

439 292

P.- 60.832

PHN 7636 Spain

HK/MC

25 ABO. 1975

Int. CL ² : <u>C07D//A01M</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por veinte años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

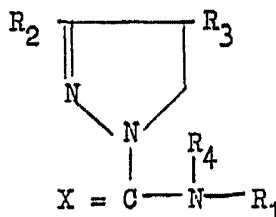
establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS
DE PIRAZOLINA"

Por la publicación de la solicitud de patente alemana DOS 2.304.584, se sabe que los compuestos de pirazolina que tienen un sustituyente en las posiciones 1,3 ó 1,3,5 del anillo de la pirazolina ejercen una actividad biocida con respecto a los artrópodos, por ejemplo, ácaros e insectos.

Se ha encontrado ahora que nuevos compuestos de pirazolina que corresponden a la fórmula dada a continuación y que, como puede verse en la fórmula, tienen un sustituyente en las posiciones 1,3 y 4 del anillo de la pirazolina, ejercen una actividad insecticida muy intensa.

Los compuestos de acuerdo con la presente invención se pueden representar por la fórmula



en la que R₁ es un grupo alcoholilo, un grupo cicloalcoholilo, un grupo fenilalcoholilo del cual el núcleo fenilo puede estar sustituido con halógeno, alcoholilo o nitro,

un anillo heterocíclico que comprende 1 ó 2 átomos de nitrógeno y puede estar sustituido con halógeno, alcohilo o nitro, un grupo fenilo, un grupo fenilo que en las posiciones 2, 3 ó 4 tiene 1 ó 2 sustituyentes seleccionados del grupo constituido por un átomo de halógeno, un grupo alcohilo posiblemente sustituido con halógeno, un grupo cicloalcohilo, un grupo alcohiltio, un grupo alcoxi, un grupo dialcohilamino, un grupo alcohilsulfonilo, un grupo acilo, un grupo acilamino, un grupo ciano, un grupo nitro y un grupo fenilo que puede estar sustituido con halógeno; R_2 y R_3 son iguales o diferentes y tienen los significados de un grupo alcohilo, un grupo cicloalcohilo, un grupo piridilo o tienilo que puede estar sustituido con halógeno, alcohilo o nitro, un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido con 1 ó 2 sustituyentes seleccionados de entre el grupo constituido por un átomo de halógeno, un grupo alcohilo posiblemente sustituido con halógeno, un grupo cicloalcohilo, un grupo alcohiltio, un grupo alcoxi, un grupo mono- ó dialcohilamino, un grupo nitro, un grupo fenilo posiblemente sustituido con halógeno, y un grupo ciano; R_4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

Si está presente un grupo alcohilo, un grupo

fenilalcoholo, un grupo alcoholítico, un grupo alcoxi, un grupo alcoholamino, un grupo dialcoholamino, o un grupo alcoholisulfonilo en los sustituyentes R_1 , R_2 ó R_3 , entonces el radical alcoholo presente en tales grupos comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Un grupo cicloalcoholo comprende de 3 a 6 átomos de carbono.

Si está presente un grupo acilo o un grupo acilamino en R_1 , entonces la parte acilo de un tal grupo se deriva preferiblemente de un ácido monocarbónico alifático, por ejemplo, ácido acético o ácido propiónico.

Cuando R_1 representa un anillo heterocíclico que contiene 1 ó 2 átomos de nitrógeno, entonces éste es preferiblemente un anillo de piridina o un anillo de pirimidina.

A partir del examen de la evaluación biológica que constituye la base de la presente invención, se ha encontrado que los compuestos exhiben una actividad larvicida y son capaces ya en pequeñas dosis de reprimir, por ejemplo, el desarrollo de las larvas de escarabajos y las larvas de mosquitos, así como de las orugas. Además de ello, los compuestos exhiben una actividad satisfactoria contra los insectos en su estado adulto.

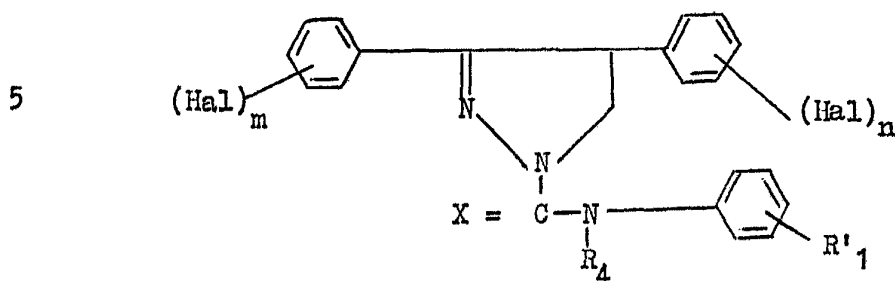
Sorprendentemente, se ha encontrado que la ac

tividad insecticida de los compuestos de acuerdo con la invención, tanto cuantitativamente, esto es en nivel de actividad, como cualitativamente, esto es en su espectro de actividad, difiere muy acusadamente de la de las pirazolinas sustituidas en las posiciones 1,3 y 1,3,5 conocidas. Más en particular, se ha encontrado que el nivel de actividad media del grupo de compuestos de acuerdo con la invención es mucho mayor que el del grupo de pirazolinas conocidas. Adicionalmente, se ha encontrado que en la comparación de la actividad de una sustancia de acuerdo con la invención relativa a una clase de insecto con la actividad correspondiente del compuesto isómero de la serie de las pirazolinas sustituidas en las posiciones 1,3,5 conocidas, la sustancia de acuerdo con la invención exhibe por regla general un nivel de actividad muy superior y también un espectro de actividad más amplio. Por ejemplo, se ha establecido que en algunos casos la actividad insecticida de una sustancia de acuerdo con la invención, en comparación con la del compuesto isómero conocido, exhibe una intensificación de más de 700 veces. En general, la actividad insecticida de las sustancias de la invención es aproximadamente de 9 a 730 veces mayor que la de las pirazolinas isómeras conocidas. El espectro de actividad más amplio de las sustancias de acuerdo con la in-

vención se ha establecido, en particular, en experimentos en los que los compuestos se ensayan en lo referente a su actividad con respecto a larvas de escarabajo de la patata, de la mariposa de la col y del mosquito de la fiebre amarilla. Se ha encontrado que en muchos casos las sustancias de la invención exhiben también una actividad satisfactoria contra el mosquito de la fiebre amarilla, además de una actividad excelente, tanto contra el escarabajo de la patata como contra las orugas. En los compuestos isómeros conocidos de la serie de las pirazolinas sustituidas en las posiciones 1, 3 y 5 y de los compuestos sustituidos en las posiciones 1 y 3, con frecuencia se encuentra una actividad menos intensa contra las orugas (larvas de la mariposa de la col) junto con una actividad satisfactoria contra las larvas del escarabajo de la patata y en muchos casos ausencia de actividad o una actividad insignificante contra las larvas del mosquito de la fiebre amarilla. Adicionalmente, se ha encontrado que algunos de los compuestos de acuerdo con la invención exhiben actividad contra *Iucilia* s.p.p., un parásito propio del campo de la veterinaria. Por esta razón, los compuestos en cuestión se pueden emplear también en composiciones que pueden emplearse en veterinaria.

Se ha encontrado una actividad insecticida in

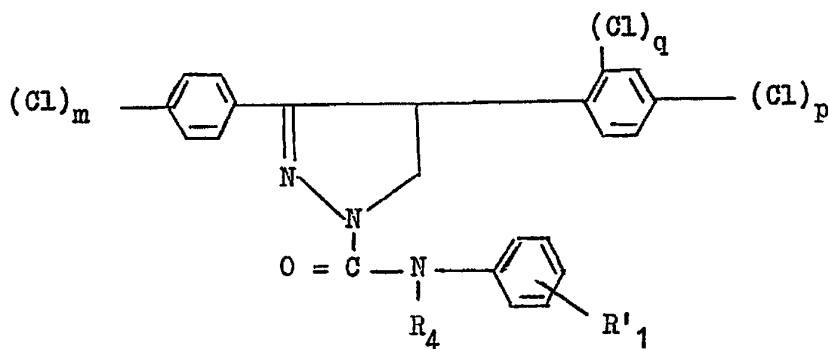
tensa en particular en compuestos de acuerdo con la inven
ción que corresponden a la fórmula



10 en la que Hal es un átomo de halógeno, R'₁ es un átomo de hidrógeno o un sustituyente presente en la posición 3 ó 4 del anillo de fenilo que se elige del grupo cons-
 tituido por un átomo de halógeno, un grupo alcoholo que
 tiene de 1 a 4 átomos de carbono que pueden estar susti-
 15 tuidos con halógeno, un grupo alcoholitio que tiene de
 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1
 a 4 átomos de carbono, un grupo ciano y un grupo nitro,
 o en la que R'₁ es un grupo 3,4-dicloro,
 X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, R₄ tiene
 20 los significados arriba indicados,
 m = 0 ó 1, y
 n = 0, 1 ó 2.

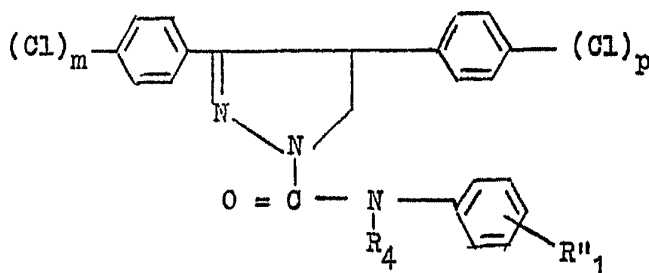
De este grupo de sustancias activas, los com-
 puestos más activos pueden representarse por la fórmula

25



10 en la que R'_1 y R_4 tienen los significados arriba descritos, $m = 0$ ó 1 , $p = 0$ ó 1 , y $q = 0$ ó 1 .

15 Este último grupo de sustancias de acuerdo con la invención, incluye compuestos que, en una concentración de aproximadamente 0,3 a 1 parte por millón, causan ya un 90 a 100% de mortalidad en las larvas del escarabajo de la patata. Tales compuestos se pueden representar por la fórmula



25 Como sustancias de la máxima actividad de acuerdo con la invención que, en una concentración de 0,3 a 1

- parte por millón, exhiben una actividad óptima con respecto a las larvas del escarabajo de la patata, en una concentración de 0,3 a 30 partes por millón exhiben una actividad máxima con respecto a las orugas, y en una concentración de 0,03 a 0,3 partes por millón exhiben una actividad máxima contra las larvas del mosquito de la fiebre amarilla, se pueden mencionar:
- 5 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 177°C.
- 10 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 162°C.
- 1-(4-bromofenilcarbamoil)-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 170°C.
- 15 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 163°C.
- 1-(4-yodofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 189°C.
- 1-(4-fluorofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 140°C.
- 20 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-fenil-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión, 137°C.
- 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-fenil-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 170°C.
- 25 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 158°C.

- 1-(3-nitrofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 165°C.
- 1- Δ^2 -N-(4-clorofenil)-N-metil-7-carbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 142°C.
- 5 1- Δ^2 -N-(4-clorofenil)-N-etil-7-carbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 1- Δ^2 -N-n.butil-N-(4-clorofenil)-7-carbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 10 1- Δ^2 -N-(4-clorofenil)-N-n.octil-7-carbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 1- Δ^2 -N-(4-clorofenil)-N-n.dodecil-7-carbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; aceite.

Ejemplos en otras sustancias activas de acuerdo con la invención son:

- 15 1-(4-metoxifenil-carbamoil)-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 165°C.
- 1-(4-t.butilfenil-carbamoil)-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 189°C.
- 1-(4-n.butilfenilcarbamoil)-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 170°C.
- 20 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 154°C.
- 1-fenilcarbamoil-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 185°C.
- 25 1-(4-nitrofenilcarbamoil)-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; pun

- to de fusión, 190°C.
- 1-(fenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina;
punto de fusión 157°C.
- 5 1-(4-metiltiofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -
pirazolina; punto de fusión 159°C.
- 1-(4-t.butilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pi-
razolina; punto de fusión 186°C.
- 1-(4-fenilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pira-
zolina; punto de fusión 162°C.
- 10 1-(4-metilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pira-
zolina; punto de fusión 195°C.
- 1-(o-tolilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazoli-
na; punto de fusión 186°C.
- 15 1-fenilcarbamoil-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina;
punto de fusión 141°C.
- 1-(4-bromofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pira-
zolina; punto de fusión 174°C.
- 1-(3-clorofenilcarbamoil)-3,4-(bis-clorofenil)- Δ^2 -pirazo-
lina; punto de fusión 158°C.
- 20 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 147°C.
- 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 216°C.
- 25 1-(4-nitrofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pira-
zolina; punto de fusión 204°C.

- 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-fenil-4(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 151°C.
- 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-fenil-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 140°C.
- 5 1-fenilcarbamoil-3-fenil-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 224°C.
- 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 165°C.
- 10 1-(4-n.butilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 132°C.
- 1-(p-tolilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 136°C.
- 1-fenilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 157°C.
- 15 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 173°C.
- 1-(4-fluorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 157°C.
- 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(2,4-diclorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 172°C.
- 20 1-bencilcarbamoil-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 97°C.
- 1-feniltiocarbamoil-3,4-difenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 178°C.
- 25 1-feniltiocarbamoil-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina;

- punto de fusión 160°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-fenilfenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 197°C.
- 1-(4-dimetilaminofenilcarbamoil)-3-(4-fenilfenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 179°C.
- 5 1-(4-n.butilsulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-fenilfenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 130°C.
- 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-fenilfenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 10 1-(4-bromofenilcarbamoil)-3-(4-fenilfenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 199°C.
- 1-fenilcarbamoil-3-(4-fenilfenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 154°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 155°C.
- 15 1-(4-t.butilfenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 139°C.
- 1-(4-dimetilaminofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 168°C.
- 20 1-(4-isopropoxifenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 169°C.
- 1-(4-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 176°C.
- 1-(3-triflurometilfenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 164°C.
- 25

- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-nitrofenil)-4-fenil- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 201°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-p-tolil-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 166°C.
- 5 1-(4-isopropilfenilcarbamoil)-3-p-tolil-4-(4-clorofenil)-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 184°C.
- 1-(4-isopropoxifenilcarbamoil)-3-p-tolil-4-(4-clorofenil)-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 151°C.
- 10 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-p-tolil-4-(4-cloro
fenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 186°C.
- 1-(4-n.propilfenilcarbamoil)-3-p-tolil-4-(4-clorofenil)-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 185°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-t.butilfenil)-4-(4-clorofe
nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 173°C.
- 15 1-fenilcarbamoil-3-(4-t.butilfenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 139°C.
- 1-(4-etoxifenilcarbamoil)-3-(4-t.butilfenil)-4-(4-clorofe
nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 138°C.
- 20 1-(4-n.butilsulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-t.butilfenil)-
-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 205°C.
- 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-(4-t.butilfenil)-4-
-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 165°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-n.butil- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 145°C.
- 25 1-(4-etoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-n.butil- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 132°C.

- 1-(3-nitro-4-metoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-n.bu
 til- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 140°C.
- 1-(4-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-n.butil- Δ^2 -
 -pirazolina; punto de fusión 150°C.
- 5 1-(4-fenilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-n.butil- Δ^2 -
 -pirazolina; punto de fusión 170°C.
- 1-(4-etilsulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-n.bu
 til- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 191°C.
- 10 1-(4-metiltiofenilcarbamoil)-4-(4-clorofenil)-4-n.butil-
 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 154°C.
- 1-(2-clorofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pi
 razolina; punto de fusión 202°C.
- 1-(4-acetilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pi
 razolina; punto de fusión 208°C.
- 15 1-(4-ètilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pi
 razolina; punto de fusión 171°C.
- 1-(3-cloro-4-metilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)-
 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 194°C.
- 20 1-(4-n.butilsulfonilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofe-
 nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 190°C.
- 1-(4-etilsulfonilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)-
 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 196°C.
- 1-(4-metilsulfonilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)-
 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión mayor de 240°C.
- 25 1-(4-isopropoxifenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)-
 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 164°C.

- 1-(4-dimetilaminofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 213°C.
- 1-(3-cloro-4-metoxifenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofe
nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 188°C.
- 5 1-(2,4-diclorofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 229°C.
- 1-(4-n.butilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 131°C.
- 1-(4-isopropilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)-
10 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 172°C.
- 1-(4-etoxifenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 173°C.
- 1-(4-trifluorometilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofe
nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 149°C.
- 15 1-(3-nitro-4-metoxifenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofe
nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 214°C.
- 1-(4-isobutilfenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 169°C.
- 1-(4-cianofenilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pi
20 razolina; punto de fusión 218°C.
- 1- γ -piridilcarbamoil-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazo
lina; punto de fusión 228°C.
- 1-metilcarbamoil-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina;
aceite.
- 25 1-n.butilcarbamoil-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazoli
na; aceite.

- 1-ciclohexilcarbamoil-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 185°C.
- 1-isopropilcarbamoil-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 144°C.
- 5 1-(4-clorobencilcarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 160°C.
- 1-(4-clorofeniltiocarbamoil)-3,4-bis-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 143°C.
- 10 1-(3-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 192°C.
- 1-(4-fenilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 165°C.
- 1-(4-bromofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 181°C.
- 15 1-(4-dimetilaminofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 177°C.
- 1-(4-t.butilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 182°C.
- 1-(4-n.butilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 169°C.
- 20 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 156°C.
- 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 149°C.
- 25 1-(4-isopropoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil-

- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 138°C.
- 1-(4-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 174°C.
- 1-(3-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 155°C.
- 1-(4-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 230°C.
- 1-(p-tolilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 147°C.
- 1-(2-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 193°C.
- 1-(4-fluorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 162°C.
- 1-(4-isobutilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 180°C.
- 1-(4-etilsulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 226°C.
- 1-(4-n.butil sulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 179°C.
- 1-(4-metiltiofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 165°C.
- 1-(4-cianofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 199°C.
- 1-(3-cloro-4-metilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 178°C.

- 1-(3-nitro-4-metoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 194°C.
- 1-(3-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 175°C.
- 5 1-(2,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 204°C.
- 1-(4-clorobencilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 179°C.
- 10 1-metilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 135°C.
- 1-ciclohexilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 151°C.
- 1- γ -piridilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 224°C.
- 15 1-(4-clorofeniltiocarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 194°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 139°C.
- 20 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 160°C.
- 1-(3-nitro-4-metoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 193°C.
- 1-(3-cloro-4-metoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 145°C.
- 25 1-(4-n.butilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -

- pirazolina; punto de fusión 117°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-dimetilaminofenil)-4-
 -(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 205°C.
- 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-dimetilaminofenil)-4-(4-
 5 -clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 148°C.
- 1-(4-etilsulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-dimetilaminofenil)-
 -4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 130°C.
- 1-bencilcarbamoil-3-(4-dimetilaminofenil)-4-(4-clorofe-
 nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 143°C.
- 10 1-n.butilcarbamoil-3-(4-dimetilaminofenil)-4-(4-clorofe-
 nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 107°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-dimetila
 minofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 190°C.
- 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-dimetilami-
 15 nofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 100°C.
- 1-(4-etilsulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-(4-dime
 tilaminofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 156°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-isopropoxifenil)-4-fenil-
 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 141°C.
- 20 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-isopropoxifenil)-4-fenil-
 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 95°C.
- 1-(2,4-diclorofenilcarbamoil)-3,4-difenil- Δ^2 -pirazoli-
 na; punto de fusión 167°C.
- 1-(2,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil-
 25 - Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 201°C.

- 1-(3,5-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 214°C.
- 1-(4-dimetilaminofeniltiocarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 203°C.
- 5 1-(3,5-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 234°C.
- 1-(4-metoxicarbamoilfeniltiocarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 205°C.
- 10 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 182°C.
- 1-(4-etoxifenilcarbamoil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 161°C.
- 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 180°C.
- 15 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 167°C.
- 1-(4-isopropilfenilcarbamoil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 158°C-159°C.
- 20 1-(3-cloro-4-metilfenilcarbamoil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 159°C.
- 1-(4-fenilfenilcarbamoil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 212°C.
- 25 1-~~N~~(4-clorofenil)-~~N~~-metilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 64°C (compuesto muy activo).

- 1- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenil)-fenilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 144°C.
- 1-(p-etoxifeniltiocarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 195°C.
- 5 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 178°C. (compuesto muy activo).
- 1-(4-bromofenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 184°C. (compuesto muy activo).
- 1-(4-isopropoxifenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 170°C (compuesto muy activo).
- 10 1-(4-isobutilfenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 173°C.
- 1-ciclohexilcarbamoil-3-(4-bromofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 153°C.
- 15 1-(4-metiltiofenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 168°C.
- 1- $\sqrt{4}$ -(4-clorofenil)-fenilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 187°C.
- 1-(4-acetilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 210°C.
- 20 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 175°C (compuesto activo).
- 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-(4-bromofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 130-135°C.
- 25 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-metilfenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 164°C.

- 1-(4-metilfenilcarbamoil)-3-(4-metilfenil)-4-fenil- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 185-186°C.
- 1-(4-n.propilfenilcarbamoil)-3-(4-metilfenil)-4-fenil-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 159-160°C.
- 5 1-(4-etoxifenilcarbamoil)-3-(4-metilfenil)-4-fenil- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 164-165°C.
- 1-fenilcarbamoil-3-(4-metilfenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina;
punto de fusión 168-169°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-isopropilfenil)-4-fenil-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 168-170°C.
- 10 1-(4-etoxifenilcarbamoil)-3-(4-isopropilfenil)-4-fenil-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 156-158°C.
- 1-(3-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-isopropilfenil)-4-fenil-
- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 160-164°C.
- 15 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 164-166°C.
- 1-fenilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-(4-nitrofenil)- Δ^2 -
-pirazolina; punto de fusión 192°C.
- 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-nitrofe
nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 150°C.
- 20 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-
-(4-nitrofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 189-192°C.
- 1-(4-cianofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-nitrofe
nil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 280°C.
- 25 1-(4-cianofenilcarbamoil)-3-(4-dimetilaminofenil)-4-(4-

- clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 230°C.
- 1-(4-yodofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 167-169°C.
- 5 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-nitrofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 200°C (compuesto muy activo).
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-nitrofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 198°C.
- 1-(4-terc.butilfenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-nitrofenil)- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 10 1-(3-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-nitrofenil)- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 1-(4-metilfenilcarbamoil)-3-(4-metoxifenil)-4-(4-nitrofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 200°C.
- 15 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(2,4-dimetilfenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 194-195°C.
- 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-(2,4-dimetilfenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 125-128°C.
- 20 1-(4-metiltiofenilcarbamoil)-3-(2,4-dimetilfenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 116-118°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-metilfenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 172-173°C (compuesto muy activo).
- 25 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-metilfenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 143-144°C.

- 1-(4-acetilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-metilfenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 158-162°C.
- 1-(4-clorofeniltiocarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-(4-metilfenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 162-164°C.
- 5 1-(2-fluorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 172°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-metiltiofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 162-163°C.
- 10 1-(4-isobutilfenilcarbamoil)-3-(4-metiltiofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 154-155°C.
- 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-(4-metiltiofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 144-146°C.
- 1-(3-cloro-4-metilfenilcarbamoil)-3-(4-metiltiofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 163-164°C.
- 15 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-metilsulfonilfenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 234°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-nitrofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 201°C.
- 20 1-(4-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-nitrofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 206°C.
- 1-(4-isopropilfenilcarbamoil)-3-(4-nitrofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 213°C.
- 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-nitrofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 193°C.
- 25 1-fenilcarbamoil-3-(4-nitrofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 198°C.

- 1- Δ^2 -N-(4-clorofenil)-N-n.propilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 111-113°C (compuesto muy activo).
- 5 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 156-158°C (compuesto activo).
- 1-(4-ciano-fenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 213°C (compuesto muy activo).
- 10 1-fenilcarbamoil-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 160-161°C.
- 1-(4-nitrofenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 238-240°C.
- 15 1-(4-etilfenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 159-168°C.
- 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 134°C.
- 1-(4-n.octilfenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 134-135°C.
- 20 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(3,4-metilendioxfenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 206°C.
- 1-(4-n.octilfenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 123-124°C.
- 25 1-(4-fluorofenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 161-162°C.

- 1-(4-isopropoxifenilcarbamoil)-3-(4-fluorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 166-167°C.
- 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-(α -tienil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 164-167°C.
- 5 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-(5-cloro-2-tienil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 139-141°C.
- 1-(4-n.propilfenilcarbamoil)-3-(α -tienil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 148-150°C.
- 10 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(5-cloro-2-tienil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 145-147°C.
- 1-ciclohexilcarbamoil-3-(5-cloro-2-tienil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 117-118°C.
- 1-(4-isobutilfenilcarbamoil)-3-(5-cloro-2-tienil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 145-146°C.
- 15 1-(4-cianofenilcarbamoil)-3-(5-cloro-2-tienil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 170-173°C.
- 1-n.undecilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 1-terc.butilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 145°C.
- 20 1-N,N-dimetilcarbamoil-3-(4-clorofenil)-4-(4-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 1-ciclohexilcarbamoil-3-(2,4-dimetilfenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 172°C.
- 25 1-ciclohexilcarbamoil-3-(4-metiltiofenil)-4-fenil- Δ^2 -

- pirazolina; punto de fusión 155-158°C.
- 1-(4-isopropilfenilcarbamoil)-3-metil-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; aceite.
- 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-metil-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 131°C.
- 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-metil-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 95°C.
- 1- $\left[\begin{array}{c} \text{3,5-bis-trifluorometil} \\ \text{fenilcarbamoil} \end{array} \right]$ -3-(4-clorofenil)-4-n.butil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 196-198°C.
- 1-(4-isobutilfenilcarbamoil)-3-(3,4-metilendioxifenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 152°C.
- 1-(4-metoxifenilcarbamoil)-3-(3,4-metilendioxifenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 154°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3- $\left[\begin{array}{c} \text{4-(4-bromofenil)fenil} \\ \text{fenil} \end{array} \right]$ -4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 214°C.
- 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-fenil-4-(4-metoxifenil)- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 154°C.
- 1-(4-metilfenilcarbamoil)-3-(4-isopropoxifenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 121°C.
- 1-(2,4-diclorofenilcarbamoil)-3-(4-isopropoxifenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 173°C.
- 1-(3-trifluorometilfenilcarbamoil)-3-(4-isopropoxifenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 181°C.
- 1-(4-etilsulfonilfenilcarbamoil)-3-(4-isopropoxifenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 156°C.
- 1-(4-isopropoxifenilcarbamoil)-3-(4-isopropoxifenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina; punto de fusión 141°C.

Sobre la base de su fuerte actividad insecticida, las sustancias de acuerdo con la invención pueden utilizarse en pequeñas dosis para reprimir los insectos. La magnitud de la dosis depende de una diversidad de factores, por ejemplo, la naturaleza de la sustancia utilizada, la clase de insecto, la formulación utilizada, las condiciones de la vegetación infestada con los insectos y las condiciones climáticas. En general, se cumple que para reprimir los insectos en agricultura y horticultura dará resultados satisfactorios una dosis correspondiente a 0,05 - 1 kg de la sustancia activa por hectárea.

Para su aplicación práctica, los compuestos de acuerdo con la invención se convierten en composiciones. En estas composiciones, la sustancia activa se mezcla con un material vehículo sólido o se disuelve o dispersa en un material vehículo líquido, a ser posible en combinación con sustancias auxiliares, tales como sustancias tensioactivas y estabilizadores.

Ejemplos de composiciones de acuerdo con la invención son soluciones y dispersiones acuosas, soluciones y dispersiones en aceite, pastas, polvos para espolvoreo, polvos humectables, aceites miscibles, gránulos, emulsiones invertidas, composiciones de aerosol y velas para fumigaciones.

Los polvos humectables, las pastas y los aceites miscibles son composiciones en forma concentrada que se diluyen con agua antes de su empleo o durante el mismo.

5 Las emulsiones invertidas se utilizan principalmente en aplicaciones aéreas, es decir, cuando se tratan grandes superficies con una cantidad relativamente pequeña de composición. La emulsión invertida se puede preparar poco tiempo antes de la pulverización o incluso durante
10 te la misma en el aparato de pulverización por emulsificación de agua en una solución aceitosa o una dispersión aceitosa de la sustancia activa. Unas cuantas formas de composición se describirán con mayor detalle más adelante en esta memoria, a modo de ejemplos.

15 Las composiciones granulares se preparan, por ejemplo, tomando las sustancias activas en un disolvente e impregnando la solución resultante, si se desea en presencia de un aglutinante, sobre un material vehículo o soporte granular, por ejemplo, gránulos porosos (p.ej.,
20 pómez y "attaclay"), gránulos minerales no porosos (arena o marga terrosa), y gránulos orgánicos (por ejemplo, posos de café secados y tallos de tabaco picado).

Puede prepararse también una composición granular comprimiendo la sustancia activa junto con sustancias
25 minerales en polvo en presencia de lubricantes y

aglutinantes, y desintegrando el producto comprimido al tamaño de grano deseado, y tamizándolo finalmente.

Pueden obtenerse polvos para espolvoreo mezclando íntimamente la sustancia activa con un material vehículo sólido inerte, por ejemplo, en una concentración de 1 a 50% en peso. Como ejemplos de materiales sólidos que son adecuados como vehículos se pueden mencionar talco, caolín, tierra de pipa, tierra de diatomeas, dolomita, yeso, creta, bentonita, attapulgita y SiO_2 coloidal o mezclas de estas sustancias y sustancias similares. Pueden utilizarse también materiales vehículo orgánicos, por ejemplo, cáscaras de nuez molidas.

Los polvos humectables se preparan por mezcla de 10 a 80 partes en peso de un vehículo inerte sólido, por ejemplo, los materiales vehículo arriba mencionados, con 10 a 80 partes en peso de la sustancia activa, 1 a 5 partes en peso de un agente de dispersión, por ejemplo, los lignin-sulfonatos o los alcohilnaftalensulfonatos conocidos para este fin, y preferiblemente también con 0,5 a 5 partes en peso de un agente humectante, por ejemplo, sulfatos de alcoholes grasos, alcohilarilsulfonatos o productos de condensación de ácidos grasos.

Para la preparación de aceites miscibles, el compuesto activo se disuelve o se divide finamente en un disolvente adecuado que preferiblemente es escasamente miscible

con el agua, y se añade un emulsificador a dicha solución. Disolventes adecuados son, por ejemplo, xileno, tolueno, destilados de petróleo que son ricos en aromáticos, por ejemplo, nafta disolvente, aceite de alquitrán de hulla
5 destilado y mezclas de dichos líquidos. Como emulsificadores pueden utilizarse, por ejemplo, polialcohilfenoxiglicoléteres, poliésteres de oxietilensorbitán de ácidos grasos o poliésteres de oxietilensorbita de ácidos grasos. La concentración del compuesto activo en dichos aceites misci-
10 bles no está restringida a límites estrechos y puede variar, por ejemplo, entre 2 y 50% en peso. Además de un aceite miscible, se puede mencionar también como una composición primaria líquida y altamente concentrada una solución de la sustancia activa en un líquido fácilmente miscible
15 con el agua, por ejemplo, acetona, a cuya solución se añade un agente de dispersión y posiblemente un agente humectante. Por dilución con agua poco antes de efectuarse la pulverización o durante ésta, se obtiene una dispersión acuosa de la sustancia activa.

20 Una composición de tipo aerosol de acuerdo con la invención se obtiene de la manera usual por incorporación de la sustancia activa, si se desea en un disolvente, en un líquido volátil a utilizar como propulsante, por ejemplo, una mezcla de derivados cloro-fluorados de metano y
25 etano.

Las velas para fumigaciones, o polvos para fumigaciones, esto es, las composiciones que pueden generar un humo plaguicida al quemarse, se obtienen incorporando la sustancia activa en una mezcla combustible que, por ejemplo, puede contener como sustancia combustible un azúcar o algún tipo de madera, preferiblemente en forma molida, una sustancia capaz de mantener la combustión, por ejemplo nitrato de amonio 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 arriba mencionados, los agentes de acuerdo con la invención pueden comprender también otras sustancias conocidas para la aplicación en este tipo de agentes.

Por ejemplo, se puede añadir un lubricante, tal como estearato de calcio o estearato de magnesio, a un polvo humectable o a una mezcla a granular. Pueden añadirse también "adhesivos", por ejemplo, poli(alcohol vinílico), derivados de celulosa u otros materiales coloidales, tales como caseína, a fin de mejorar la adhesión de plaguicida a la superficie a proteger.

Compuestos plaguicidas conocidos per se se pueden incorporar también en las composiciones de acuerdo con la invención. Como resultado de esto, se amplía el espectro de actividad de la composición y puede presentar-

se sinergismo.

Para uso en tales composiciones de combinación, merecen considerarse los siguientes compuestos insecticidas, fungicidas y acaricidas conocidos.

5 Insecticidas, por ejemplo:

- 1) Hidrocarburos clorados, por ejemplo, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano y hexacloro-epoxi octa hidro-dimetanonaftaleno;
- 2) carbamatos, por ejemplo, N-metil-1-naftil-carbamato;
- 10 3) dinitrofenoles, por ejemplo, 2-metil-4,6-dinitrofenol y 2-(2-butyl-4,6-dinitrofenil)-3,3-dimetilacrilato;
- 4) compuestos orgánicos de fósforo, por ejemplo, dimetil-2-metoxycarbonil-1-metilfenilfosfato; O,O-diethyl-O-p.nitrofenilfosforotioato; N-monometilamida del ácido O,O-dimetilditiofosforilacético.

15

Acaricidas, por ejemplo:

- 5) difenilsulfuros, por ejemplo, p-clorobencil-p-clorofenilsulfuro y 2,4,4',5-tetraclorodifenilsulfuro;
- 20 6) difenilsulfonatos, por ejemplo, p-clorofenilbenzenosulfonato;
- 7) metilcarbinoles, por ejemplo, 4,4-dicloro-a-triclorometilbenzhdrol;
- 8) compuestos de quinoxalina, por ejemplo, ditiocarbato de metilquinoxalina.

25

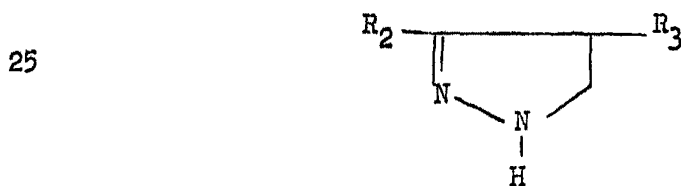
Fungicidas, por ejemplo:

- 5
- 9) Compuestos orgánicos de mercurio, por ejemplo, acetato de fenil-mercurio y metil-mercurio-cianoguanidina;
- 10) compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo, hidróxido de trifenilestaño y acetato de trifenilestaño;
- 11) alcoholenbisditiocarbamatos, por ejemplo, etilen-bisditiocarbamato de zinc y etilen-bisditiocarbamato de manganeso;
- 10
- 12) y además 2,4-dinitro-6-(2-octilfenilcrotonato), 1-bis(dimetilamino)fosforil-3-fenil-5-amino-1,2,4-triazol, 6-metil-quinoxalina-2,3-ditiocarbonato, 1,4-ditioantraquinon-2,3-dicarbonitrilo, N-triclorometiltioftalimida, N-triclorometiltiotetrahidroftalimida, N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-tetrahidroftalimida, N-diclorofluorometiltio-N-fenil-N'-dimetilsulfonildiamida y
- 15
- tetracloroisoftalonitrilo.

Como ya se ha indicado arriba, los compuestos activos de acuerdo con la presente invención, son sustancias nuevas que se pueden preparar de acuerdo con métodos que son conocidos per se para la síntesis de sustancias similares o que son análogos a los mismos.

20

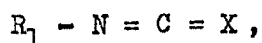
Por ejemplo, las sustancias se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



13.8.75

en la que R_2 y R_3 tienen los significados arriba indicados, con un compuesto de la fórmula

5



10

en la que R_1 y X tienen los significados arriba indicados.

15

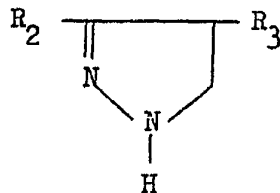
La reacción se lleva a cabo a la temperatura ambiente y en presencia de un disolvente, por ejemplo un éter, tal como éter dietílico o éter de petróleo. Los compuestos en los que R_4 tiene el significado de alcohol se pueden preparar a partir de las pirazolinas así obtenidas por alcoholación de una manera conocida per se, por ejemplo por reacción de los compuestos con $R_4 = H$ con un halogenuro de alcoholo en un disolvente polar bajo la influencia de un reactivo de fijación de ácido.

20

Un método alternativo de preparar estos compuestos es la reacción de la pirazolina no sustituida en la posición 1 con un cloruro de carbamoilo o un éster de ácido carbámico disustituidos en las posiciones R_1 y R_4 .

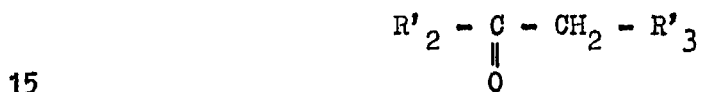
25

El material de partida arriba descrito de la fórmula

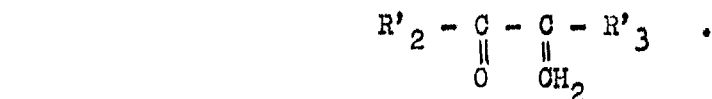


5 se puede preparar de diversas maneras que dependen de la calidad de los sustituyentes R_2 y R_3 .

Si los sustituyentes R_2 y R_3 representan un grupo piridilo sustituido o no sustituido, un grupo tienilo o un grupo fenilo, el material de partida citado
 10 se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que R'_2 y R'_3 representan un grupo piridilo, tienilo o fenilo, sustituido o no sustituido, con formaldehido en medio ácido y en presencia de un disolvente y
 20 un catalizador, formándose un compuesto de la fórmula

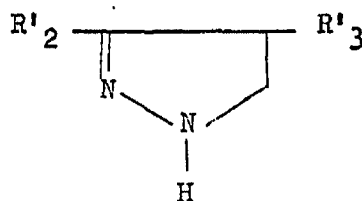


La reacción se lleva a cabo a temperatura ele

vada, por ejemplo, el punto de ebullición del disolvente utilizado. Disolventes adecuados son, por ejemplo, alcoholes, por ejemplo metanol. Un catalizador útil es, por ejemplo, piperidina.

5 El producto resultante se hace reaccionar luego con hidrazina en presencia de un disolvente, por ejemplo un alcohol, tal como propanol, obteniéndose un compuesto de la fórmula

10

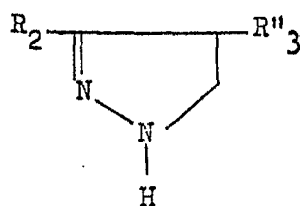


15

La reacción se lleva a cabo a una temperatura elevada, por ejemplo, la temperatura del punto de ebullición del disolvente utilizado.

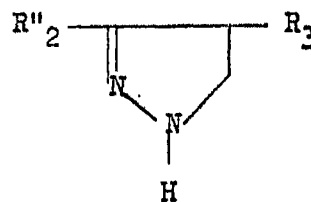
El material de partida de la fórmula

20



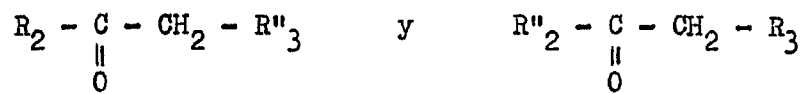
25

6



en la que R_2 y R_3 tienen los significados arriba mencionados y R''_3 y R''_2 representan un grupo alcoholilo o un grupo cicloalcoholilo, se puede obtener haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

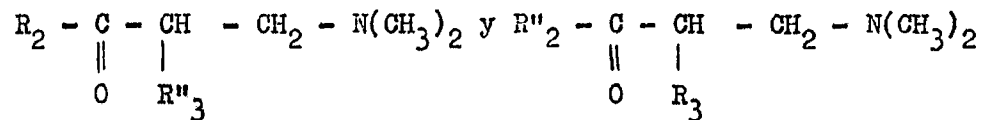
5



10

respectivamente, con dimetilamina y paraformaldehído, formándose respectivamente un compuesto de la fórmula

15

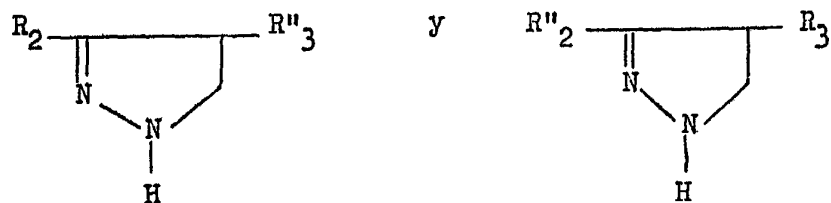


La reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente, por ejemplo etanol, y a temperatura elevada.

20

Los productos resultantes se hacen reaccionar luego con hidrazina a temperatura elevada y en presencia de un disolvente, por ejemplo etanol, obteniéndose un compuesto de la fórmula

25

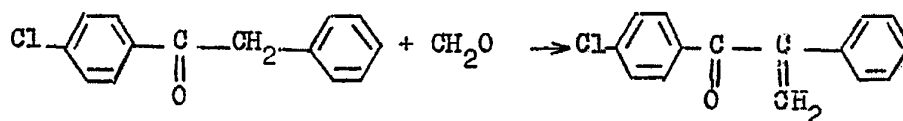


La invención se describirá con mayor detalle con referencia a los ejemplos que siguen.

EJEMPLOS:

- 5 1. Preparación de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina y el derivado metilado en N de la misma.
- a) Preparación de 2-fenil-4'-cloroacrilofenona de acuerdo con la ecuación de reacción

10



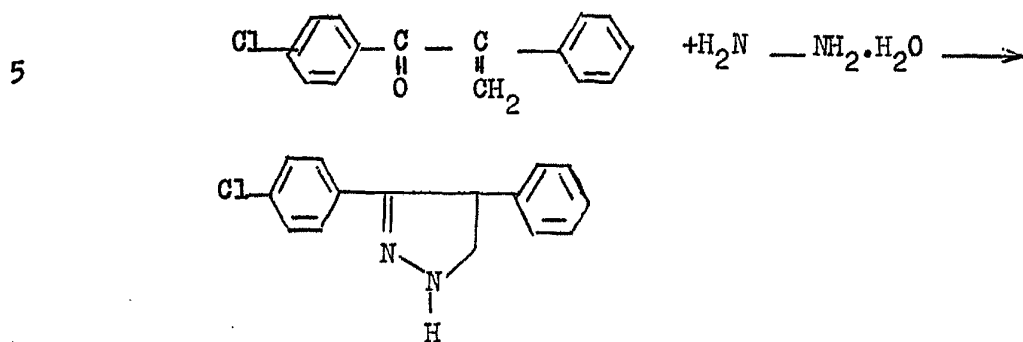
15

20

25

Se disuelven 415 g de (4-clorofenil)-bencilcetona en 4,5 litros de metanol a ebullición y se añaden sucesivamente a dicha solución 20 ml de piperidina, 20 ml de ácido acético y 543 ml de una solución de formalina al 37%. El todo se calienta a reflujo durante 3 horas, después de lo cual se concentra a un volumen de 2,5 litros y se enfría. Después de la adición de agua enfriada con hielo, el precipitado se filtra con succión y se seca. Rendimiento, 427 g de 2-fenil-4'-cloroacrilofenona, de punto de fusión 42°C.

b) Preparación de 3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina, de acuerdo con la ecuación de reacción



15

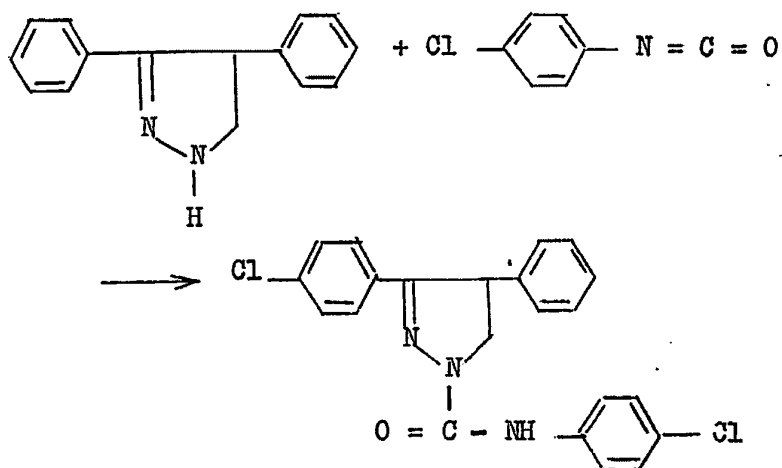
Se suspenden 121 g de 2-fenil-4'-cloroacrilofenona en una mezcla de 280 ml de propanol y 50 ml de hidrato de hidrazina. El conjunto se calienta a reflujo durante 3 horas, después de lo cual el propanol y el exceso de hidrazina se separan por destilación en una atmósfera de nitrógeno y mientras se agita. El residuo se recoge en 200 ml de etanol enfriado con hielo. El precipitado se separa y se lava a continuación con etanol y éter. Rendimiento, 97 g de 3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina, de punto de fusión 162°C.

20

25

c) Preparación de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina de acuerdo con la ecuación de reacción

5



10

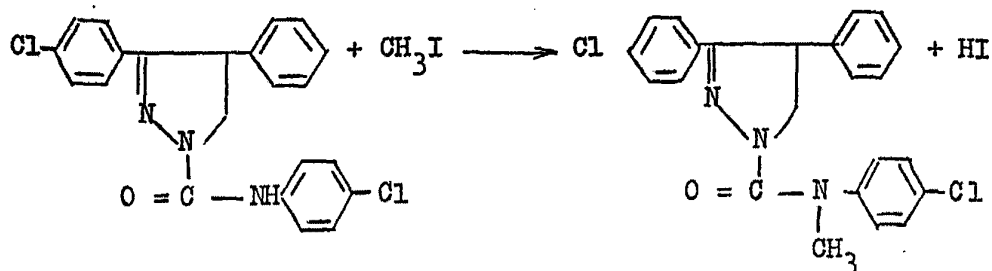
15

20

Se suspenden 19,1 g de 3-(4-clorofenil)-
 -4-(fenil- Δ^2 -pirazolina en 300 ml de éter, después
 de lo cual se añaden, mientras que se agita, 11,4 g
 de p-clorofenilisocianato. El conjunto se agita du-
 rante otras 3 horas y el precipitado se filtra con
 succión. Rendimiento, 25,4 g de 1-(4-clorofenilcar-
 bamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina,
 de punto de fusión 175-177°C.

25

d) Preparación de 1-[N-(4-clorofenil)-N-metil]-car-
 bamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina de
 acuerdo con la ecuación de reacción



5

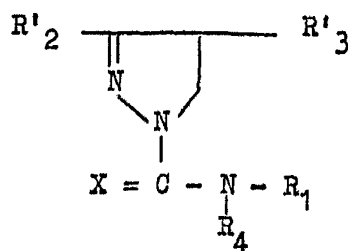
10

15

Se disuelven 4,1 g de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina en 25 ml de dimetilformamida. Se añaden, mientras se agita, 0,72 g de KOH en polvo seguidos por 1,42 g de yoduro de metilo. Después de agitar durante 30 minutos, se añade agua de hielo y se filtra con succión. El producto resultante se cristaliza en metanol. Rendimiento, 3,1 g de 1-N-(4-clorofenil)-N-metil-7-carbamoil-3-(4-clorofenil)-4-fenil- Δ^2 -pirazolina. Punto de fusión, 142 a 144°C.

20

Los compuestos arriba mencionados que corresponden a la fórmula



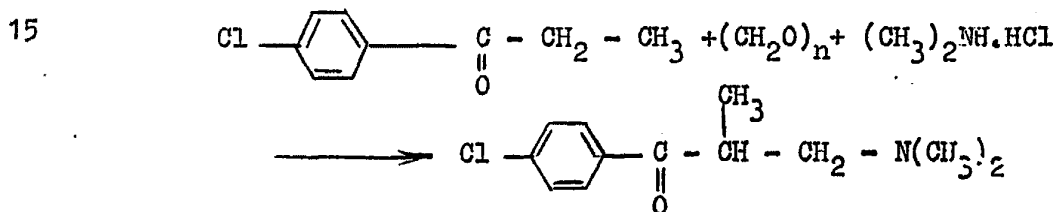
25

en la que R_1 , R'_2 , R'_3 , R_4 y X tienen los signifi-

5 cados arriba mencionados, se han sintetizado de una manera muy análoga al método de preparación arriba descrito. Los puntos de fusión de los compuestos así preparados se indican en la lista de sustancias activas arriba descritas; cuando no se indican puntos de fusión, los compuestos se aislaron en forma de aceites.

2. Preparación de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina.

10 a) Preparación de 3-dimetilamino-2-metil-4'-cloropropiofenona de acuerdo con la ecuación de reacción



20 Se disuelven 84,3 g de p-cloropropiofenona en 50 ml de etanol absoluto y se añaden luego a dicha solución 53 g de clorhidrato de dimetilamina y 20 g de paraformaldehído. El todo se calienta a reflujo durante 20 horas, después de lo

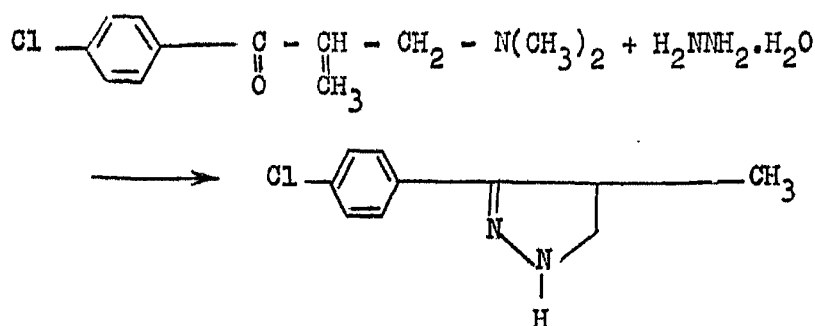
25 cual se enfría, se diluye con agua y se extrae con

5

éter de petróleo. La capa acuosa se trata con una lejía alcalina hasta reacción básica y el producto de la reacción se extrae con éter. Los extractos se evaporan y el producto resultante, un aceite, se utiliza para la etapa de reacción inmediatamente siguiente.

b) Preparación de 3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina de acuerdo con la ecuación de reacción

10



15

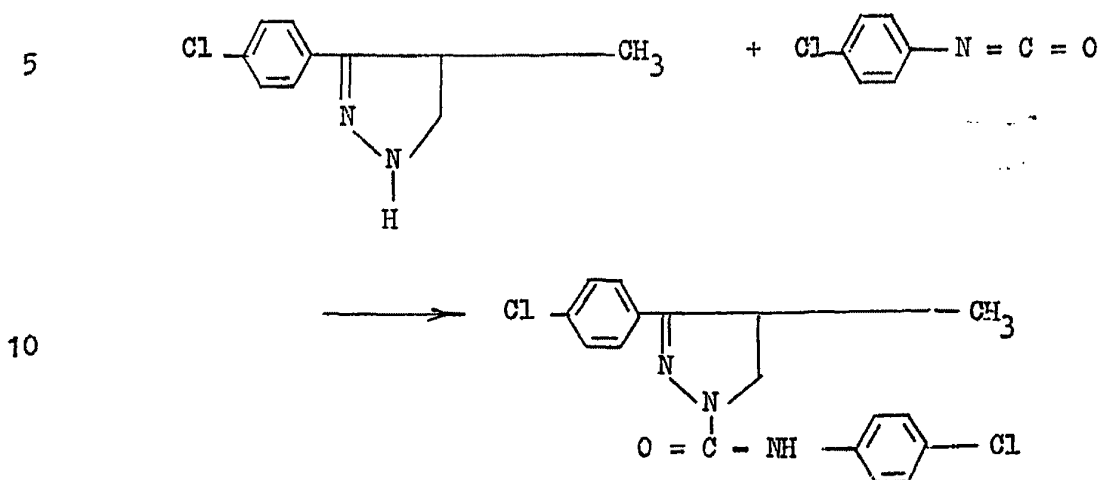
20

11,3 g de 3-dimetilamino-2-metil-4'-cloropropiofenona como la obtenida en a) se disuelven en 20 ml de etanol, después de lo cual se añaden 3 ml de hidrato de hidrazina. Después de calentar a reflujo el todo durante 2 horas, se evapora a sequedad a vacío. Rendimiento, 9,7 g de 3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina cristalina, de punto de fusión 80°C.

25

13.8.75

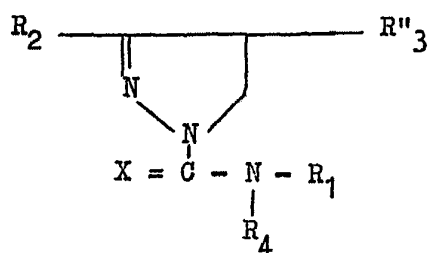
c) Preparación de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil-4-metil- Δ^2 -pirazolina de acuerdo con la ecuación de reacción



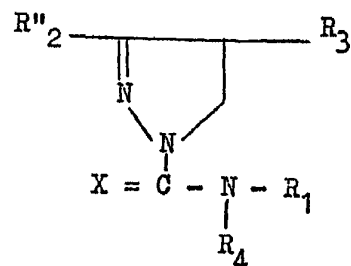
15 Se disuelven 2 g de 3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina en 15 ml de éter, después de lo cual se añaden 1,55 g de p-clorofenilisocianato, con agitación. Después de dejar la solución brillante resultante en reposo durante unas cuantas horas, se produce la cristalización. Pasados dos días, se filtran con succión los cristales y se recristalizan en éter de petróleo. Rendimiento, 2,4 g de 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-4-metil- Δ^2 -pirazolina, punto de fusión 139°C.

20

25 Las sustancias arriba mencionadas que corresponden a la fórmula



5



6

10

en las que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R''_2 , R''_3 y X tienen los significados arriba mencionados, se han preparado de una manera totalmente análoga a la descrita arriba. Los puntos de fusión de las sustancias resultantes se indican en la lista arriba dada de sustancias activas.

15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 12 de Julio de 1974, bajo el No 7409433, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva, que se

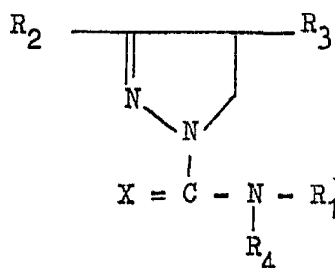
13.8.75

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:

5

1a.- Un método de preparación de nuevos compuestos de pirazolina de la fórmula

10



15

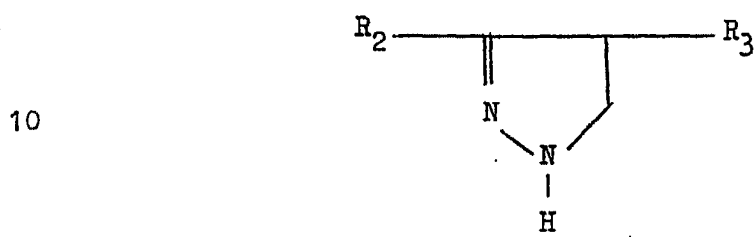
en la que R_1 tiene el significado siguiente: un grupo alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilalcoholo cuyo núcleo de fenilo puede estar sustituido con halógeno, alcoholo o nitro, un anillo heterocíclico que contiene 1 ó 2 átomos de nitrógeno y puede estar sustituido con halógeno, alcoholo o nitro, un grupo fenilo, o un grupo fenilo sustituido en el que el núcleo de fenilo tiene 1 ó 2 sustituyentes en las posiciones 2, 3 ó 4 que se seleccionan de entre el grupo constituido por un átomo de halógeno, un grupo alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono que puede estar sustituido con halógeno, un grupo cicloalco

20

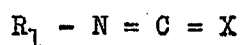
25

hilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo
alcohiltio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un
grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un
grupo dialcoholamino del cual cada radical alcoholo
5 contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcohol-
-sulfonilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un
grupo acilo, un grupo acilamino, un grupo ciano, un
grupo nitro y un grupo fenilo que, si se desea, está
sustituido con halógeno; R_2 y R_3 son iguales o diferen
10 tes y tienen los significados de un grupo alcoholo que
tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalco-
hilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo pi
ridilo o un grupo tienilo que puede estar sustituido
con halógeno, nitro o alcoholo, un grupo fenilo, o un
15 grupo fenilo sustituido en el que el grupo fenilo con-
tiene 1 ó 2 sustituyentes que se seleccionan de entre
el grupo constituido por un átomo de halógeno, un gru-
po alcoholo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, que,
si se desea, está sustituido con halógeno, un grupo
20 cicloalcoholo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un
grupo alcohiltio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
un grupo mono ó dialcoholamino en el que cada radical
alcoholo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo
25 nitro, un grupo fenilo que, si se desea, está sustituido

con halógeno y un grupo ciano, R_4 es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y en la que X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, caracterizado porque los compuestos se preparan haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



15 en la que R_2 y R_3 tienen los significados descritos anteriormente, con un compuesto de la fórmula



20

en presencia de un disolvente, donde R_1 y X tienen los significados que se han indicado anteriormente, y los compuestos resultantes en los que R_4 es un átomo de hidrógeno se convierten, si se desea por alcoholilación, por ejemplo, con un halogenuro de alcoholilo en un disolvente polar bajo la influencia de un reactivo de fijación de

25

ácido, en derivados en los que R_4 es un grupo alcohol.

5 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª para la preparación de compuestos en los que R_4 es un grupo alcohol por reacción de la pirazolina no sustituida en la posición 1 con un cloruro de carbamilo o éster de ácido carbámico disustituidos en las posiciones R_1 y R_4 .

3ª.- Un método de preparación de nuevos compuestos de pirazolina.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

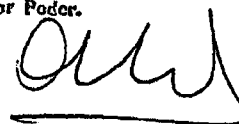
15

Madrid,

18 MAR. 1976

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



20

25