



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 465760	10 A1
22		FECHA DE PRESENTACION 4 ENE. 1978	

PATENTE DE INVENCION

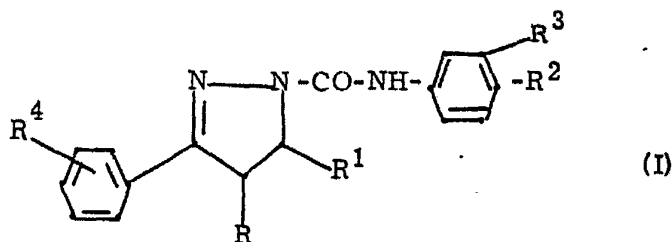
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO P 27 00 289.7	32 FECHA 5 de Enero de 1.977	33 PAIS R. F. Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D/A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FENILCARBAMOIL-2-PIRAZOLINAS		
71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen, Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

20 JUL. 1978

El presente invento se refiere a nuevas fenilcarbamoil-2-pirazolinas sustituidas, a un procedimiento para su producción, así como a su empleo como insecticidas.

5 Ya es conocido que clorofenilcarbamoil-2-pirazolinas, por ejemplo la 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-metil-2-pirazolina y la 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3,5-bis-(4-clorofenil)-2-pirazolina, se distinguen por su eficacia insecticida (véanse las patentes publicadas no examinada de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS 2.304.584 y 2.529.689).

10 Ahora se han encontrado las nuevas fenilcarbamoil-2-pirazolinas sustituidas de fórmula (I)

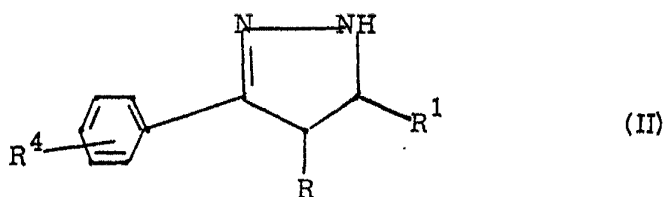


en la cual representan

- 15 R, hidrógeno o alquilo
R¹, hidrógeno o halofenilo;
R², hidrógeno, haloalcoxi o haloalquiltio;
R³, hidrógeno, halógeno, haloalcoxi o haloalquiltio, y
R⁴, halógeno,

20 con la condición de que uno de los restos R² ó R³ tienen que ser haloalcoxi o haloalquiltio.

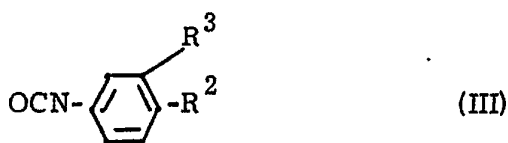
Además se ha encontrado que las fenilcarbamoil-2-pirazolinas sustituidas de fórmula (I) se obtienen haciendo reaccionar 2-pirazolinas de fórmula (II)



en la cual

R, R¹ y R⁴ tienen los significados arriba indicados, con isocianatos de fenilo de fórmula (III)

5



en la cual

R² y R³, tienen los significados arriba indicados,

eventualmente en presencia de un disolvente.

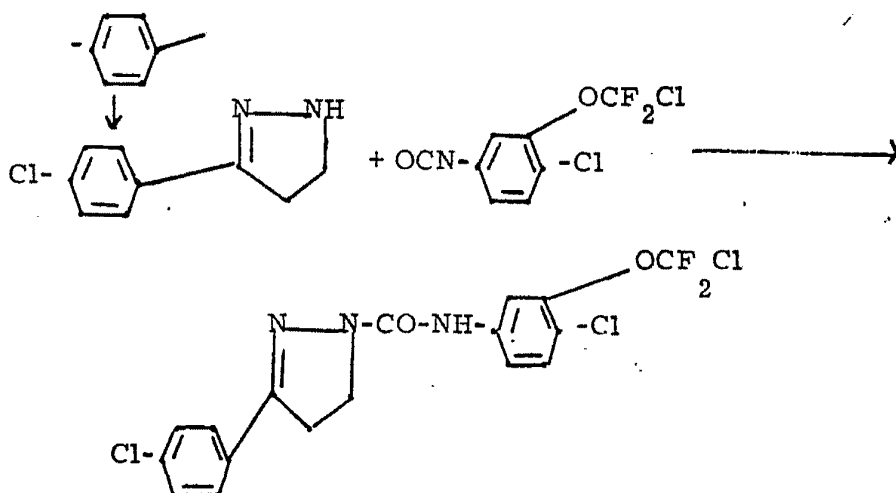
Sorprendentemente, las fenilcarbamoil-

10

2-pirazolinas sustituidas según el invento muestran un efecto insecticida mejor que las clorofenilcarbamoil-2-pirazolinas conocidas de constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente, los productos según la presente invención representan un enriquecimiento real de la técnica.

15

Si se emplean como sustancias de partida a título de ejemplo la 3-(4-clorofenil-2-pirazolina y el isocianato de 3-monoclorodifluometoxi-4-cloro-fenilo, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Las sustancias de partida a emplear están definidas en forma general por las fórmulas (II) y (III). En las mismas, sin embargo, representan de preferencia:

5

R, hidrógeno o alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, particularmente metilo;

R¹, hidrógeno o fenilo sustituido una o varias veces con cloro o bromo;

10

R², hidrógeno o haloalcoxi o haloalquiltio con 1 a 3 átomos de carbono en el resto alquilo, particularmente monofluoro-difluoro-, trifluoro-, monoclorodifluoro-, dicloromonofluoro-, o monocloro monofluoro-metoxi, o monofluoro-, difluoro-, trifluoro-, monoclorodifluoro-, dicloromonofluoro- o monocloromonofluoro-metiltio; además 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi ó 1,1,2,2-tetrafluoro-etiltio;

15

R³, hidrógeno, cloro o bromo, o haloalcoxi o haloalquiltio con 1 a 3 átomos de carbono, y

4
R , cloro o bromo.

Las 2-pirazolinas de fórmula (II) a emplear como sustancias de partida son en parte conocidas o pueden ser preparadas según procedimientos conocidos en la bibliografía (véanse por ejemplo las patentes publicadas no examinadas de la
5 Rep. Fed. de Alemania DT-OS 2.304.584 y 2.529.689).

Como ejemplos de las mismas, sean mencionadas en detalle:

- 3-(4-clorofenil)-2-pirazolina,
- 10 3-(4-bromofenil)-2-pirazolina,
- 3-(3-clorofenil)-2-pirazolina,
- 3-(3-bromofenil)-2-pirazolina,
- 3-(4-clorofenil)-4-metil-2-pirazolina,
- 3-(4-bromofenil)-4-metil-2-pirazolina,
- 15 3-(3-clorofenil)-4-metil-2-pirazolina,
- 3-(3-bromofenil)-4-metil-2-pirazolina,
- 3,5-bis-(4-clorofenil)-2-pirazolina,
- 3,5-bis-(4-bromofenil)-2-pirazolina,
- 3,5-bis-(4-clorofenil)-2-pirazolina,
- 20 3,5-bis-(3-bromofenil)-2-pirazolina,

Los isocianatos de fenilo de fórmula (III) a emplear además como compuestos de partida son conocidos o se pueden preparar según procedimientos conocidos en la bibliografía, por ejemplo, a partir de las correspondientes anilinas con

fosgeno (véase la patente belga No. 746.566).

Como ejemplos de los mismos sean mencionados en detalle:

- isocianato de 3-monofluometoxi-fenilo,
- 5 isocianato de 3-difluometoxi-fenilo,
- isocianato de 3-trifluometoxi-fenilo,
- isocianato de 3-monocloromonofluometoxi-fenilo,
- isocianato de 3-dicloromonofluometoxi-fenilo,
- isocianato de 3-monoclorodifluometoxi-fenilo,
- 10 isocianato de 3-(1, 1, 2, 2-tetrafluoretoxi)-fenilo,
- isocianato de 3-monofluometiltio-fenilo,
- isocianato de 3-difluometiltio-fenilo,
- isocianato de 3-trifluometiltio-fenilo,
- isocianato de 3-monocloromonofluometiltio-fenilo,
- 15 isocianato de 3-dicloromonofluometiltio-fenilo,
- isocianato de 3-monoclorodifluometiltio-fenilo,
- isocianato de 3-(1, 1, 2, 2-tetrafluoretiltio)-fenilo,
- isocianato de 4-monofluometoxi-fenilo,
- isocianato de 4-difluometoxi-fenilo,
- 20 isocianato de 4-trifluometoxi-fenilo,
- isocianato de 4-monocloromonofluometoxi-fenilo,
- isocianato de 4-dicloromonofluometoxi-fenilo,
- isocianato de 4-monoclorodifluometoxi-fenilo,
- isocianato de 4-(1, 1, 2, 2-tetrafluoretoxi)-fenilo,
- 25 isocianato de 4-monofluometiltio-fenilo,

- isocianato de 4-difluorometiltio-fenilo,
isocianato de 4-trifluorometiltio-fenilo,
isocianato de 4-monocloromonofluorometiltio-fenilo,
isocianato de 4-dicloromonofluorometiltio-fenilo,
5 isocianato de 4-monocloro-difluometiltio-fenilo,
isocianato de 4-(1, 1, 2, 2-tetrafluoroetiltio)-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-monofluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-difluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-trifluometoxi-fenilo,
10 isocianato de 3-cloro-4-monocloromonofluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-dicloromonofluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-monoclorodifluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-(1, 1, 2, 2-tetrafluoroetoxi)-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-monofluometoxi-fenilo,
15 isocianato de 3-bromo-4-difluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-trifluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-monocloro monofluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-dicloromonofluometoxi-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-monoclorodifluometoxi-fenilo,
20 isocianato de 3-bromo-4-(1, 1, 2, 2-tetrahidrofluoroetoxi)-fenilo
isocianato de 3-cloro-4-monofluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-difluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-trifluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-monocloromonofluometiltio-fenilo,
25 isocianato de 3-cloro-4-dicloromonofluometiltio-fenilo

isocianato de 3-cloro-4-monoclorodifluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-cloro-4-(1,1,2,2-tetrafluoroetiltio)-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-monofluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-difluometiltio-fenilo,
5 isocianato de 3-bromo-4-trifluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-monocloromonofluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-dicloromonofluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-monoclorodifluometiltio-fenilo,
isocianato de 3-bromo-4-(1,1,2,2-tetrafluoroetiltio)-fenilo.

10

El procedimiento para la producción de los compuestos según la invención se realiza preferiblemente en disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno,
15 tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, los éteres, por ejemplo éter diétilico, éter dibutílico y dioxano, las cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona, y además los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

20

La temperatura de reacción puede ser variada en un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 50 y 90°C.

25

La reacción generalmente se deja desarrollarse a la presión normal.

Para la realización del procedimiento se aplican en la mayoría de los casos, los componentes de partida en relación equivalentes. Un exceso de uno u otro de los componentes de la reacción no aporta ninguna ventaja esencial. En la mayoría de los casos se reúnen los componentes de la reacción en uno de los disolventes arriba citados y se agita durante una o varias horas con calentamiento para completar la reacción. La solución de reacción se enfría y el compuesto que precipita se recoge por succión. Los compuestos se presentan en forma cristalina y se caracterizan por su punto de fusión.

Como ya se ha mencionado varias veces, las fenilcarbamoil-2-pirazolininas sustituidas según la invención se distinguen por su efecto insecticida sobresaliente. Son eficaces contra parásitos de plantas y en el sector de la medicina veterinaria contra ectoparásitos tales como larvas de moscas parasitarias.

Algunos de los compuestos muestran también efectos fungicidas y bactericidas.

Siendo bien toleradas por las plantas y favorablemente tóxicas para animales de sangre caliente, las sustancias activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que se presentan en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales, así como en el sector de la higiene. Son eficaces contra variedades normalmente sensibles y contra las resistentes, así como contra todos los estados o contra determinados estados

de desarrollo.

A los parásitos arriba mencionados pertenecen:

Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*,

5 Del orden de los diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de los quílopos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,
Scutigera spec.

Del orden de los Symphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*,

Del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*.

10 Del orden de los Collembola, por ejemplo *Onychiuros armatus*.

Del orden de los ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*,

Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*,

Acheta domesticus, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migrato-*
rioides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

15 Del orden de los dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spp.*,

Del orden de los Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*,

Pemphigus spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*,

Linognathus spp.,

20 Del orden de los Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes spp.*,

Damalinea spp.

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,

Thrips tabaci.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster spp.*,

25 *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,

Rhodnius prolixus, *Triatoma* spp.

Del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*,

Bemisia tabaci, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,

Brevicoryne brassicae, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,

5 *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,

Macrosiphum avenae, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum*

padi, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix*

cincticeps, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*,

Niparvata lugens, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*,

10 *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.,

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,

Bupalus piniarius, *Choristoneura fumiferana*, *Lithocolletis blancardella*

Hyponomeuta padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,

Euproctis chrysorrhoea, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,

15 *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias*

insulana, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis*

flammea, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,

Carpocapsa pomonella, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,

Ephestia kuehniella, *Galleria mellonella*, *Caccecia podana*, *Capua*

20 *reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis ambiguella*, *Homona magna-*

anima, *Tortrix viridina*.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*,

Rhizopertha dominica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides*

obtectus, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa*

25 *decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes*

- chrysocephala, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus*
surinamensis, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus*
sulcatus, *Cosmopolites sordidus*., *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hy-*
pero postica, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp.,
5 *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus* , *Ptinus* spp.,
Niptus hololeucus, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio*
molitor, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Am-*
phimallon solstitialis, *Costelytra zealandica*.
- Del orden de los himenópteros, por ejemplo *Diprion* spp., *Hoplo-*
10 *campa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.,
Del orden de los dípteros, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp.,
Culex spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp.,
Calliphora erythrocephala, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp.,
Cuterebra spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp.
15 *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Biblio*
hortulanus, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia Hyoscyami*,
Ceratitis capitata, *Dacus oleae*., *Tipula paludosa*.
- Del orden de los sifonápteros, por ejemplo *Xenopsylla cheopis*,
Ceratophyllus spp.,
20 Del orden de los arácnidos por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus*
mactans.
- Del orden de los acáridos, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp.,
Ornithodoros spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eryophyes ribis*,
Phyllocoptruta oleivora; *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp.,
25 *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp.,

Choripetes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia prae-
tiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.

A los nematodos parasitarios de plantas pertenecen:

Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci,
5 Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp.,
Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Tricho-
dorus spp.

Las sustancias activas pueden ser ela-
boradas para dar formulaciones usuales, tales como soluciones,
10 emulsiones polvos para rociar, suspensiones, polvos, preparados
de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aero-
soles, concentrados para preparar suspensiones y emulsiones, polvos
desinfectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impreg-
nadas con sustancias activas, microencapsulaciones en sustancias
15 polímeras y recubrimientos para semillas; además para dar formu-
laciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, ta-
rros y espirales para fumigar y similares, así como formulaciones
de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas en
20 forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con
diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo pre-
sión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensioacti-
vos, vale decir, emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espu-
mantes. En caso de utilizarse el agua como diluyente, pueden emplear-
25 se también por ejemplo disolventes orgánicos como disolventes auxiliares

Entran en consideración esencialmente como disolventes líquidos: los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono, como vehículos sólidos, harinas de minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta cuarzo, atapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y harinas de minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcilta, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como aserrines, cáscaras de cocos, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes, emulgentes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de

polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de proteínas, como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, le-
5 jías de sulfito de desecho y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látices naturales y sintéticos, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

10 Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos, tales como alizarina, colorantes azoicos de fialocianina metálica, y micronutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y
15 zinc.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90%.

20 La aplicación de las sustancia activas según el invento se efectúa en forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

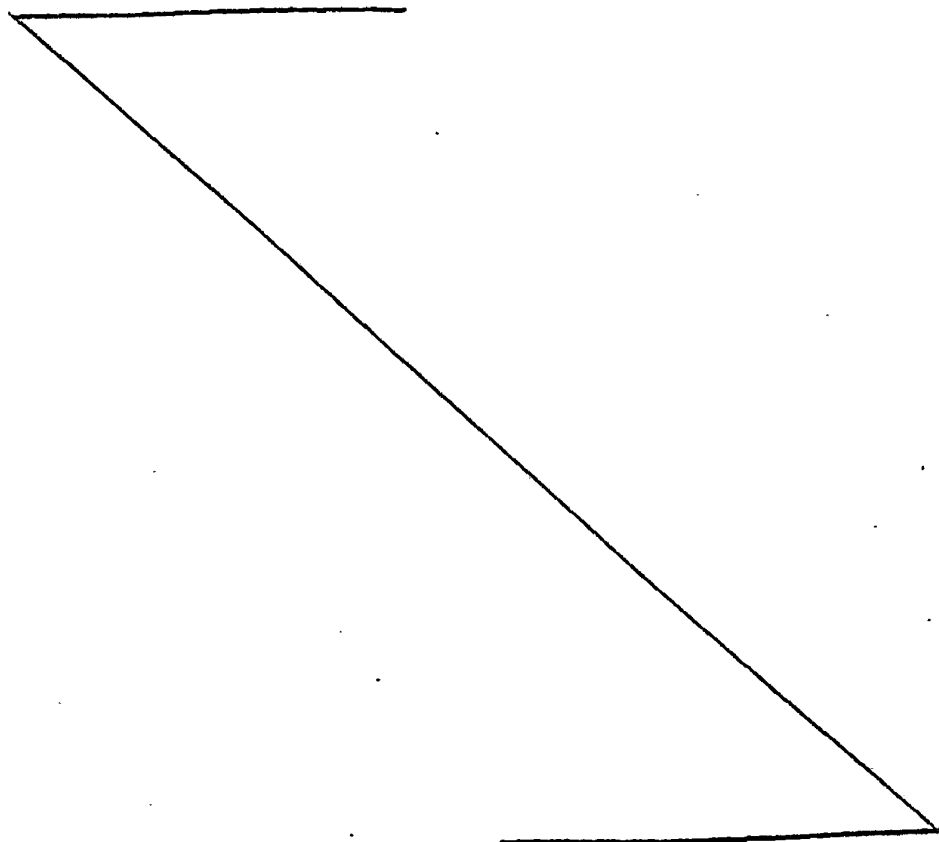
El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar dentro de márgenes amplios. La concentración de sustancia activa de las formas de aplicación puede ser de 0,0000001 hasta
25 100 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,01 y

10% en peso.

La aplicación es efectuada de la manera usual, adaptada a las formas de aplicación.

5 La aplicación de las sustancias activas según el invento se efectúa en forma conocida en veterinaria, tal como por administración oral en forma de por ejemplo, comprimidos, cápsulas, bebidas, granulados, por aplicación dérmica en forma de por ejemplo inmersión, rociado, vertimiento y espolvoreo, así como por administración parenteral en forma de inyección por ejemplo.

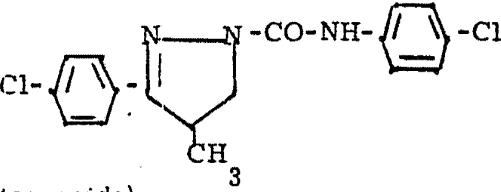
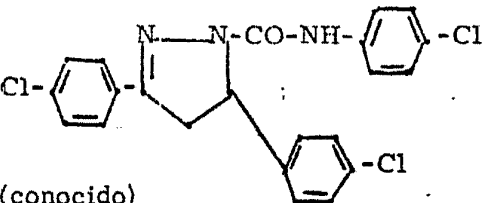
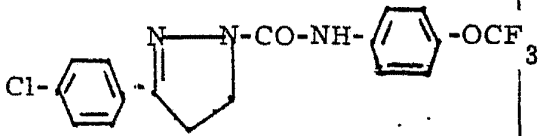
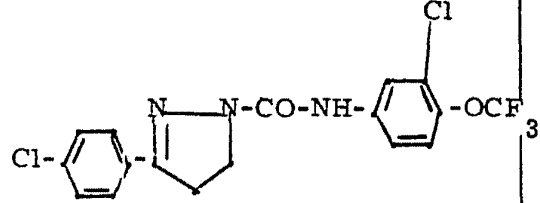
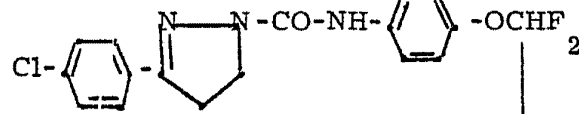
10



TABLA

(Insectos que dañan las plantas)

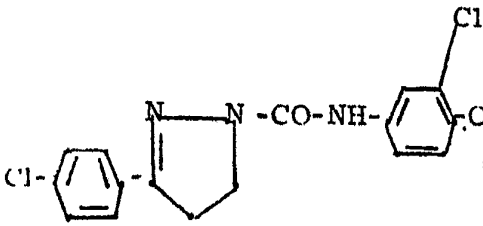
Ensayo con larvas de Phaedon

Substancias activas	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 4 días
 <p>(conocido)</p>	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 0</p>
 <p>(conocido)</p>	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 0</p>
	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 100</p>

T A B L A (continuación)

(Insectos que dañan las plantas)

Ensayo con larvas de Phaedon

Substancias activas	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 4 días
	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 95</p>

Ejemplo B

5

Ensayo con Laphygma

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

Para obtener una preparación adecuada

10

de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada de emulgente y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se pulveriza la preparación de substan-

15

cia activa sobre hojas de algodón (*Gossypium hirsutum*) hasta la formación de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la noctuella (*Laphygma exigua*).

Al cabo de los tiempos indicados se deter-

20

mina la destrucción en %, significando 100% que fueron muertas todas las orugas, mientras que 0% significa que no fué muerta ninguna

oruga

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados, constan en la siguiente tabla:

TABLA

5 (Insectos que dañan las plantas)

Ensayo con *Laphygma*

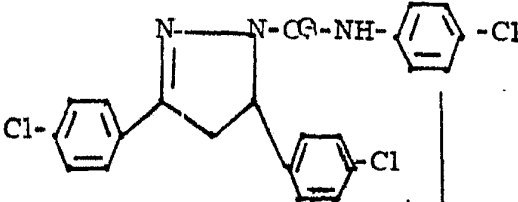
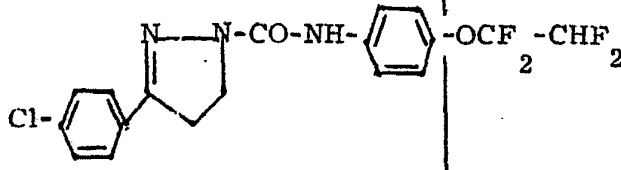
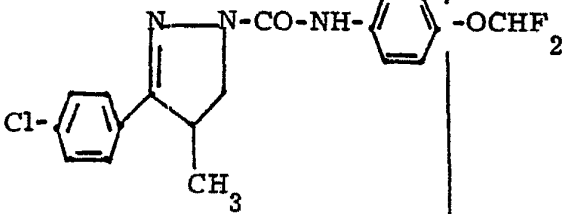
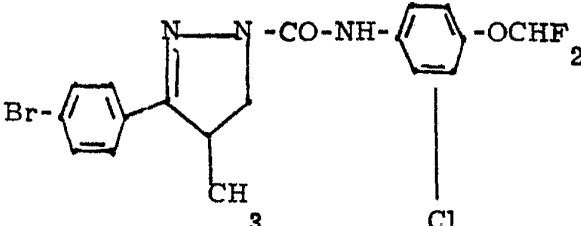
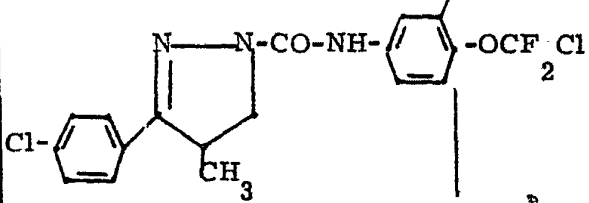
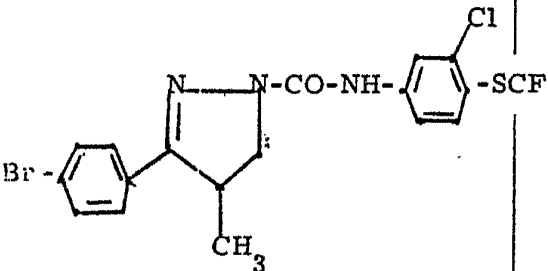
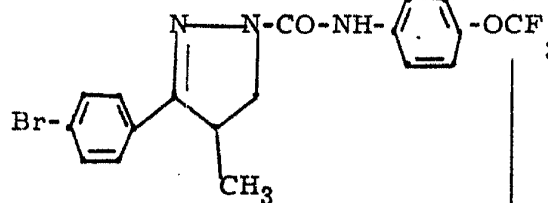
Substancias activas	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 4 días
 (conocido)	0,1 0,01 0,001	100 80 0
	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	0,1 0,01 0,001	100 100 70
	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	0,1 0,01 0,001	100 100 100

TABLA (continuación)

(Insectos que dañan las plantas)

Ensayo con Laphygma

Substancias activas	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 4 días
 <p>Br- CH₃ Cl SCF₃</p>	<p>3 0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 80</p>
 <p>Br- CH₃ OCF₃</p>	<p>3 0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>

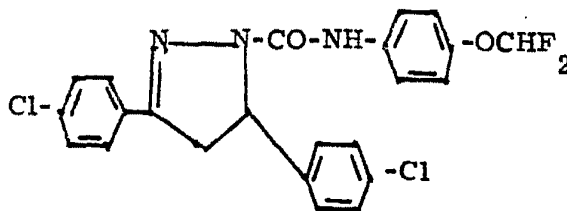
TABLA

Ensayo con larvas de moscas parasitarias

Substancia activa	concentración de la substancia activa en ppm.	efecto letal en % "Lucilia cuprina resistente"
	1,000 300 100	100 100 100
	1,000 300 100	100 100 100
	1,000 100	100 100
	1,000 300 100	100 100 100

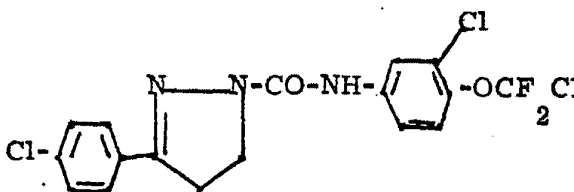
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:



A una solución de 8,74 g (0,03 moles) de 3-(4-cloro-fenil)-5-(4-clorofenil)-2-pirazolina en 100 cm³ de tolueno se agregan a 50°C 5,55 g (0,03 moles) de isocianato de 4-difluorometoxi-fenilo en 20 cm³ de tolueno, y la mezcla se agita durante 2 horas a 80°C. Después de enfriar se aísla el producto precipitado por filtración a succión. Se obtienen 5 g (35% de la teoría) de 1-(4-difluorometoxifenilcarbamoil)-3-(4-clorofenil)-5-(4-clorofenil)-2-pirazolina del punto de fusión 174°C.

Ejemplo 2 :

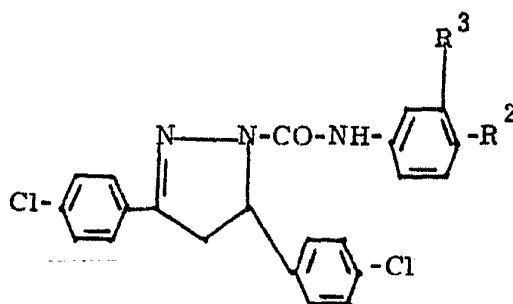


Una solución de 9 g (0,05 moles) de 3-(4-clorofenil)-2-pirazolina en 60 cm³ de tolueno se mezcla a 60°C con 12,7 g (0,05 moles) de isocianato de 3-cloro-4-monoclorodifluorometoxi-fenilo en 20 cm³ de tolueno. La mezcla se agita durante 2 horas a 80°C. Al enfriarse hasta la temperatura ambiente, el producto precipita y se recoge filtrando a succión. Se obtienen 8,5 g (39% de la teoría) de 1-

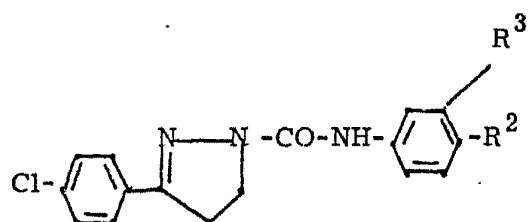
[(3-cloro-4-monoclorodifluorometoxi-fenil)-carbamoil]-3-(4-clorofenil)-2-pirazolina de punto de fusión 161°C.

Analogamente a los ejemplos 1 ó 2 fueron sintetizados los siguientes compuestos. El rendimiento no fue llevado al óptimo.

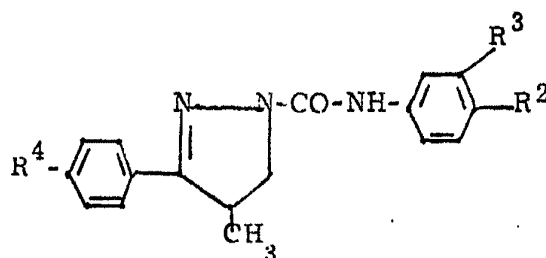
5



Ejemplo No.	R ²	R ³	Punto de fusión °C
3	OCF ₂ Cl	Cl	161
4	SCF ₂ Cl	Cl	165
5	OCF ₃	Cl	173
6	H	SCF ₃	173
7	H	OCF ₃	177
8	SCF ₃	H	160
9	SCF ₃	Cl	193
10	OCF ₃	H	180



Ejemplo No.	R ²	R ³	Punto de fusión °C
11	OCHF ₂	H	150,5
12	SCF ₂ Cl	Cl	180
13	OCF ₃	H	127
14	H	OCF ₃	128
15	H	SCF ₃	155
16	SCF ₃	H	155
17	OCF ₃	Cl	176
18	SCF ₃	Cl	178
19	OCHF ₂	Cl	174
20	OCF ₂ -CHF ₂	H	134

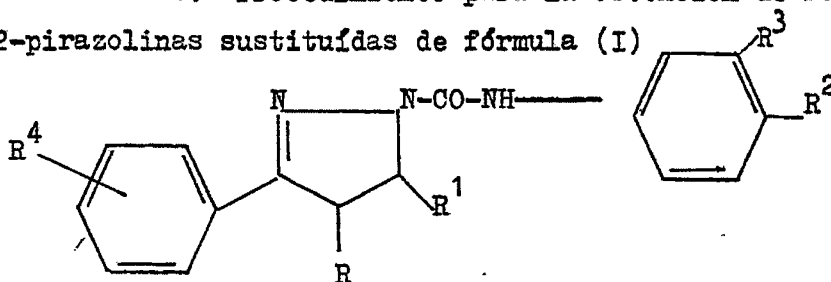


Ejemplo No.	R ²	R ³	R ⁴	Punto de fusión °C
21	OCF ₂ Cl	Cl	, Cl	127
22	OCHF ₂	H	Cl	130-131
23	SCF ₂ Cl	Cl	Cl	158
24	OCHF ₂	H	Br	137-138
25	OCF ₃	H	Br	159
26	H	SCF ₃	Br	140-141
27	SCF ₂ Cl	Cl	Br	173,5
28	OCF ₂ -CF ₂ H	H	Br	187,5
29	SCF ₃	Cl	Br	151,5
30	OCHF ₂	Cl	Br	150

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de fenilcarbamoil-2-pirazolininas sustituidas de fórmula (I)

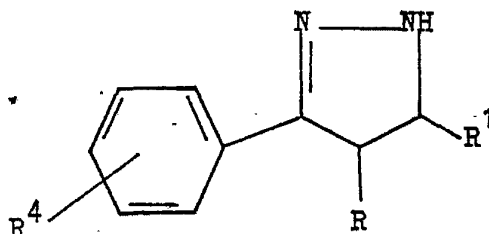


(I)

5 en la cual representan

- R, hidrógeno ó alquilo;
- R¹, hidrógeno o halofenilo;
- R², hidrógeno, haloalcoxi ó haloalquiltio;
- R³, hidrógeno, halógeno, haloalcoxi ó haloalquiltio y
- 10 R⁴, halógeno,

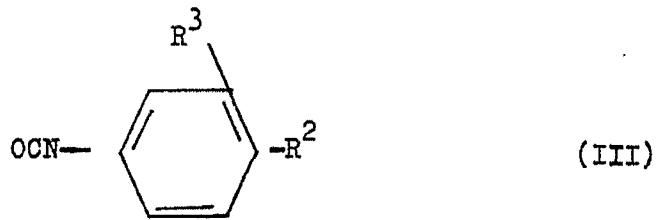
con la condición de que uno de los restos R² ó R³ tienen que ser haloalcoxi ó haloalquiltio, caracterizado porque, en una primera etapa, se hacen reaccionar 2-pirazolininas de fórmula (II)



(II)

15 en la cual R, R¹ y R⁴ tienen los significados arriba indicados, con isocianatos de fenilo de fórmula (III)

Handwritten mark



5 en la cual
R² y R³, tienen los significados arriba indicados, eventualmen-
te en presencia de un disolvente, y en una segunda etapa se com-
binan las fenilcarbamoil-2-pirazolinás sustituidas, con diluyen-
tes y agentes tensioactivos.

2. Procedimiento para la obtención de fenilcar-
bamoil-2-pirazolinás, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

10 Esta Memoria, consta de 28 hojas, escritas
a máquina por una sola cara.

4 ENE 1973

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p.p. Firmado Alejandro Calle López

26