicae*,
15 *Aedes aegypti*, *Delia brassicae*, *Musca domestica*, *Periplaneta americana*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Heteroptera sp.* y *Aphididae sp.*

20 Las sustancias activas han sido ensayadas en diferentes concentraciones en un margen de 1.000 mg de sustancia activa por litro de líquido de ensayo a 1 mg de sustancia activa por litro de líquido de ensayo. Así, por ejemplo, en el ensayo de actividad con relación a escarabajos, larvas de escarabajos, orugas, cresas y larvas de mosquito, la concentración de partida era de 100 mg de sustancia activa
25 por litro, después de lo cual en proporción a la actividad



411380

encontrada la concentración se redujo sucesivamente a 30, 10, 3 y 1 mg de sustancia activa por litro de líquido de en sayo.

5 Los resultados de la investigación de evaluación
muestran que las sustancias de acuerdo con el invento tie-
nen una excelente actividad biocida con respecto a los ar-
trópodos y especialmente con respecto a los insectos. A es
te respecto debe advertirse que los Artropodos sp. antes
mencionados no son limitativos. Las sustancias de acuerdo
10 con el invento son también activas, por ejemplo, contra
gorgojos (*Sitophilus granarius*) y contra insectos que ata-
can a los productos industriales, tales como el escarabajo
de las alfombras (*Attagenus piceus*) y la polilla de la ro-
pa (*Tineola bisselliella*).

15 De un modo más particular se ha encontrado que es
pecialmente los escarabajos, las larvas de escarabajos, las
orugas, las cresas y las larvas de mosquitos son altamente
sensibles a las sustancias de acuerdo con el invento. Por
ejemplo, las larvas del escarabajo colorado (*Leptinotarsa*
20 *decemlineata*) son eliminadas eficazmente incluso a concen-
traciones de 3 a 30 p.p.m. de sustancia activa.

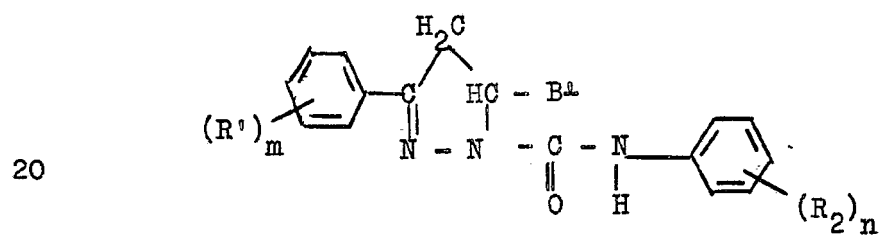
 Sorprendentemente se ha encontrado que las sustan-
cias de acuerdo con el invento tienen un mecanismo de ac-
ción muy específico. Además de una actividad biocida más di
25 recta basada en la toxicidad de las sustancias para los ar

411380

trópodos, se ha observado una influencia en el diagrama de movimientos de los artrópodos tratados. El cambio en el diagrama de movimientos consiste principalmente en la aparición de movimientos no coordinados que por un lado causan la inmovilidad del insecto tratado y también produce un fuerte aumento en la intensidad de los movimientos. El resultado del diagrama de movimientos perturbado es que el insecto no puede mantener su posición en las hojas de las plantas, sino que se cae y por esto no puede ingerir más alimento. La deshidratación es una causa más de su muerte.

Además la investigación de evaluación biológica ha mostrado que especialmente los compuestos que satisfacen las fórmulas siguientes tienen una fuerte actividad biocida:

I Compuestos de la fórmula



en donde
 R¹ es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos



411380

de carbono o un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,

B' es un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido por 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo alcoxí que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R₂ es un átomo de halógeno o un grupo alcoholo, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,

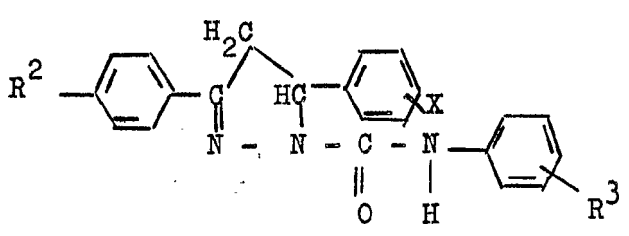
m es 1 ó 2 y

n es 1 ó 2,

con la condición de que (R'₁)_m y (R'₂)_n no son disustituciones en las posiciones 2 y 6.

II Compuestos de la fórmula

15



20

en donde

R² es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alcoholo, alcoxí o tionilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholo o un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcoholo, en

25



16

411380

donde los grupos alcoholilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo cerrado que puede contener un segundo heteroátomo,

5 R^3 es un sustituyente en posición para seleccionado del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y puede estar sustituido por halógeno, un grupo cicloalcoholilo, un grupo tioalcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, 10 un grupo sulfonilalcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano y un grupo amino sustituido por 1 o 2 grupos alcoholilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y además junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo cerrado que puede 15 contener un segundo heteroátomo, o

R^3 es un sustituyente 3,4-dicloro, y

X es un sustituyente en la posición para que se selecciona del grupo que comprende un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoholilo que contiene de 1 20 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholilo, un grupo alcoxi, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo amino sustituido por 1 o 2 grupos alcoholilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo 25 cerrado que puede contener un segundo heteroátomo, o

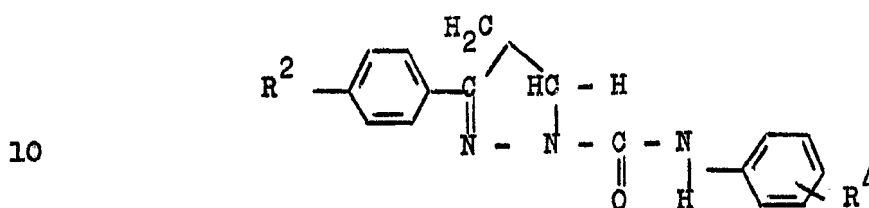


411380

R⁴ es un disustituyente en las posiciones 2,4 ó 3,4, siendo el sustituyente seleccionado del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo alcohol inferior y un grupo dioxialcoholeno, o

5 R⁴ es un grupo 2,4,6-trihalógeno.

III Compuestos de la fórmula



en donde

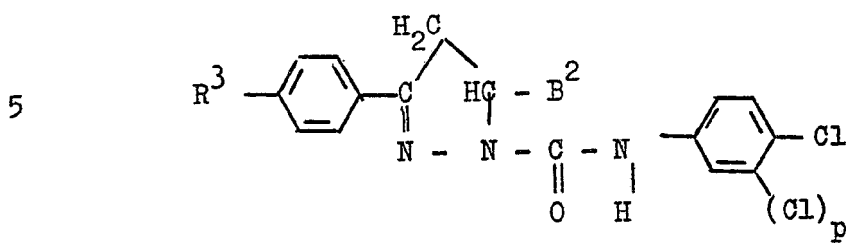
R² tiene el significado antes mencionado y

15 R³ es un grupo 3,4-dicloro o un sustituyente en la posición para seleccionado del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y puede estar sustituido por halógeno, un grupo cicloalcohol, un grupo tioalcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo sulfonilalcohol que con
20 tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano, un grupo nitro y un grupo amino sustituido por 1 o 2 grupos alcohol que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar
25 un anillo cerrado que puede contener un segundo hetero-



411380

átomo,
IV Compuestos de la fórmula



en donde
10 R³ es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano o un grupo metoxi,
B² representa un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo, un grupo 4-cloro-fenilo, un grupo 4-metoxi-fenilo o un grupo 2,4-dicloro-fenilo,
15 y
p es 0 ó 1.

Ejemplos de sustancias altamente activas de acuerdo con el invento que incluso a una concentración de 3 a 10 p.p.m. originan la mortalidad completa de *Leptinotarsa decemlineata* o *Pieris brassicae* se enumeran a continuación. El nombre de cada sustancia es seguido por su punto de fusión.

1. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 224°C.
- 25 2. 1-(4-sulfonilmetilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-



411380

- 5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 170°C.
3. 1-(4-sulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 150°C.
4. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
5 -(4-isopropoxifenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 166°C.
5. 1-(4-t.butilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 199°C.
6. 1-(4-n.propilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 149°C.
- 10 7. 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 181°C.
8. 1-(trifluorometilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-
-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 206°C.
9. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
15 -(fluorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 176°C.
10. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-etilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 235°C.
11. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-t.butilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 222°C.
- 20 12. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(2-metil-4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión:
184°C.
13. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-dimetilaminofe-
nil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión:
25 236°C.



411380

14. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 166°C.
15. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-fenil-5-(4-metoxife-
nil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 164°C.
- 5 16. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-5-fe-
nil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 158°C.
17. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(fenil)-5-(2,4-diclo-
rofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 184°C.
18. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-fenil-5-(4-clorofe-
nil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 160°C.
- 10 19. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-fenil-5-(1-meto-
xifenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 170°C.
20. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 174°C.
- 15 21. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-cianofenil)-5-
-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 210°C.
22. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-cianofenil)-
-5-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 140°C.
23. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-4-metoxifenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 197°C.
- 20 24. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-i.propilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 190°C.
25. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-n.propilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 178°C.
- 25 26. 1-(4-sulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-



411380

- 5-(4-t. butilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 191°C.
27. 1-(yodofenilcarbamoil)-3-(clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 228°C.
28. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-yodofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 206°C.
- 5
29. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(5-clorotienil-2)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 166°C.
30. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(fúril-2)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 207°C.
- 10
31. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(3-metilfúril-2)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 190°C.
32. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(5-metiltienil-2)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 154°C.
33. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(piridil-2)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 205°C.
- 15
34. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(5-clorofúril-2)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 195°C.
35. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(3,4-dioximetilenfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 193°C.
- 20
36. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-dimetilaminofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 189°C.
37. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 148°C.
- 25



411380

38. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina. Punto de fusión: 175°C.
39. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina. Punto de fusión: 150°C.
- 5 40. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)- Δ^2 -
-pirazolina. Punto de fusión: 144°C.
41. 1-(4-yodofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina. Punto de fusión: 162°C.
42. 1-(4-n.propilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-
10 - Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 151°C.
43. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-fenil- Δ^2 -pirazo
lina. Punto de fusión: 168°C.
44. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-
- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 187°C.
- 15 45. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-
- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 192°C.
46. 1-(4-bromofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina. Punto de fusión: 181°C.
47. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-isopropoxifenil)-
20 - Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 141°C.
48. 1-(4-etoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina. Punto de fusión: 140°C.
49. 1-(4-etilsulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-
- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 187°C.
- 25 50. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-etilfenil)- Δ^2 -



411380

-pirazolina. Punto de fusión: 116°C.

51. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-isopropilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 131°C.

52. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-yodofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 165°C.

53. 1-(4-cianofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 210°C.

54. 1-(4-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 225°C.

55. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-dimetilaminofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 189°C.

Ejemplos de sustancias de acuerdo con el invento que son ligeramente menos activas que los compuestos precedentes son:

56. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(fenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 182°C.

57. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 188°C.

58. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-fenil-5-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 189°C.

59. 1-(3,4-diclorofenil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 208°C.

60. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-5-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 157°C.

61. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-5-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 188°C.



62. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(3-metoxifenil)-5-
-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 145°C.
63. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(3-clorofenil)-5-
-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 196°C.
- 5 64. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(3-clorofenil)-
-5-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 195°C.
65. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-n. butilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 154°C.
66. 1-(4-fluorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
10 -(4-n. butilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 190°C.
67. 1-(4-metilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-n. butilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 220°C.
68. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(3-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 207°C.
- 15 69. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-tiometilfenil)-
-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 188°C.
70. 1-(4. butilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 138°C.
71. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
20 -(2,4,6-triclorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión:
191°C.
72. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-t. butifenil)-5-
-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 203°C.
73. 1-(4-tiometilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-
25 -5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 191°C.



411380

- 74. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-i.propoxifenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 116°C.
- 75. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-n.butilfenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 78°C.
- 5 76. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(bromofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 219°C.
- 77. 1-(4-n.butilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-n.butilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 135°C.
- 78. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-etilfenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 206°C.
- 10 79. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-ciclohexilfenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 175°C.
- 80. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-t.butilfenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 204°C.
- 15 81. 1-(2-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 225°C.
- 82. 1-(3-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 192°C.
- 83. 1-(2,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 192°C.
- 20 84. 1-(4-dimetilaminofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 178°C.
- 85. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-morfolinofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 160°C.
- 25



411380

86. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-piperidinofenil)-
-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 163°C.
87. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-pirazolidinofe-
nil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión:
5 208°C.
88. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(5-clorotienil-2)-5-
-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 196°C.
89. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(pirril-2)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 230°C.
- 10 90. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(piridil-3)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 205°C.
91. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(piridil-3)-5-(4-
-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 105°C.
92. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
15 -(piridil-2)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 243°C.
93. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(piridil-4)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 239°C.
94. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(3,4-dimetiloxife-
nil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión:
20 163°C.
95. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-
-(1-metilpirril-2)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 207°C.
96. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-
- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 170°C.
- 25 97. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)- Δ^2 -



411380

- pirazolina. Punto de fusión: 132°C.
98. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 162°C.
- 5 99. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(3-metoxifenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 129°C.
100. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(3-metoxifenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 136°C.
101. 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(3-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 180°C.
- 10 102. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(3-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 161°C.
103. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 139°C.
104. 1-(4-metilfenilcarbamoil)-3-(4-metilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 159°C.
- 15 105. 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-n.butilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 147°C.
106. 1-(4-metilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 181°C.
- 20 107. 1-(4-sufonilmetilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 225°C.
108. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4.propilfenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 153°C.
- 25 109. 1-(4-n.butilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 134°C.



411380

- 110. 1-(4-sulfonietilfenilcarbamoil)-3-(4-etilfenil)-
- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 172°C.
- 111. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-tiometilfenil)-
- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 154°C.
- 5 112. 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-t.butilfenil)-
- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión: 150°C.
- 113. 1-fenilcarbamoil-3-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de
fusión: 160°C.
- 114. 1-(4-fluorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)- Δ^2 -
10 -pirazolina. Punto de fusión: 173°C.
- 115. 1-(4-fluorofenilcarbamoil)-3-fenil- Δ^2 -pirazolina.
Punto de fusión: 137°C.
- 116. 1-(4-t.butilfenilcarbamoil)-3-fenil- Δ^2 -pirazoli
na. Punto de fusión: 146°C.
- 15 117. 1-(4-n.propilfenilcarbamoil)-3-fenil- Δ^2 -pirazo
lina. Punto de fusión: 120°C.

Los primeros 15 compuestos de la lista anterior
de 117 sustancias tienen una actividad tal que incluso a
una dosis de 3 p.p.m. se obtiene una mortalidad completa o
20 sustancialmente completa de larvas de escarabajo colorado
y/o del gusano de la col. Se encuentra un nivel igualmente
elevado de actividad para los compuestos identificados con
los números 37 a 42. Además se ha encontrado que las sus-
tancias que tienen un átomo de hidrógeno en la posición 5
25 del anillo de pirazolina, tales como las sustancias identi



411380

ficadas con los números 37 a 55, aunque pueden no mostrar una actividad muy elevada en ensayos de invernaderos, muestran inesperadamente excelentes resultados en el campo. Los compuestos interesantes de este grupo son las sustancias an
5 tes mencionadas de los números 37 a 42 y los compuestos 47 a 51.

Debido a su actividad insecticida las sustancias de acuerdo con el invento pueden emplearse en agricultura y horticultura para reprimir los insectos y ácaros parásitos para las plantas, tales como orugas, larvas de mosquito, cucarachas, cigarras, larvas de escarabajos, en particular del escarabajo colorado, el ácaro del tizón del naranjo y para eliminar gorgojos, tales como el *Sitophilus granarius*, e insectos que atacan a los productos industriales
10 tales, como por ejemplo, la madera y los materiales textiles. Ejemplos de insectos que atacan a los productos indus
15 triales son la polilla, el escarabajo de las alfombras, el escarabajo capricornio y los horadores de madera.

Para usos prácticos los compuestos de acuerdo con el invento se transforman en preparaciones. En estas prepa
20 raciones la sustancia activa se mezcla con un material vehí
culo sólido o se disuelve o se dispersa en un material vehí
culo líquido, según sea el caso, en unión con coadyuvantes, tales como tensioactivos y estabilizadores.

25 Ejemplos de preparados de acuerdo con el invento



16

411380

son soluciones acuosas y dispersiones, soluciones en aceite y dispersiones en aceite, pastas, polvos, polvos humectables, aceites miscibles, gránulos, emulsiones invertidas, preparaciones en aerosol y velas fumigantes.

5 Los polvos humectables, las pastas y los aceites miscibles son preparaciones concentradas que se diluyen con agua antes o durante la utilización.

10 Las emulsiones invertidas se emplean principalmente para aplicaciones desde el aire, en donde se tratan grandes zonas con una cantidad de preparación relativamente pequeña. La emulsión invertida puede prepararse en el aparato de pulverización poco antes, o incluso durante la operación de pulverización emulsificando agua en una solución de aceite o en una dispersión en aceite de la sustancia activa. A
15 continuación se describen más completamente algunos ejemplos de preparaciones.

20 Las preparaciones granulares se producen, por ejemplo, disolviendo la sustancia activa en un disolvente y utilizando la solución resultante, según sea el caso, en presencia de un aglomerante para impregnar un material vehícu-
lo granular, tal como gránulos porosos (por ejemplo piedra pómez y arcilla attapulgita), gránulos minerales no porosos (arena o marga molida) o gránulos orgánicos (por ejemplo, granos secos de café molidos y tallos de tabaco picados).

25 Alternativamente puede obtenerse una preparación



411380

granular por compresión de la sustancia activa junto con minerales en polvo en presencia de lubricantes y aglomerantes y desintegrar y tamizar el comprimido hasta el tamaño de grano deseado.

5 Los polvos finos se obtienen por mezcla íntima de la sustancia activa con un material vehículo sólido e inerte en una concentración de 1% a 50% en peso. Ejemplos de materiales vehículos sólidos adecuados son talco, caolín, arcilla plástica, tierra de diatomeas, dolomita, yeso, creta, bentonita, attapulgita y SiO₂ coloidal ó mezclas de éstos y sustancias similares. Alternativamente pueden emplearse materiales vehículos orgánicos tales, como por ejemplo, cortezas de nuez molidas.

15 Los polvos humectables se producen por mezcla de 10 a 80 partes en peso de un vehículo inerte y sólido tal, como por ejemplo, los materiales vehículos antes mencionados con 10 a 80 partes en peso de la sustancia activa, de 1 a 5 partes en peso de un agente dispersante tal, como por ejemplo, los ligninsulfonatos o los alcohilnaftalensulfonatos conocidos para este fin, y preferiblemente también desde 0,5 a 5 partes en peso de un agente humectante, tal como sulfatos de alcoholes grasos, alcohilarilsulfonatos o productos de condensación de ácidos grasos.

25 Para producir aceites miscibles el compuesto activo se disuelve o se divide finamente en un disolvente ade



411380

cuado que preferiblemente es escasamente miscible con el
agua, añadiéndose un emulsificador a la solución resultan-
te. Ejemplos de disolventes adecuados son xileno, tolueno,
destilados de petróleo muy aromáticos, por ejemplo nafta
5 disolvente, aceite alquitranoso destilado o mezclas de es-
tos líquidos. Ejemplos de emulsificadores adecuados son éte-
res de alcoholfenoxipoliglicol, ésteres de polioxietilensor-
bitán de ácidos grasos o ésteres de polioxietilensorbita de
ácidos grasos. La concentración del compuesto activo en es-
10 tos aceites miscibles no está restringida dentro de límites
estrechos y puede variar entre 2% y 50% en peso. Una compo-
sición primaria líquida altamente adecuada diferente de un
aceite miscible es una solución de la sustancia activa en
un líquido que sea fácilmente miscible con el agua, por
15 ejemplo, acetona, a cuya solución se añade un dispersante
y, según sea el caso, un agente humectante. Cuando tal com-
posición primaria se diluye con agua brevemente antes o
durante la operación de pulverización se obtiene una disper-
sión acuosa de la sustancia activa.

20 Se obtiene una preparación en aerosol de acuerdo
con el invento, de la manera usual incorporando la sustan-
cia activa o una solución de la misma en un disolvente ade-
cuado en un líquido volátil adecuado para uso como agente
propulsor tal, como por ejemplo, una mezcla de derivados
25 clorados y fluorados de metano y etano.

411380

Las velas fumigantes o los polvos fumigantes, es decir, las preparaciones que cuando se quemán son capaces de emitir un humo pesticida, se obtienen incorporando la sustancia activa en una mezcla combustible que puede, por ejemplo, comprender un azúcar o una madera, preferiblemente en forma molida, y como combustible una sustancia que mantenga la combustión tal, como por ejemplo, nitrato amónico o clorato de potasio, y además una sustancia para retardar la combustión, por ejemplo caolín, bentonita y/o ácido silícico coloidal.

Además de los ingredientes antes mencionados las preparaciones de acuerdo con el invento pueden también con tener otras sustancias comunmente empleadas en preparaciones de esta clase.

Por ejemplo, un lubricante, tal como estearato de calcio o estearato de magnesio, puede añadirse al polvo humectable o a una mezcla para granular. Además, por ejemplo, pueden añadirse "adhesivos" tales como derivados de polivinilalcoholcelulosa u otros materiales coloidales, tales como caseína, para mejorar la adherencia del pesticida sobre la superficie que ha de protegerse.

Las preparaciones de acuerdo con el invento pueden contener también compuestos pesticidas conocidos. Esto amplía el espectro de actividad de la preparación y puede dar lugar a sinergismo.



16

411380

Los siguientes compuestos insecticidas, fungicidas y acaricidas son adecuados para uso en tal preparación combinada.

Los insecticidas tales como:

- 5 1) Hidrocarburos clorados, por ejemplo el 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano y hexacloroepoxioctahidro-dimetano naftaleno;
- 2) Carbamatos, por ejemplo carbamato de N-metil-1-naftilo;
- 3) Dinitrofenoles, por ejemplo 2-metil-4,6-dinitrofenol y
10 2-(2-butyl)-4,6-dinitrofenil-3,3-dimetilacrilato;
- 4) Compuestos orgánicos de fósforo, tales como fosfato de dimetil-2-metoxi-carbonil-1-metilvinilo; O,O-dietil-O-p-nitrofenilfosforotioato; N-monometilamida del ácido O,O-dimetilditiofosforilacético;

15 Los acaricidas tales como:

- 5) Difenilsulfuros, por ejemplo p-clorobencil-sulfuro o p-clorofenil-sulfuro y 2,4,4'-5-tetracloridifenilsulfuro;
- 6) Difenilsulfonatos, por ejemplo, p-clorofenilbencenosulfonato;
- 20 7) Metilcarbinoles, por ejemplo 4,4-dicloro-a-tricloro-metilbenzhdrol;
- 8) Compuestos de quinoxalina, tales como ditiocarbonato de metilquinoxalina;

Fungicidas tales como:

- 25 9) Compuestos orgánicos de mercurio, por ejemplo acetato de



fenilmercurio y metilmercuriocianoguanida;

10) Compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo hidróxido de trifenilestaño y acetato de trifenilestaño;

11) Alcohilenbisditiocarbamatos, por ejemplo, etilenbistio-
5 carbamato de zinc y etilenbistiocarbamato de manganeso; y
además

12) 2,4-dinitro-6-(2-octil-fenilcrotonato),
1-bis(dimetilamino)fosforil-3-fenil-5-amino-1,2,4-triazol,
6-metilquinoxalina-2,3-ditiocarbonato,

10 1,4-ditioantraquinon-2,3-dicarbonitrilo,

N-triclorometiltioftalimida,

N-triclorometiltiotetrahidroftalimida,

N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-tetrahidroftalimida,

15 N-diclorofluorometiltio-N-fenil-N¹-dimetilsulfonildiamida
y tetracloroisofaltonitrilo.

La dosis de la preparación de acuerdo con el in-
v^{en}to que es deseable para uso práctico dependerá evidente-
mente de diversos factores, tales como campo de aplicación,
sustancia activa elegida, forma de la preparación y natura-
20 leza e intensidad de la infección.

En general para uso en agricultura proporcionará
buenos resultados una dosis correspondiente a 0,5 a 5 kg
de sustancia activa por hectárea.

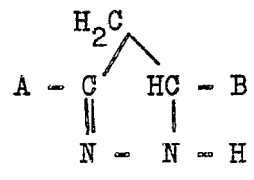
25 Los compuestos de acuerdo con el invento son sus-
tancias nuevas que pueden prepararse por métodos conocidos

16 MAR 1973

411380

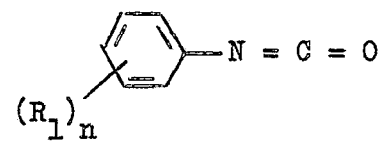
para la preparación de sustancias similares o por métodos analógicos. Por ejemplo, los compuestos de acuerdo con el invento pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

5



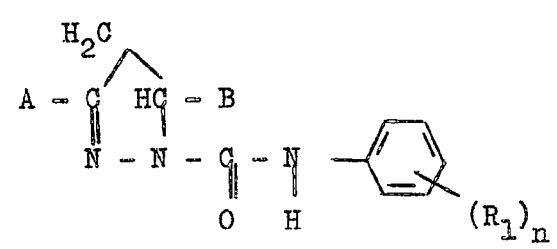
10 en donde A y B tienen los significados anteriormente mencionados, con un compuesto de la fórmula

15



en donde R_1 y n tienen los significados anteriormente mencionados, formándose un compuesto de la fórmula

20



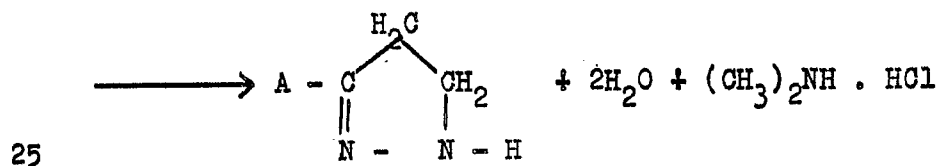
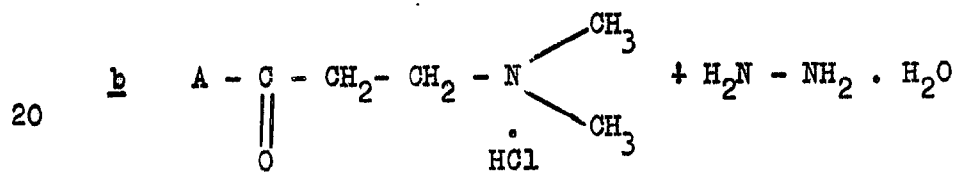
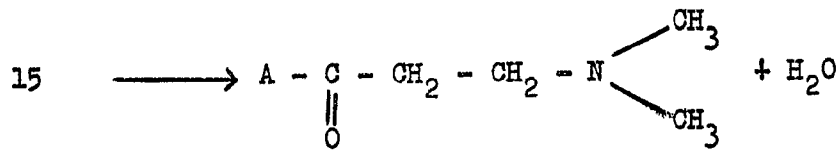
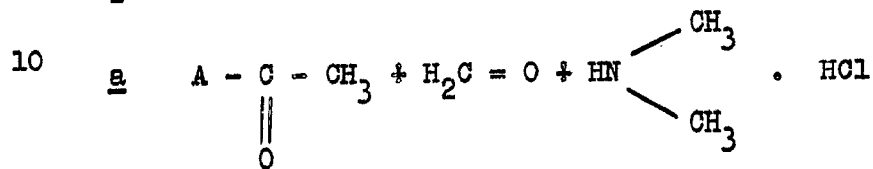
25

411380

La reacción transcurre en presencia de un disolvente, tal como un éter, por ejemplo éter dietílico. Si se desea, puede añadirse un catalizador, tal como una base orgánica, por ejemplo trietilamina.

5 Los materiales de partida para el procedimiento antes mencionado pueden obtenerse de dos maneras. Pueden prepararse empleando las siguientes reacciones:

I

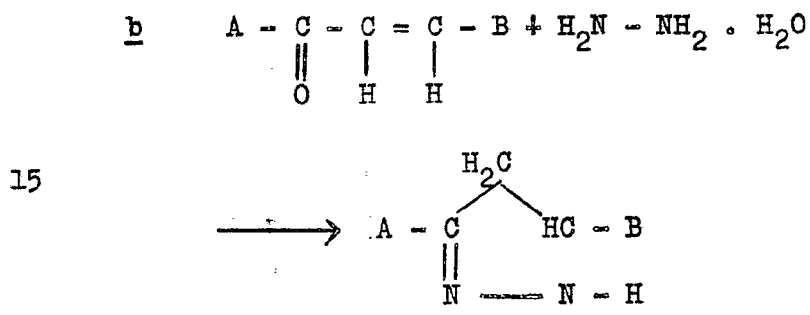
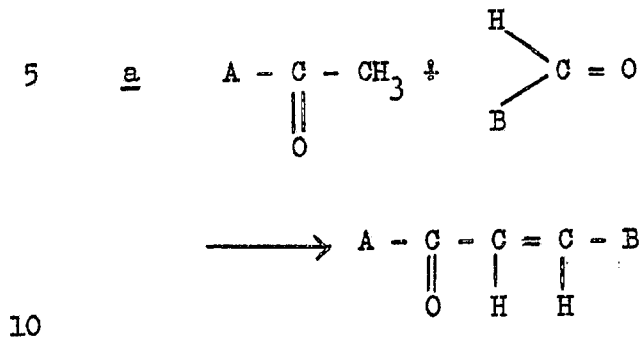


16 MAR 1973

411380

El segundo método de producir los materiales de partida comprende las siguientes reacciones:

II



20 Los símbolos empleados en las ecuaciones de las reacciones anteriores tienen los significados antes mencionados.

25 La reacción denominada Ia se realiza en presencia de un disolvente, tal como un alcohol, por ejemplo etanol. La temperatura de reacción es igual a la del punto de ebu-



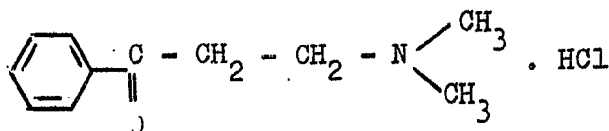
411380

llición del disolvente empleado. La reacción Ib también se efectúa en un disolvente, tal como etanol, a una temperatura elevada. La reacción IIa se lleva a cabo en presencia de un disolvente, tal como metanol, a temperatura ambiente. Las condiciones de reacción se hacen alcalinas mediante la adición de una base, tal como sosa caústica. La reacción IIb también se lleva a cabo en presencia de un disolvente tal como etanol. La temperatura de reacción es igual a la del punto de ebullición del disolvente empleado.

10 El invento será descrito más completamente con referencia a los Ejemplos siguientes:

1) Producción de 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-fenil- Δ^2 -pirazolina.

15 a Producción de clorhidrato de beta-dimetilamino-propiofenona de la fórmula



20

En un matraz de fondo redondo de 1 litro fueron colocados 120 g de acetofenona, 105 g de clorhidrato de dimetilamina y 39,6 g de paraformaldehído, junto con 2 ml de ácido clorhídrico concentrado en 160 ml de etanol. Después de que la solución resultante hubo hervido durante dos horas se fil-

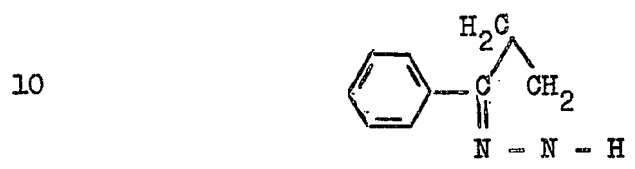
25

16 MAR 1953

411380

tró y se diluyó con 800 ml de acetona. La solución se dejó
reposar durante 16 horas a 0°C, después de lo cual se sepa
raron los cristales formados, se lavaron con 50 ml de aceto
na y se secaron. El rendimiento fue de 145 g de clorhidrato
5 de beta-dimetilaminopropiofenona que tiene un punto de fu-
sión de 155°C.

b Producción de 3-fenil- Δ^2 -pirazolina de la fórmula



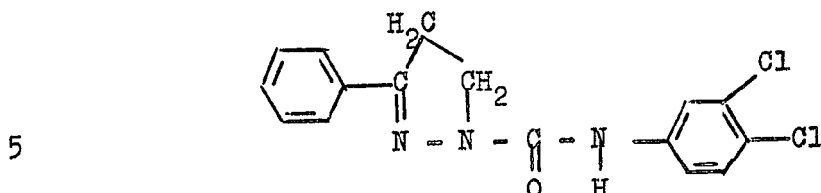
145 g de clorhidrato de beta-dimetilaminopropiofenona se
añadieron a una temperatura de 50°C a una mezcla de 105 ml
15 de hidrato de hidrazina al 100%, 69 ml de una solución al
40% de sosa caústica y 150 ml de metanol. La mezcla resul-
tante fue hervida durante 1 hora y, después de reposar du-
rante una noche, se diluyó con 350 ml de agua. La mezcla
se extrajo tres veces con éter, después de lo cual la capa
20 etérea se lavó tres veces con agua. Los extractos se seca-
ron sobre sulfato de sodio y luego se destilaron bajo atmós-
fera de nitrógeno. Rendimiento 51,5 g de 3-fenil- Δ^2 -pira-
zolina que tiene un punto de ebullición de 99° - 100°C/0,5
mm.

25 c Producción de 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-



1861

411380

-fenil- Δ^2 -pirazolina de la fórmula

En 100 ml de éter se disolvieron 16,0 g de 3-fenil- Δ^2 -
 -pirazolina. Una solución de 20,4 g de 3,4-diclorofenil-
 10 -isocianato en 200 ml de éter se añadió gota a gota luego
 con agitación a fondo y enfriamiento. Después de que se
 hubo completado la adición la mezcla de reacción se agitó
 durante otros 30 minutos. El precipitado formado se sepa
 ró, se lavó con éter y se secó. Después de recristaliza-
 15 ción en acetonitrilo se obtuvieron 22 g de 1-(3,4-dicloro
 fenilcarbamoil)-3-fenil- Δ^2 -pirazolina que tiene un punto
 de fusión de 168-169°C.

De una manera completamente análoga a la ante-
 riormente descrita se prepararon cada uno de los compues-
 20 tos 37-55 y 98-120 de la lista anterior.

2) Producción de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-
 -clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina

a Producción de 4,4'-diclorochalcona de la fórmula



16 MAR 1972

411380

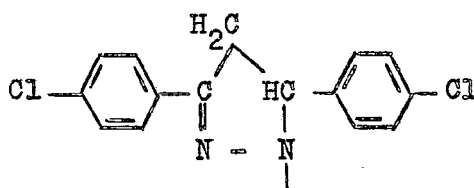


5

En 200 ml de metanol se disolvieron 30,9 g de 4-cloroaceto
fenona y 28,1 g de 4-clorobenzaldehido. Se añadieron gota
a gota con agitación y enfriamiento a 20°C 30 ml de solu-
ción de sosa caústica 2N. Después de que la mezcla de reac-
10 ción hubo sido agitada a 20°C durante 2 horas, se añadieron
20 ml de agua y se separó el precipitado resultante. El pre-
cipitado se lavó con agua, luego se secó y se lavó de nue-
vo, esta vez con éter de petróleo (40-60°C). El rendimien-
to fue de 52,0 g de 4,4'-diclorochalcona que tenía un pun-
15 to de fusión de 151-153°C.

b Producción de 3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)-
-Δ²-pirazolina de la fórmula

20



En 50 ml de etanol se disolvieron e hirvieron durante una
25 hora 13,8 g de 4,4'-diclorochalcona y 5 ml de hidrato de

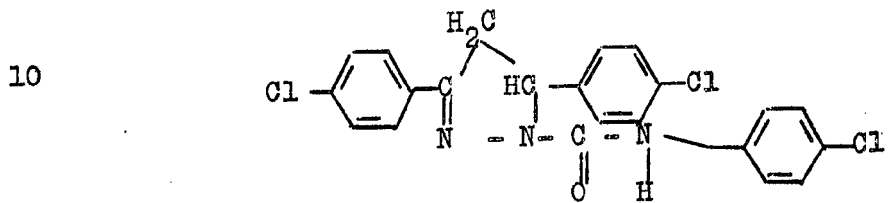


16 MAR 1973

411380

hidrazina al 100%. Luego se separó el alcohol por destilación. El residuo se enfrió y se trató con agua. El precipitado resultante se separó decantando, se lavó con agua, se recogió en 200 ml de éter y luego se secó sobre sulfato de sodio bajo nitrógeno.

c Producción de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina de la fórmula



Una solución etérea de 7,6 g de 4-clorofenilisocianato se añadió gota a gota con agitación al precipitado obtenido mediante el procedimiento descrito en b). Como catalizador se añadieron 5 gotas de trietilamina. El precipitado blanco obtenido se secó. El rendimiento fue de 18,4 g de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina que tiene un punto de fusión de 222-224°C.

De un modo análogo al descrito anteriormente se prepararon cada una de las sustancias de acuerdo con el invento representadas con los números 1 a 36 y 56 a 97 de la lista anterior.

25 3) Se prepararon polvos humectables que contenían

411380



las sustancias activas de acuerdo con el invento mezclando 25 partes en peso de la sustancia activa con 3 partes en peso de ligninsulfonato de calcio, 2 partes en peso de dibutilnafnatelensulfonato y 70 partes en peso de caolín.

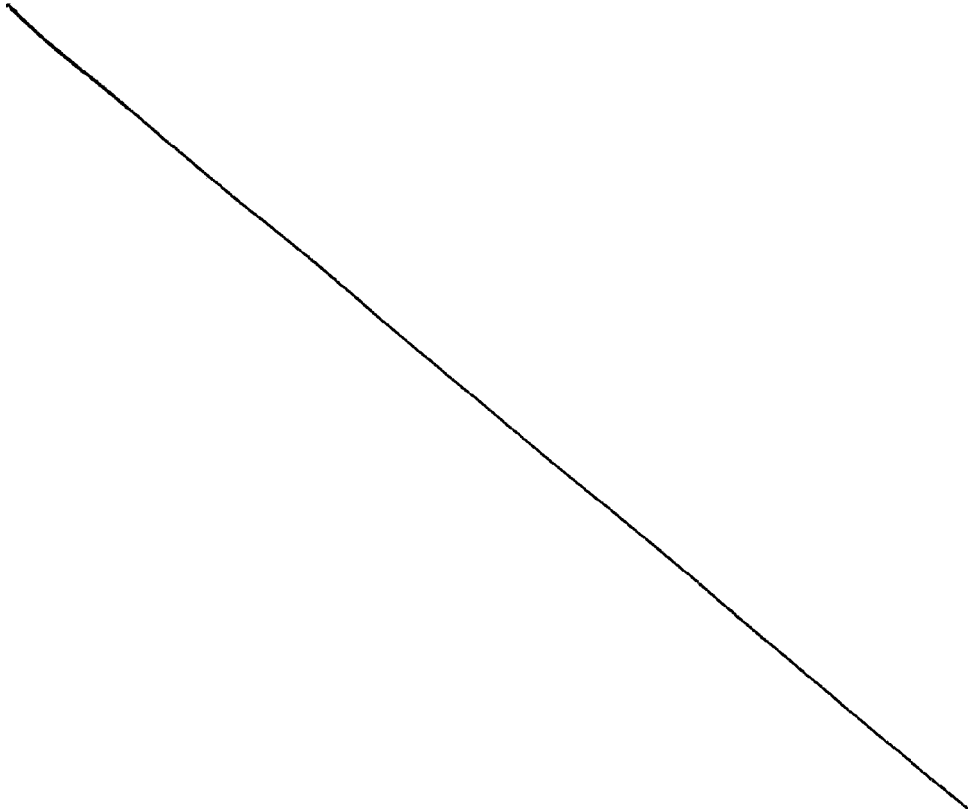
- 5 4) Se prepararon concentrados líquidos de las sustancias activas de acuerdo con el invento disolviendo 10 partes en peso de la sustancia activa en dimetilformamida, que puede contener algo de ciclohexanona, después de lo cual se añadieron a la solución 6 a 7 partes en peso de un
- 10 emulsificador, tal como una mezcla de éter de nonilfenol-poliglicol y un alcoholbenceno-sulfonato de metal alcali-notérreo.
- 5) Las sustancias activas de acuerdo con el invento se dispersaron en agua en concentraciones de 100, 30, 10,
- 15 3 y 1 mg de la sustancia activa por litro de dispersión acuosa. Tallos cortados procedentes de plantas de patata fueron pulverizados hasta escurrir con una dispersión acuosa de la sustancia activa a investigar y se colocaron en matraces llenos con agua del grifo. Después de que se hubieron secado los tallos, cilindros hechos de Perspex fueron deslizados sobre ellos. Luego cada tallo fue infectado
- 20 con 5 larvas de *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo colorado). Los cilindros fueron cubiertos con gasa y almacenados a una temperatura de 24°C y una humedad relativa de
- 25 60% a 70%. Después de cinco días se determinó el tanto por



411380

ciento de mortalidad de las larvas. Cada ensayo se efectuó por triplicado. Los resultados de los ensayos se muestran en la tabla siguiente. Los significados de los símbolos em pleados en la Tabla son:

- 5 + = de 90% a 100% de mortalidad.
+ = de 50% a 90% de mortalidad.
- = menos de 50% de mortalidad.





16

411380

411380

TABLA

Actividad biocida con tra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Compuesto	Actividad biocida				
	concentración expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)				
	100	30	10	3	1
1	+	+	+	+	-
2	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	-
4	+	+	+	+	+
5	+	+	+	+	+
6	+	+	+	+	+
7	+	+	+	+	-
8	+	+	+	+	+
9	+	+	+	+	-
10	+	+	+	+	+
11	+	+	-	+	-
12	+	+	+	+	-
13	+	+	+	+	-
14	+	+	+	+	-
15	+	+	+	+	-
16	+	+	+	-	-

411380

TABLA

Actividad biocida contra larvas de

Compuesto	Actividad biocida		
	número de acuerdo con la lista antes mencionado	concentración expresada en mg de sus	
		100	30
1	+	+	+
2	+	+	+
3	+	+	+
4	+	+	+
5	+	+	+
6	+	+	+
7	+	+	+
8	+	+	+
9	+	+	+
10	+	+	+
11	+	±	-
12	+	+	+
13	+	+	+
14	+	+	+
15	+	+	+
16	+	+	+



411380

TABLA

Actividad biocida contra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Actividad biocida				
Concentración expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)				
	30	10	3	1
	+	+	+	-
	+	+	+	+
	+	+	+	-
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	-
	+	+	+	+
	+	+	+	-
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	-	-	-
	+	+	+	-
	+	+	+	-
	+	+	+	-
	+	+	+	-
	+	+	-	-



16

411380

411380

TABLEA (cont.)

Actividad biocida contra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Compuesto	Actividad biocida				
	concentración expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)				
	100	30	10	3	1
17	+	+	+	+	-
18	+	+	+	-	-
19	+	+	+	-	-
20	+	+	+	+	-
21	+	+	+	-	-
22	+	+	+	-	-
23	+	+	+	+	-
24	+	+	+	+	-
25	+	+	+	+	-
27	+	+	+	+	-
28	+	+	+	-	-
29	+	+	+	+	-
30	+	+	+	-	-
31	+	+	+	+	-
32	+	+	+	-	-
33	+	+	+	-	-

411380

TABLA (cont.)

Actividad biocida contra larvas de

Compuesto	Actividad biocida		
	concentración expresada en mg de sus		
	100	30	10
número de acuerdo con la lista antes mencionado			
17	+	+	+
18	+	+	+
19	+	+	+
20	+	±	±
21	+	+	+
22	+	+	+
23	+	+	+
24	+	+	+
25	+	+	+
27	+	+	+
28	+	+	+
29	+	+	+
30	+	+	+
31	+	+	+
32	+	+	+
33	+	+	+



411380

TABLA (cont.)

Actividad biocida contra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Actividad biocida				
Concentración expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)				
100	30	10	3	1
.	+	+	±	
.	+	+	-	
.	+	+	-	
.	±	±	±	-
.	+	+	-	
.	+	+	-	
.	+	+	±	-
.	+	+	±	-
.	+	+	±	-
.	+	+	±	-
.	+	+	-	
.	+	+	+	-
.	+	+	-	
.	+	+	+	-
.	+	+	-	
.	+	+	-	



411380

411380

TABLA (cont.)

Actividad biocida contra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Compuesto	Actividad biocida				
	concentración expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)				
	100	30	10	3	1
34	+	+	+	+	
35	+	+	+	+	
36	+	+	+	+	
37	+	+	+	+	
38	+	+	+	+	
39	+	+	+	+	
40	+	+	+	+	
41	+	+	+	+	
42	+	+	+	+	
43	+	+	+	+	
44	+	+	+	+	
45	+	+	+	+	
46	+	+	+	+	
47	+	+	+	+	
48	+	+	+	+	
49	+	+	+	+	

411380

TABLA (cont.)

Actividad biocida contra larvas de

Compuesto	Actividad bio			
	número de acuerdo con la lista antes mencionado	concentración expresada en mg de sus		
		100	30	10
34	+	+	+	
35	+	+	+	
36	+	+	+	
37	+	+	+	
38	+	+	+	
39	+	+	+	
40	+	+	+	
41	+	+	+	
42	+	+	+	
43	+	+	+	
44	+	+	+	
45	+	+	+	
46	+	+	+	
47	+	+	+	
48	+	+	+	
49	+	+	+	



16

411388

411389

TABLA (cont.)

Actividad biocida contra larvas de Lepinotarsa decemlineata

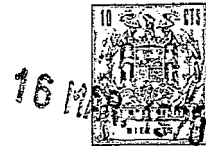
Compuesto	Actividad biocida				
	concentración expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)				
	100	30	10	3	1
50	+	+	+	-	
51	+	+	+	-	
52	+	+	+	-	
53	+	+	+		
54	+	+	+		
55	+	+	+		
56	+	+	-		
57	+	+	+	-	
58	+	+	+	-	
59	+	+	-		
60	+	+	+		
61	+	+	+		
62	+	-			
63	+	+	-		
64	+	-			
65	+	+	-		

411388

TABLA (cont.)

Actividad biocida contra larvas d

Compuesto	Actividad bi			
	número de acuerdo con la lista antes mencionado	concentración expresada en mg de su		
		100	30	10
50	+	+	±	
51	+	+	+	
52	+	+	+	
53	+	+	+	
54	+	+	+	
55	+	+	+	
56	+	±	-	
57	+	±	±	
58	+	±	±	
59	+	+	-	
60	+	+	±	
61	+	+	±	
62	+	-	-	
63	+	+	-	
64	+	-	-	
65	+	+	-	



414380

TABLA (cont.)

biocida contra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Actividad biocida			
En expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)			
30	10	3	1
+	+	-	
+	+	-	
+	+	-	
+	+		
+	+		
+	+		
+	-		
+	+	-	
+	+	-	
+	+		
+	+		
-			
+	-		
-			
+	-		



16

411380

411380

TABLA (cont.)

Actividad biocida con tra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Compuesto	Actividad biocida			
	concentración expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)			
	100	30	10	1
66	+	+	+	-
67	+	+	+	-
68	+	+	-	-
69	+	+	-	-
70	+	+	+	-
71	+	+	+	-
72	+	+	-	-
73	+	-	-	-
74	+	+	+	-
75	+	+	-	-
76	+	+	-	-
78	+	+	+	-
79	+	-	-	-
80	+	+	-	-
85	+	+	-	-
86	+	+	+	-

411380

TABLA (cont.)

Actividad biocida con tra larvas d

Compuesto	Actividad biocida		
	número de acuerdo con la lista antes mencionado	concentración expresada en mg de sus	
		100	30
66	+	+	±
67	+	+	±
68	+	±	-
69	+	+	-
70	±	±	±
71	+	±	±
72	±	±	-
73	+	-	
74	+	±	±
75	+	+	-
76	+	±	-
78	+	+	±
79	±	-	
80	+	+	-
85	±		
86	+	+	±



411380

TABLA (cont.)

biocida contra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Actividad biocida			
En expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)			
30	10	3	1
+	+		
+	+	+	-
+	-		
+	-		
+	+	-	
+	+	-	
+	-		
-	+	-	
+	-		
+	-	-	
+	+		
-	-		
+	-		
+	+		



16

4.1.0.0.0

411330

TABLA (cont.)

Actividad biocida contra larvas de Leptinotarsa decemlineata

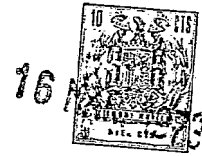
Compuesto	Actividad biocida				
	concentración expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)				
	100	30	10	3	1
87	+	+	+		
88	+	+	-		
89	+	+	+	-	
90	+	+	+	-	
91	+	-			
92	+	+	-		
93	+	+	-		
94	+	+			
95	+	+	+		
96	+	+	+	-	
97	+	+	+	-	
98	+	+	+	-	
99	+	+	+	-	
100	+	-			
101	+	-			
102	+	+	-		

411300

TABLA (cont.)

Actividad biocida contra larvas de

Compuesto	Actividad biocida			
	número de acuerdo con la lista antes mencionado	concentración expresada en mg de sus		
		100	30	10
87	+	+	±	
88	+	+	-	
89	+	+	±	
90	+	+	±	
91	+	-		
92	+	+	-	
93	+	+	-	
94	±			
95	+	+	±	
96	+	+	±	
97	+	+	±	
98	+	+	±	
99	+	+	-	
100	+	-		
101	+	-		
102	+	+	-	



41300

TABLA (cont.)

biocida contra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Actividad biocida			
n expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)			
30	10	3	1
+	+		
+	-		
+	+	-	
+	+	-	
-			
+	-		
+	-		
+	+		
+	+	-	
+	+	-	
+	+	-	
+	+	-	
+	-		
-			
-			
+	-		



16

41138

41138

TABLA (cont.)

Actividad biocida con tra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Compuesto	Actividad biocida		
	en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)		
	100	30	1
número de acuerdo con la lista antes mencionado			
103	+	+	+
104	+	+	-
105	+	-	-
106	+	+	-
107	+	+	-
108	+	+	-
109	+	+	-
110	+	+	-
111	+	+	-
112	+	+	-
113	+	+	+
114	+	+	+
115	+	+	+
116	+	+	+
117	+	+	+

411380

TABLA (cont.)

Actividad biocida con tra larvas

Compuesto		Actividad biocida	
número de acuerdo con la lista antes mencionado	concentración expresada		en mg de sustancia
	100	30	10
103	+	+	±
104	+	+	-
105	±	-	
106	+	+	±
107	+	+	±
108	+	+	-
109	+	+	-
110	+	+	-
111	+	+	-
112	+	+	-
113	+	±	
114	+	+	±
115	+	+	±
116	+	+	+
117	+	+	+



41138

TABLA (cont.)

Actividad biocida con tra larvas de Leptinotarsa decemlineata

Actividad biocida			
expresada en mg de sustancia activa por litro (p.p.m.)			
30	10	3	1
+	+	-	
+	-		
-			
+	+	-	
+	+	-	
+	-		
+	-		
+	-		
+	-		
+	-		
+	+		
+	+		
+	+		
+	+		

10 JUN 1975

411380

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 9 de Febrero de 1.972, bajo el Nº 72 016 74, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

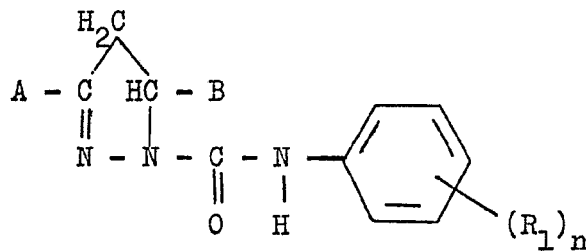
10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Método para preparar compuestos de pirazolina de la fórmula general

20



25

mg



10 JUN 1975

411380'

5 en donde A es un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido por 1 ó 2 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en 1 átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y posiblemente sustituido por halógeno, un grupo cicloalcoholo, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoholitio que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcoholo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo cerrado que puede contener un segundo heteroátomo, seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno, o A es un grupo tienilo o piridilo que puede estar sustituido por un átomo de halógeno o por un grupo alcoholo inferior; B es un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido por 1 ó 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y posiblemente sustituido por halógeno, un grupo cicloalcoholo, un grupo tioalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo sulfonilalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo dioxialcoholeno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo amino sustituido

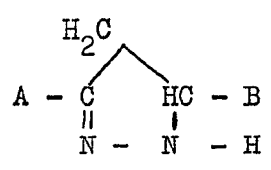
ME

10 JUN. 1975

411380

por 1 ó 2 grupos alcoholo que contienen cada uno de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo cerrado que puede contener un segundo heteroátomo, o B es un grupo furilo, pirrilo, tienilo o piridilo que puede estar sustituido por un átomo de halógeno o un grupo alcoholo inferior; R_1 es un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y posiblemente sustituido por halógeno, un grupo cicloalcoholo, un grupo tioalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo sulfonilalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano, un grupo nitro o un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcoholo que junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo que puede contener un segundo heteroátomo; n es 1 ó 2, con la condición de que cuando A representa un grupo fenilo que contiene dos sustituyentes estos sustituyentes no ocupan las posiciones 2 y 6 del grupo fenilo, y que $(R_1)_n$ no debe ser una sustitución en las posiciones 2-6, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula

25



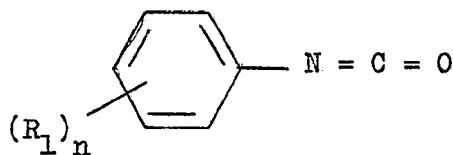
mlc

411380

10 JUN 1973

en donde A y B tienen los significados anteriormente indicados, con un compuesto de la fórmula

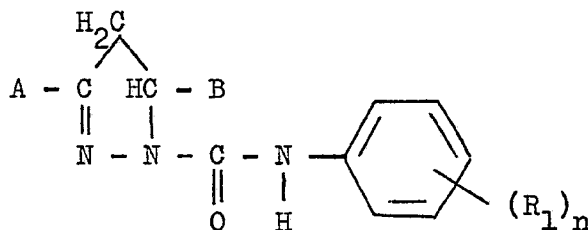
5



10

en donde R_1 y n tienen los significados anteriormente indicados, con lo cual se forma un compuesto de la fórmula

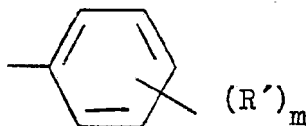
15



20

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque A es

25



Handwritten signature or initials.

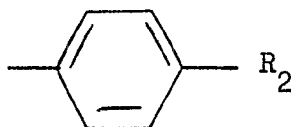
10 JUN 1975

411380

y R' es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; B es un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido por 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; R₁ es un átomo de halógeno o un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; m es 1 ó 2 y n es 1 ó 2, con la condición de que (R')_m y (R₁)_n no son disustituciones en las posiciones 2 y 6.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque A es

15



20 en donde R₂ es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alcoholilo, alcoxi o tioalcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholilo o un grupo amino sustituido por 1 á 2 grupos alcoholilo, conteniendo dicho grupo alcoholilo de 1 a 4
25 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del

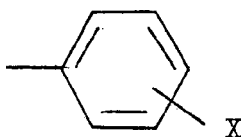
mlc

411380



grupo amino puede formar un anillo cerrado que puede con
tener un segundo heteroátomo; B es

5



10

15

20

25

en donde X es un sustituyente que ocupa la posición para
y se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hi-
drógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoholo que con-
tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholo,
un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono
y un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcoholo que
contienen de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el áto-
mo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo
cerrado que puede contener un segundo heteroátomo, ó X es
un disustituyente en las posiciones 2,4 ó 3,4, siendo los
sustituyentes seleccionados de entre un átomo de halóge-
no, un grupo alcoholo inferior y un grupo dioxialcoholo,
o X es un grupo 2,4,6-trihalógeno; $(R_1)_n$ es un sustitu-
yente que ocupa la posición para y se selecciona del gru-
po que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcoholo
que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y puede estar
sustituido por halógeno, un grupo cicloalcoholo, un gru-
po tioalcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,

m/e

411380



un grupo sulfonilalcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano, un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcohilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo cerrado que puede contener un segundo heteroátomo, o $(R_1)_n$ es un sustituyente 3,4-dicloro; y n es 1.

4ª.- Método según las reivindicaciones 1ª y 3ª, caracterizado porque R_2 es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alcohilo, alcoxi o tioalcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalcohilo o un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcohilo, conteniendo dicho grupo alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino puede formar un anillo cerrado que puede contener un segundo heteroátomo; B es un átomo de hidrógeno; $(R_1)_n$ es un grupo 3,4-dicloro o un sustituyente que ocupa la posición para y se selecciona del grupo que consiste en un átomo de halógeno, un grupo alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y posiblemente sustituido por halógeno, un grupo cicloalcohilo, un grupo tioalcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo sulfonilalcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano, un grupo nitro y un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcohilo que contie

mle

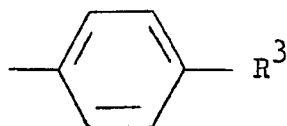
411380

10 JUN 1975



nen de 1 a 4 átomos de carbono, y junto con el átomo de nitrógeno del grupo amino pueden formar un anillo cerrado que puede contener un segundo heteroátomo; y n es 1.

5 5ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque A es



15 en donde R^3 es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano o un grupo metoxi; B representa un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo, un grupo 4-clorofenilo, un grupo 4-metoxifenilo o un grupo 2,4-diclorofenilo; $(R_1)_n$ es Cl en posición 4 y $(Cl)_p$ en posición 5; y p es 0 ó 1.

20 6ª.- Método para preparar compuestos de pirazolina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

25

ME

411380



La presente Memoria consta de cincuenta y tres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 10 JUN. 1975

P.A. Alberto de Elizaburu
Por Poder.

JGM/.
8.6.75