

Brevet N°	86134	GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
du	23 octobre 1985	
Titre délivré :	17 JUIN 1986	



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: FMC CORPORATION, 2000 Market Street, (1)
PHILADELPHIA, Pennsylvania 19103, Etats Unis d'Amérique,
représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en (2)
qualité de mandataire
dépose(nt) ce vingt-trois octobre 1985 quatre-vingt cinq (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)
"Insecticides de pyrazolines."

Coz D / Aon

2. la délégation de pouvoir, datée de Philadelphia, Penn. le 8 octobre 1985
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 23 octobre 1985
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
- Angelina Joy DUGGAN, 24 Pine Knoll Drive, LAWRENCEVILLE, (5)
New Jersey 08648, Etats Unis d'Amérique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) ~~en~~ (7) aux Etats Unis d'Amérique
le 25 octobre 1984 (No. 664.674), le 8 mars 1985 (8)
(no. 709.626) et le 24 septembre 1985 (No. 779.721)
au nom de l'inventrice (9)
domicile
élit(élient) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35 boulevard Royal (10)
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :
23 octobre 1985

à 15 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

D. 52.459

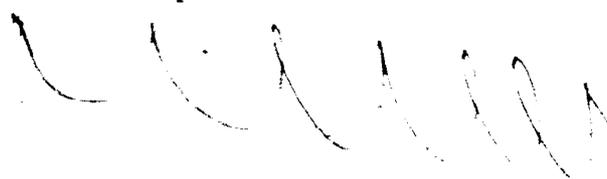
de la demande de brevet / ~~du mode de priorité~~

~~En~~ AUX ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Du 25 octobre 1984,

du 8 mars 1985 et

du 24 septembre 1985



Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: FMC CORPORATION

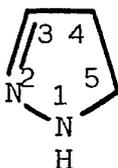
pour: Insecticides de pyrazolines.



Insecticides de pyrazolines.

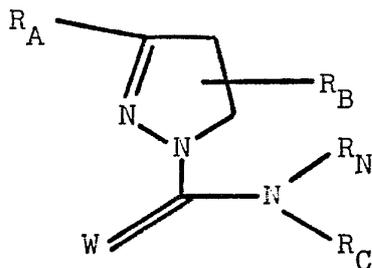
La présente invention concerne le domaine des compositions chimiques d'attaque biologique ; plus particulièrement, elle concerne de nouveaux insecticides de pyrazolines, des procédés et des produits intermédiaires pour ces insecticides, des compositions insecticides contenant ces pyrazolines, ainsi que l'utilisation de ces pyrazolines pour combattre les insectes.

Les pyrazolines sont des composés à noyau hétérocyclique pentagonal répondant à la formule suivante et dans lesquels les atomes du noyau sont numérotés de la façon suivante :



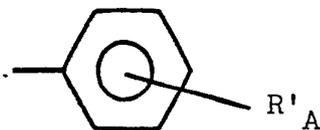
Dans la technique des insecticides, on sait que certains dérivés de 1-carbamoyl-pyrazolines sont des insecticides. Par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.174.393, on décrit l'activité insecticide de 1-carbamoyl-pyrazolines comportant également des substituants phényle dans les positions 3 et 4 du noyau pyrazoline.

La présente invention fournit des pyrazolines répondant à la formule structurale suivante et exerçant une activité insecticide prononcée :



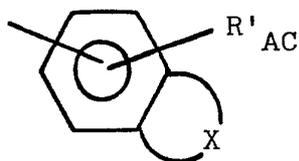
où.

R_A répond à la formule :



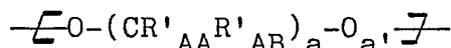
5

où R'_A est choisi parmi le groupe comprenant un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe halo-
 10 alcoxy inférieur, un groupe alcynyl inférieur-oxy et un groupe haloalkyle inférieur ; ou



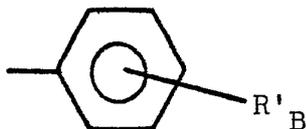
15

où X représente un pont de formule :



où a est égal à 1-3, a' est égal à 0 ou 1, $a+a'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3,
 20 R'_{AA} et R'_{AB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{AC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome
 25 d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

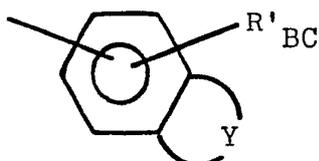
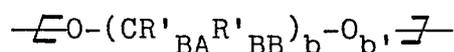
R_B représente un substituant 4 ou 5 de formule :



30

où R'_B est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

5

10 où Y représente un pont de formule :

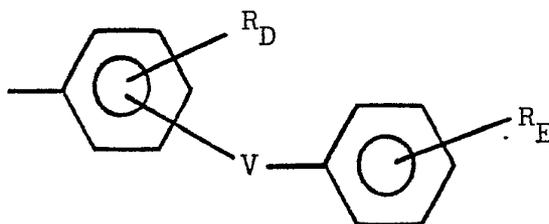
dans laquelle b est égal à 1-3, b' est égal à 0 ou 1, $b+b'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{BA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{BC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

15

20

R_C répond à la formule :

25



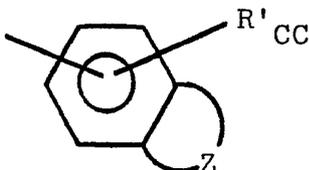
30

35

où R_D est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R_E est choisi parmi un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur, un groupe haloalkyle inférieur, un groupe cyano, un groupe nitro, $-\text{NR}_F\text{R}_G$ où R_F et R_G représentent chacun indépendamment l'un de l'autre

un groupe alkyle inférieur, ainsi que $-SO_n R_H$ où RH représente un groupe alkyle inférieur et n est égal à 0-2 ; ou

5



où Z représente un pont de formule :



10

dans laquelle c est égal à 1-3, c' est égal à 0 ou 1, c+c' est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'CA et R'CB sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur et, dans

15 certains composés, R'CA et R'CB ne représentent pas tous deux un atome d'hydrogène lorsque c est égal à 1 et que c' est égal à 1, tandis que R'CC est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur,

20 un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

R_N représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ; et

25

V et W représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

30

Lorsqu'elles sont utilisées dans la présente spécification, les expressions "halo" et "halogène" désignent le fluor, le chlore ou le brome. L'expression "inférieur" modifiant les groupes "alkyle", "alcoxy", "alcynyloxy" et analogues implique une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée contenant

1-6, de préférence, 1-4 atomes de carbone ; l'expression "halo" associée à un autre terme signifie qu'un ou plusieurs atomes d'hydrogène a ou ont été remplacé(s) par un atome d'halogène.

35

Parmi les pyrazolines précitées, les composés dans lesquels W est un atome d'oxygène, sont préférés pour la plupart des applications, en particulier, lorsque R'_A est un substituant 4, de préférence, un atome d'halogène, par exemple, un atome de chlore ou un atome de fluor, ou encore un groupe haloalcoxy inférieur, par exemple, un groupe difluorométhoxy. Les pyrazolines dans lesquelles R_B est un substituant 4, sont généralement plus actives que les pyrazolines correspondantes substituées en position 5 et les composés dans lesquels R_B est un groupe phényle comportant un substituant R'_B, sont particulièrement intéressants. A cet égard, il est préférable que R'_B soit un substituant 4, en particulier, un atome d'halogène, par exemple, un atome de chlore ou un atome de fluor.

En ce qui concerne R_C, les insecticides les plus intéressants dérivent habituellement des composés comportant un groupe 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yle, un groupe 2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yle, un groupe 2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-6-yle, un groupe 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yle ou un groupe 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yle, ou encore un groupe 4-phénoxyphényle. Dans ce dernier cas, il est préférable que R_D soit un atome d'hydrogène et que R_E soit un substituant 4, en particulier, un groupe haloalcoxy inférieur.

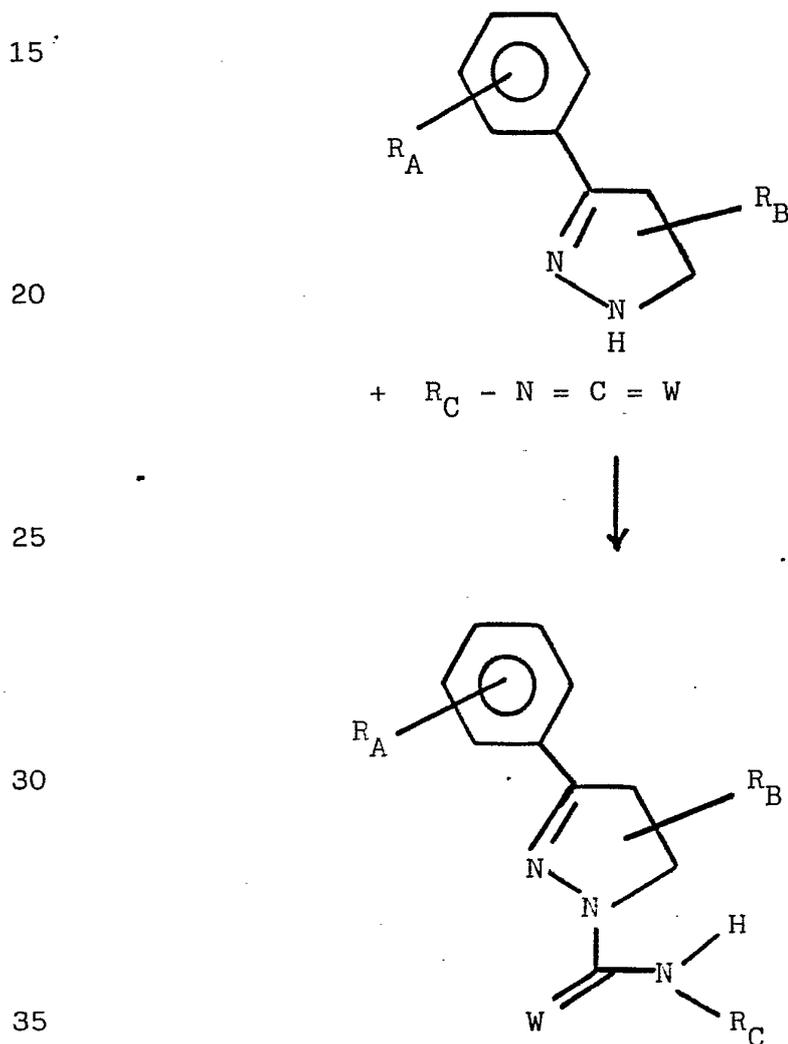
Parmi les pyrazolines de la présente invention exerçant une activité insecticide remarquable, il y a, par exemple, le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, le 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, le 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-

1-carboxamide, le N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluoro-
 benzofuran-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-
 phénylpyrazoline-1-carboxamide, le N-(2,2-difluoro-
 1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-
 5 N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, le 3,4-
 bis-(4-chlorophényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-
 5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, le N-(2,2-difluoro-
 1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-bis-(4-fluorophényl)pyra-
 zoline-1-carboxamide, le 3-(4-chlorophényl)-N-(2,2-
 10 difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)py-
 razoline-1-carboxamide, le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-
 N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-
 N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, le 3-(4-
 chlorophényl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-
 15 4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, le N-[4-(4-difluoro-
 méthoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)-
 4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, le 3-(4-
 difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-
 dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-
 20 1-carboxamide, le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-
 fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluoro-
 benzofuran-6-yl)pyrazoline-1-carboxamide, le 4-(4-
 chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-
 5-yl)-3-phényl-pyrazoline-1-carboxamide, le 3-(4-
 25 chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-
 diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide,
 le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-
 N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-
 1-carboxamide et le 4-(4-chlorophényl)-3-(4-difluoro-
 30 méthoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-
 5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

De même, dans le cadre de la présente in-
 vention, on envisage des compositions insecticides
 comprenant, en une quantité efficace du point de vue
 35 insecticide, au moins une des pyrazolines précitées

en mélange avec un support acceptable du point de vue agricole. En outre, la présente invention englobe un procédé en vue de combattre les insectes, ce procédé consistant à appliquer, à l'endroit où l'on désire combattre les insectes, au moins une des pyrazolines précitées en une quantité efficace du point de vue insecticide.

Les pyrazolines de la présente invention peuvent être préparées en couplant un isocyanate ou un isothiocyanate aromatique approprié avec une pyrazoline substituée de manière appropriée, soit un procédé rentrant dans le cadre de la présente invention, à savoir :



Le produit peut être alkylé par des procédés bien connus pour former les pyrazolines N-alkylées correspondantes.

Les pyrazolines de départ substituées de manière appropriée sont des matières généralement connues. On peut préparer les isocyanates et les isothiocyanates requis à partir des amines correspondantes. Un certain nombre de ces amines sont disponibles dans le commerce. On peut préparer d'autres amines intéressantes par les procédés décrits dans les exemples suivants.

Exemple 1

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide

Sous une atmosphère d'azote sec, pendant deux jours, on a chauffé, à 70°C, un mélange agité de 10,9 g (0,077 mole) de 4-fluoronitrobenzène, de 9,95 g (0,077 mole) de 4-chlorophénol et de 11,8 g (0,085 mole) de carbonate de potassium dans 175 ml de diméthylsulfoxyde. On a refroidi et filtré le mélange réactionnel. On a dilué le filtrat avec de l'eau jusqu'à ce qu'on obtienne un volume d'un litre. On a extrait ce mélange avec trois portions de 200 ml d'éther diéthylique. On a lavé l'extrait d'éther combiné avec de l'eau, puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. On a séché l'extrait lavé sur du sulfate de sodium anhydre et on l'a filtré. Par évaporation du filtrat sous pression réduite, on a obtenu 13,5 g de 4-(4-chlorophénoxy)nitrobenzène (point de fusion : 67-70°C).

L'hydrogénation de 13,5 g (0,054 mole) de 4-(4-chlorophénoxy)nitrobenzène avec une quantité catalytique (0,15 g) d'oxyde de platine dans 250 ml de tétrahydrofurane a donné un rendement quantitatif de 4-(4-chlorophénoxy)aniline.

A une solution agitée de 0,75 g (0,0034 mole) de 4-(4-chlorophénoxy)aniline dans 25 ml de toluène, on a ajouté goutte à goutte une solution de 0,43 ml (0,0036 mole) de chloroformiate de tri-chlorométhyle dans 20 ml de toluène. Au terme de l'addition, on a chauffé le mélange à 85°C pendant trois heures. On a refroidi ce mélange à la température ambiante et on a évaporé le solvant sous pression réduite pour obtenir un résidu. On a dissous ce résidu dans 25 ml d'éther diéthylique. On a ajouté goutte à goutte cette solution à une bouillie agitée de 1 g (0,0034 mole) de 3-(4-chlorophényl)-4-phénylpyrazoline dans de l'éther diéthylique. On a ajouté trois gouttes de triéthylamine et on a agité le mélange à la température ambiante pendant deux jours. On a évaporé le solvant du mélange pour obtenir 0,92 g de 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide (point de fusion : 158-161°C).

20 Analyse :

Calculé : C 66,92 ; H 4,22

Trouvé : C 66,06 ; H 4,95

Spectre de résonance magnétique nucléaire : 8,06 parties par million (CDCl₃).

25

Exemple 2

3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide

Au cours d'une période d'une heure, on a ajouté goutte à goutte un mélange glacé de 43 ml d'acide nitrique concentré et de 50 ml d'acide sulfurique concentré à 100 g (0,67 mole) de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne tout en maintenant la température à 5°C. Au terme de l'addition, on a agité le mélange à 0°C pendant 2,5 heures. On a versé le mélange réactionnel dans de l'eau glacée et on a

extrait le tout avec de l'éther diéthylique. On a séché l'extrait sur du chlorure de magnésium anhydre et on l'a filtré. Par évaporation du filtrat sous pression réduite, on a obtenu une huile noire. En purifiant cette huile par chromatographie en colonne sur du gel de silice en éluant avec un mélange 9:1 de toluène et de n-hexane, on a obtenu 50 g de 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-5-nitrobenzofuranne sous forme d'un solide.

10 Par hydrogénation de 20 g (0,1 mole) de 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-5-nitrobenzofuranne avec une quantité catalytique (0,2 g) d'oxyde de platine dans 250 ml de méthanol, on a obtenu 16,6 g de 5-amino-2,3-dihydro-2,2-diméthyl-benzofuranne.

15 On a ajouté goutte à goutte une solution de 0,43 ml (0,0036 mole) de chloroformiate de trichlorométhyle dans 20 ml de toluène à une solution agitée de 0,56 g (0,0034 mole) de 5-amino-2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuranne dans 20 ml de toluène. Au
20 terme de l'addition, on a chauffé le mélange à reflux pendant 3 heures. On a refroidi le mélange à la température ambiante et on a évaporé le solvant sous pression réduite pour obtenir un résidu. On a dissous ce résidu dans 25 ml d'éther diéthylique sec
25 et on a ajouté goutte à goutte la solution obtenue à un mélange agité de 1 g (0,0034 mole) de 3-(4-chlorophényl)-4-phényl-pyrazoline et de trois gouttes de triéthylamine dans 25 ml d'éther diéthylique. On a agité le mélange réactionnel à la température
30 ambiante pendant environ 18 heures, période au terme de laquelle on a filtré un solide du mélange. On a formé une bouillie du gâteau de filtre dans de l'éthanol et on l'a récupéré par filtration pour obtenir 0,47 g de 3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phényl-pyrazoline-1-carbo-

xamide (point de fusion : 160-162°C).

Analyse :

Calculé : C 70,00 ; H 5,43

Trouvé : C 69,50 ; H 3,36

5 Spectre de résonance magnétique nucléaire : 9 parties
par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

D'autres membres de la série que l'on prépare
par des techniques semblables, sont donnés dans les
exemples supplémentaires suivants. Les points de
10 fusion sont indiqués en degrés Celsius. Dans certains
cas, on indique également le singulet du spectre de
résonance magnétique nucléaire correspondant au proton
=NH caractérisant ces composés. Sauf indication
contraire, le solvant du spectre de résonance magné-
15 tique nucléaire est CDCl₃. Dans certains cas, on
indique les analyses élémentaires.

Exemple 3

3,4-diphényl-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxa-
mide, point de fusion : 184-188°C, 9,17 parties par
20 million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 4

N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3,4-diphénylpyrazoline-
1-carboxamide, point de fusion : 146-149°C, 8,83 par-
ties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

25 Exemple 5

3-(4-chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazo-
line-1-carboxamide, point de fusion : 163-166°C,
8,03 parties par million.

Exemple 6

30 N-(4-phénoxyphényl)-4-phényl-3-(4-trifluorométhylphé-
nyl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 188-
190°C, 8,10 parties par million.

Exemple 7

35 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-
1-carboxamide, point de fusion : 189-193°C, 8,20 par-

ties par million (CDCl_3 /diméthylsulfoxyde- d_6).

Exemple 8

3-(4-chlorophényl)-N-(3-méthyl-4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
 5 151-157°C, 9,13 parties par million (diméthylsulfoxyde- d_6).

Exemple 9

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(2-fluorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
 10 153-155°C, 8,16 parties par million.

Exemple 10

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(3-fluorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
 15 173-175°C, 9,33 parties par million (diméthylsulfoxyde- d_6).

Exemple 11

N-[4-(3-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
 20 169-174°C, 9,30 parties par million (diméthylsulfoxyde- d_6).

Exemple 12

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-fluorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
 25 164-167°C, 8,13 parties par million .

Exemple 13

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-trifluorométhylphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 161-164°C, 8,03 parties par million.

Exemple 14

30 N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 103-107°C, 8,00 parties par million.

Exemple 15

35 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(3-méthyl-4-phénoxyphényl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 188-190°C,

9,23 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 16

3,4-bis-(4-chlorophényl)-N- \square 4-(2-fluorophénoxy)phényl \square -pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
5 160-162°C, 8,10 parties par million.

Exemple 17

3,4-bis-(4-chlorophényl)-N- \square 4-(3-fluorophénoxy)phényl \square -pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
10 144-146°C, 9,20 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 18

N- \square 4-(3-chlorophénoxy)phényl \square -3,4-bis-(4-chlorophényl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
15 135-140°C, 9,30 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 19

3,4-bis-(4-chlorophényl)-N- \square 4-(4-fluorophénoxy)phényl \square -pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
20 168-170°C, 9,23 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 20

N- \square 4-(4-chlorophénoxy)phényl \square -3,4-bis-(4-chlorophényl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
25 154-156°C, 9,30 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 21

3,4-bis-(4-chlorophényl)-N- \square 4-(4-trifluorométhylphénoxy)phényl \square -pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 191-194°C, 9,30 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 22

3-(4-chlorophényl)-4-phényl-N-(4-phénylthiophényl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 157-162°C, 8,20 parties par million.

Exemple 23

3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(4-phénylthiophényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 169-171°C, 8,20 parties par million.

5

Exemple 24

3,5-bis-(4-chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 168-170°C, 8,30 parties par million (CDCl₃/diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 25

10 3-(4-chlorophényl)-5-(4-trifluorométhylphényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 164-167°C, 8,00 parties par million.

Exemple 26

15 3,5-bis-(4-chlorophényl)-N-[4-(2-fluorophénoxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 174-178°C ; 8,50 parties par million.

Exemple 27

20 3,5-bis-(4-chlorophényl)-N-[4-(3-fluorophénoxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 164-168°C, 9,00 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 28

25 3,5-bis-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-fluorophénoxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 165-167°C, 9,16 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 29

30 N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3,5-bis-(4-chlorophényl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 142-144°C, 9,20 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 30

35 3,5-bis-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-trifluorométhylphénoxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 155-158, 8,43 parties par million (CDCl₃/

diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 31

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-trifluorométhylphénoxy)-
phényl]-5-(4-trifluorométhylphényl)pyrazoline-1-
5 carboxamide, point de fusion : 144-146°C, 8,06
parties par million.

Exemple 32

N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-5-(4-chlorophényl)-
3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide,
10 point de fusion : 66-70°C, 8,60 parties par million
(diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 33

5-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-(4-
phénoxyphényl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de
15 fusion : 125-128°C, 8,36 parties par million (CDCl₃/
diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 34

5-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phé-
nyl]-3-(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide,
20 point de fusion : 174-175°C, 8,06 parties par million.

Exemple 35

N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3,4-di-
phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
139-143, 7,96 parties par million.

25

Exemple 36

3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-di-
méthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxa-
mide, point de fusion : 75-82°C, 7,96 parties par
million.

30

Exemple 37

(+)-3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-di-
méthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point
de fusion : 134-137°C, 7,93 parties par million.

Exemple 38

35 3,5-bis-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthyl-

benzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 175-180°C, 8,86 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 39

5 N-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3-(4-chlorophényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 112-115°C, 7,96 parties par million.

Exemple 40

10 N-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3,4-bis-(4-chlorophényl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 140-145°C, 7,96 parties par million.

Exemple 41

15 3-(4-chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carbothioamide, point de fusion : 105-110°C, 10,30 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 42

20 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carbothioamide, point de fusion : 151-153°C, 9,26 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 43

N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3,4-bis-(4-chlorophényl)-pyrazoline-1-carbothioamide, point de fusion : 179-183°C, 9,10 parties par million.

Exemple 44

25 3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carbothioamide, point de fusion : 92-95°C, 10,12 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 45

30 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carbothioamide, point de fusion : 149-154°C, 9,00 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 46

35 N-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3,5-bis-(4-chlorophényl)-

pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 83-85°C, 9,33 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 47

5-(4-chlorophényl)-3-(4-trifluorométhylphényl)-N-
 5 [4-(4-trifluorométhylphénoxy)phényl]pyrazoline-1-
 carboxamide, point de fusion : 183-185°C, 8,77 parties par million (CDCl₃/diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 48

10 N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-
3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-
carboxamide

Dans un flacon à pression, on a déposé 15 g (0,086 mole) de 2-chloro-4-nitrophénol, 11,9 g (0,086 mole) de carbonate de potassium, 1,5 g
 15 (0,02 mole) de propane-thiol, 33,7 g (0,13 mole) de 1,2-dibromotétrafluoréthane et 115 ml de N,N-diméthylformamide. On a scellé le flacon à pression et on a agité le mélange à 50°C pendant 48 heures. On a refroidi le flacon à pression à la température ambiante, on a ouvert et on en a versé le contenu dans un entonnoir de séparation. Dans ce dernier, on a ajouté environ 200 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 2N. On a extrait le mélange obtenu avec quatre portions de 300 ml d'éther diéthylique. On
 25 a combiné les extraits et on les a lavés avec deux portions de 100 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 2N. On a séché l'extrait lavé sur du sulfate de magnésium anhydre et on l'a filtré. On a évaporé le filtrat sous pression réduite pour obtenir une
 30 huile. On a répété trois fois la réaction décrite ci-dessus. On a combiné les huiles résiduelles provenant des quatre expériences et on les a purifiées par chromatographie en colonne sur du gel de silice en éluant avec un mélange 95:5 de n-heptane et de
 35 toluène pour obtenir 57,6 g de 3-chloro-4-(2-bromo-

1,1,2,2-tétrafluoréthoxy)nitrobenzène sous forme d'une huile.

Dans un flacon à pression, on a placé 10 g (0,028 mole) de 3-chloro-4-(2-bromo-1,1,2,2-tétrafluoréthoxy)nitrobenzène, 9 g (0,14 mole) de poudre de cuivre (200 mailles), 0,45 g (0,0028 mole) de 2,2'-bipyridyle et 40 ml de diméthylsulfoxyde. On a scellé le flacon à pression et on a agité le mélange réactionnel à 190-195°C pendant 2 heures. On a refroidi le flacon à pression à la température ambiante, on l'a ouvert et on en a versé le contenu dans un entonnoir de séparation. Dans cet entonnoir, on a ajouté environ 200 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 2N. On a extrait le mélange avec trois portions de 150 ml d'éther diéthylique. On a combiné les extraits et on les a lavés successivement avec 200 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 2N, 200 ml d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium et 200 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 2N. On a séché l'extrait lavé sur du sulfate de magnésium anhydre et on l'a filtré. On a évaporé le solvant sous pression réduite pour obtenir une huile. On a répété six fois de plus la réaction décrite ci-dessus. On a combiné les huiles résiduelles provenant des sept expériences et on les a soumises à une chromatographie en colonne sur du gel de silice en éluant avec du toluène pour obtenir une huile jaune. On a dissous cette huile dans 125 ml de méthyl-cyclohexane et on a déposé la solution dans un congélateur pendant environ 18 heures. Il s'est formé des cristaux que l'on a recueillis par filtration pour obtenir 20,7 g de 2,2,3,3-tétrafluoro-5-nitrobenzofuranne. On a évaporé le filtrat sous pression réduite pour obtenir une huile. En distillant cette huile sous pression réduite, on a obtenu

une quantité supplémentaire de 3 g de produit (point d'ébullition : 75°C/0,2 mm de Hg). L'hydrogénation de 2,15 g (0,011 mole) de 2,2,3,3-tétrafluoro-5-nitrobenzène avec une quantité catalytique (0,25 g) d'oxyde de platine dans 150 ml de méthanol a donné 2,15 g de 5-amino-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuranne.

A une solution agitée de 8 ml de phosgène à 20% dans du toluène, on a ajouté goutte à goutte une solution de 0,75 g (0,0036 mole) de 5-amino-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuranne dissous dans 109 ml de toluène. Au terme de l'addition, on a chauffé le mélange à reflux pendant deux heures. On a refroidi le mélange et on a éliminé le solvant par évaporation sous pression réduite pour obtenir un résidu. On a dissous ce résidu dans 15 ml d'éther diéthylique et on a ajouté la solution obtenue à une solution agitée de 1,04 g (0,0036 mole) de 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline et de trois gouttes de triéthylamine dans 100 ml d'éther diéthylique. Au terme de l'addition, on a chauffé le mélange à reflux pendant une heure, puis on l'a refroidi à la température ambiante et on l'a agité pendant environ 18 heures. On a éliminé le solvant du mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite pour obtenir un résidu solide. Par recristallisation dans de l'éthanol, on a obtenu 0,99 g de N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide (point de fusion : 155-159°C).

Analyse :

Calculé : C 58,58 ; H 3,29

Trouvé : C 57,81 ; H 3,75.

Spectre de résonance magnétique nucléaire : 8,16 parties par million.

Exemple 493,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide

5 A une solution froide (5 à 10°C) de 24 ml
de phosgène à 20% dans du toluène, on a ajouté goutte
à goutte une solution de 1,18 g (0,0068 mole) de
5-amino-2,2-difluoro-1,3-benzodioxole préparé par le
procédé décrit dans la littérature et dissous dans
80 ml de tétrahydrofurane. Au terme de l'addition,
10 on a agité le mélange à 2°C pendant une heure, puis
à la température de reflux pendant 2 heures. On a
éaporé le solvant sous pression réduite pour obtenir
1,4 g d'un résidu liquide. Dans un ballon réaction-
nel propre, on a ajouté lentement 0,68 g de ce résidu
15 à une solution agitée de 0,93 g (0,0032 mole) de 3,4-
bis-(4-chlorophényl)pyrazoline et de trois gouttes de
triéthylamine dans 20 ml d'éther diéthylique. Au
terme de l'addition, on a agité le mélange à la tem-
pérature ambiante pendant environ 18 heures. Une
20 faible quantité d'un solide était présente dans le
mélange réactionnel et on l'a éliminée par filtra-
tion. On a éaporé le filtrat sous pression réduite
pour obtenir un résidu. La purification de ce résidu
par chromatographie en colonne sur du gel de silice
25 en éluant avec un mélange 1:1 de n-heptane et d'acé-
tate d'éthyle a donné 1,3 g de 3,4-bis-(4-chloro-
phényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-pyrazo-
line-1-carboxamide (point de fusion : 150-155°C).

Analyse :

30 Calculé : C 56,34 ; H 3,08

Trouvé : C 57,16 ; H 2,89

Spectre de résonance magnétique nucléaire : 8,10
parties par million.

Le composé de l'exemple 50 a été préparé de la même manière.

Exemple 50

5 N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 135-138°C ; 8,10 parties par million.

Exemple 51

10 3-(4-fluorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 187-191 ; 8,10 parties par million.

Exemple 52

15 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 139-144°C ; 8,10 parties par million.

Exemple 53

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)-phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 170-174°C ; 8,10 parties par million.

Exemple 54

20 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-nitrophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 187-189°C ; 8,30 parties par million.

Exemple 55

25 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-méthoxyphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 159-160°C ; 8,07 parties par million.

Exemple 56

30 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)-phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 181-184°C ; 8,07 parties par million.

Exemple 57

N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-trifluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 132-134°C ; 8,16 parties par million.

Exemple 58

N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-phényl-3-[4-(2-propynyloxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 160-164°C ; 8,13 parties par million.

5

Exemple 59

3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 220-223°C ; 8,06 parties par million.

Exemple 60

10 4-(4-chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 153-155°C ; 8,16 parties par million.

Exemple 61

15 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 194-198°C ; 8,16 parties par million.

Exemple 62

20 N-[4-(2-chlorophénoxy)phényl]-3,4-bis-(4-chlorophényl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 182-186°C ; 8,10 parties par million.

Exemple 63

3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-méthoxyphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide ; 8,20 parties par million.

25

Exemple 64

3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 178-179°C ; 8,10 parties par million.

Exemple 65

30 N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 143-145°C ; 8,03 parties par million.

Exemple 66

35 3-(4-chlorophényl)-4-(4-méthylphényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :

165-168°C ; 8,10 parties par million.

Exemple 67

5 N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)-
4-(4-méthoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point
de fusion : 169-173°C ; 8,07 parties par million.

Exemple 68

10 4-(4-fluorophényl)-3-(4-méthoxyphényl)-N-(4-phénoxy-
phényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
184-187°C ; 8,17 parties par million.

Exemple 69

10 N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluo-
rométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-
carboxamide ; 8,10 parties par million.

Exemple 70

15 N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)-
4-phénylpyrazoline-1-thiocarboxamide, point de
fusion : 179-183°C ; 9,10 parties par million.

Exemple 71

20 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-
phénylpyrazoline-1-thiocarboxamide, point de fusion :
132-136°C ; 9,13 parties par million.

Exemple 72

25 4-(4-chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-3-phénylpyra-
zoline-1-thiocarboxamide, point de fusion : 131-133°C ;
9,16 parties par million.

Exemple 73

30 N-[4-(4-chlorophénylthio)phényl]-3,4-diphénylpyrazo-
line-1-carboxamide, point de fusion : 186-190°C ;
8,20 parties par million.

Exemple 74

30 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénylthio)phényl]-
4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
178-181°C ; 8,23 parties par million.

Exemple 75

3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phényl-N-(4-phényl-thiophényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 135-140°C ; 8,13 parties par million.

5

Exemple 76

3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-fluorophénylthio)-phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 171-175°C ; 8,20 parties par million.

Exemple 77

10 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénylthio)-phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 151-156 ; 8,13 parties par million.

Exemple 78

15 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-[4-(3-chlorophénoxy)-phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 135-140°C ; 9,20 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 79

20 3-(4-méthoxyphényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 188-192°C ; 8,46 parties par million (CDCl₃/diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 80

25 3-[4-(2-propynyloxy)phényl]N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 121-126°C ; 8,10 parties par million.

Exemple 81

3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 155-158°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 82

30 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide ; 7,93 parties par million.

Exemple 83

35 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :

214-216°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 84

3-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point
5 de fusion : 156-160°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 85

3-(4-méthoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point
10 de fusion : 164-169°C ; 8,00 parties par million.

Exemple 86

3-(4-trifluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 81-83°C ; 7,98 parties par
15 million.

Exemple 87

N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phényl-3-[4-(2-propynyloxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 175-179°C ; 8,00 parties par million.

Exemple 88

20 3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 223-227°C ; 8,90 parties par million (diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 89

25 4-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide ; 8,00 parties par million.

Exemple 90

30 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 161-166°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 91

35 3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 169-171°C ; 7,96 parties par million.

Exemple 92

3-(4-chlorophényl)-4-(4-méthylphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 137-139°C ; 7,96 parties par million.

5

Exemple 93

3-(4-chlorophényl)-4-(4-méthoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 182-186°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 94

10 4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-(4-méthoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 179-182°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 95

15 4-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-(4-méthoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 157-160°C ; 7,96 parties par million.

Exemple 96

20 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 169-172°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 97

25 4-(4-chlorophényl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 90-95°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 98

30 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-6-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 152-157°C ; 8,33 parties par million.

Exemple 99

35 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-6-yl)pyrazoline-

1-carboxamide, point de fusion : 110-114°C ; 8,33 parties par million.

Exemple 100

5 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 155-159°C ; 8,20 parties par million.

Exemple 101

10 3-(4-chlorophényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 182-186°C ; 7,96 parties par million.

Exemple 102

15 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 148-150°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 103

20 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 168-169°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 104

N-(1,4-benzodioxan-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide ; 7,93 parties par million.

Exemple 105

25 N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 110-114°C.

Exemple 106

30 4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(4-phénoxyphényl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 195-197°C ; 8,03 parties par million.

Exemple 107

35 3-(4-chlorophényl)-N-[4-[4-(1,1-diméthyléthyl)phénoxy]-phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 192,5-194°C ; 8,03 parties par million.

Exemple 108

3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-(4-méthylphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 162-164°C ; 8,03 parties par million.

5

Exemple 109

3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-(1,1-diméthyléthyl)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 188-198°C ; 8,03 parties par million.

10

Exemple 110

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(1-méthyléthyl)phénoxy]phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 181-182,5 ; 8,06 parties par million.

Exemple 111

15 3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-(1-méthyléthyl)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 186-187°C ; 8,60 parties par million (CDCl₃/diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 112

20 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-méthylphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 150-151°C ; 8,06 parties par million.

Exemple 113

25 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(1-méthyléthoxy)phénoxy]phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 158-160,5°C ; 8,06 parties par million.

Exemple 114

30 3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-(1-méthyléthoxy)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 213-216°C ; 8,66 parties par million (CDCl₃/diméthylsulfoxyde-d₆)

Exemple 115

35 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-[4-(1-méthyléthoxy)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 134-136°C ; 8,06 parties par million.

Exemple 116

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion :
197-198,5°C; 8,70 parties par million (CDCl₃/diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 117

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-[4-(1,1-diméthyléthyl)-phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 189-192°C ; 8,70 parties par million (CDCl₃/diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 118

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-[4-(4-cyanophénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 198-200°C ; 8,13 parties par million.

Exemple 119

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-[4-(N,N-diméthylamino)-phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 148-150°C ; 8,02 parties par million.

Exemple 120

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-cyanophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 170-172°C ; 8,16 parties par million.

Exemple 121

N-(1,4-benzodioxan-6-yl)-4-(4-chlorophényl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 124-128°C ; 7,93 parties par million.

Exemple 122

3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-N-méthylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 150-155°C.

Exemple 123

N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 214-216°C; 8,83 parties par million (CDCl₃/diméthylsulfoxyde-d₆).

Exemple 124

N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-bis-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 178-180°C ; 8,10 parties par million.

5

Exemple 125

3-(4-chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 147-151°C ; 8,06 parties par million.

Exemple 126

10 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 127

15 3-(4-chlorophényl)-4-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, point de fusion : 155-159°C ; 7,96 parties par million.

Exemple 128

20 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-difluorobenzofuran-5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 129

25 4-(4-chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide ; 8,06 parties par million.

Exemple 130

4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-fluorométhoxyphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide.

30

Exemple 131

4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 132

35 4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 133

4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

5

Exemple 134

4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 135

10 4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 136

15 4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 137

20 4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 138

4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

25

Exemple 139

4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 140

30 4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 141

35 4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 142

4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 143

5 4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N- \square 4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl \square -3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 144

4-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N- \square 4-(4-chlorophénoxy)phényl \square -3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

10

Exemple 145

4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N- \square 4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl \square -3-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 146

15 N- \square 4-(4-chlorophénoxy)phényl \square -4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 147

4-N-bis-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

20

Exemple 148

4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

25

Exemple 149

4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 150

30 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N- \square 4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl \square -3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 151

35 N- \square 4-(4-chlorophénoxy)phényl \square -4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 152

4-N-bis-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 153

5 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 154

10 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(2,3-dihydro-2,3-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 155

15 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 156

20 N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 157

4-N-bis-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 158

25 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 159

30 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 160

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 161

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 162

5 4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 163

10 4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 164

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

15 Exemple 165

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 166

20 4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 167

25 4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 168

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

30 Exemple 169

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 170

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 171

5 4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 172

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

10

Exemple 173

4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tetrafluorobenzofuran-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 174

15 4-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 175

3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-4-(4-fluorophényl)-N-méthylpyrazoline-1-carboxamide.

20

Exemple 176

3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 177

25 3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 178

3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tetrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

30

Exemple 179

3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 180

3-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

5

Exemple 181

N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)-N-méthylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 182

10 3-N-bis-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 183

15 3-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 184

3-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

20

Exemple 185

3-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 186

25 3-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 187

3-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 188

30 3-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 189

3-(1,4-benzodioxan-6-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 190

N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

5

Exemple 191

N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 192

10 N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 193

15 N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 194

3-N-bis-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

20

Exemple 195

N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-4-(4-fluorophényl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 196

25 N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-(4-fluorophényl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 197

N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 198

30 4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 199

35 4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-N-méthyl-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-

carboxamide.

Exemple 200

5 N- \square 4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl \square -4-(3-fluorophényl)-N-méthyl-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 201

N- \square 4-(4-chlorophénoxy)phényl \square -4-(3-fluorophényl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 202

10 N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(3-fluorophényl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 203

15 4-(3-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 204

4-(3-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 205

20 N- \square 4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl \square -4-(2-fluorophényl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 206

25 N- \square 4-(4-chlorophénoxy)phényl \square -4-(3-fluorophényl)-N-méthyl-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 207

N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(2-fluorophényl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 208

30 4-(2-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 209

35 4-(2-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 210

N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(3-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 211

5 N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(3-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 212

10 N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(3-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-méthylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 213

15 3-(3-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 214

3-(3-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 215

20 N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(2-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 216

N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-(2-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 217

25 N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(2-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 218

30 3-(2-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-N-méthylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 219

3-(2-fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 220

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3,7-pentafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 221

5 4-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3,7-pentafluorobenzofuran-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 222

10 N-(2,3-dihydro-2,2,3,3,7-pentafluorobenzofuran-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 223

15 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3,7-pentafluorobenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 224

3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3,7-pentafluorobenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 225

20 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(2,2,6-triméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 226

4-(4-chlorophényl)-N-(2,2,6-triméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 227

25 N-(2,2,6-triméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 228

30 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,2,6-triméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 229

3-(4-chlorophényl)-N-(2,2,6-triméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 230

35 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(7-méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 231

4-(chlorophényl)-N-(7-méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 232

5 N-(7-méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 233

3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(7-méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

10

Exemple 234

3-(4-chlorophényl)-N-(7-méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 235

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-[2,2-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]pyrazoline-1-carboxamide.

15

Exemple 236

4-(4-chlorophényl)-N-[2,2-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

20

Exemple 237

N-[2,2-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 238

3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-[2,2-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

25

Exemple 239

3-(4-chlorophényl)-N-[2,2-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

30

Exemple 240

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-7-éthyl-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 241

4-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-7-éthyl-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

5

Exemple 242

N-(2,3-dihydro-7-éthyl-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 243

10

3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-7-éthyl-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 244

15

3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-7-éthyl-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 245

3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-méthylsulfonylphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 246

20

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-[4-(4-méthylsulfonylphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 247

3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-[4-(4-méthylsulfonylphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

25

Exemple 248

3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-(4-méthylsulfonylphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 249

30

N-[4-(4-méthylsulfonylphénoxy)phényl]-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 250

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-7-difluorométhoxy-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 251

4-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-7-difluorométhoxy-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

5

Exemple 252

N-(2,3-dihydro-7-difluorométhoxy-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 253

10

3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-7-difluorométhoxy-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 254

15

3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-7-difluorométhoxy-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 255

N-(7-chlorométhyl-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-bis-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 256

20

N-(7-chlorométhyl-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-chlorophényl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 257

25

N-(7-chlorométhyl-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 258

N-(7-chlorométhyl-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

30

Exemple 259

N-(7-chlorométhyl-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-chlorophényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 260

N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3- $\left[\begin{array}{l} 7- \\ (1\text{-méthyléthyl})-2,2\text{-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl} \end{array} \right]$ -
4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

5

Exemple 261

N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-(7-
méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phényl-
pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 262

10 N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-(7-
fluoro-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phényl-
pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 263

15 N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-(7-di-
fluorométhoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-
phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 264

20 N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-fluoro-
phényl)-4-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-
pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 265

N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-fluoro-
phényl)-4-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-
5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

25

Exemple 266

N- $\left[\begin{array}{l} 3-(4\text{-trifluorométhylphénoxy})\text{phényl} \\ 3,4\text{-bis-(4-fluorophényl)} \end{array} \right]$ -3,4-bis-(4-
fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 267

30 N- $\left[\begin{array}{l} 3-(4\text{-fluorophénoxy})\text{phényl} \\ 3,4\text{-bis-(4-fluorophé-} \\ \text{nyl)} \end{array} \right]$ -3,4-bis-(4-fluorophé-
nyl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 268

N- $\left[\begin{array}{l} 3-(4\text{-difluorométhoxyphénoxy})\text{phényl} \\ 3,4\text{-bis-(4-fluorophényl)} \end{array} \right]$ -3,4-bis-(4-
fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 269

3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-[3-(4-méthylphénoxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 270

5 3-(7-chlorométhyl-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-N-bis-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 271

10 N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-[7-(1-méthyléthyl)-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl]-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 272

N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-(7-méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

15 Exemple 273

N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-(7-fluoro-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 274

20 N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-(7-difluorométhoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 275

25 4-(7-chlorométhyl-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-N-bis-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Lors de l'utilisation normale des pyrazolines insecticides de la présente invention, les pyrazolines ne sont habituellement pas utilisées sans mélange ou dilution, mais elles sont habituellement employées dans une composition formulée de manière appropriée compatible avec le procédé d'application et comprenant une pyrazoline en une quantité efficace du point de vue insecticide. Tout comme la plupart des agents pesticides, les pyrazolines de la présente invention peuvent être mélangées avec les supports

35

et les agents tensio-actifs acceptables du point de vue agricole que l'on emploie normalement pour faciliter la dispersion des ingrédients actifs en admettant le fait que la formulation et le mode d'application d'un insecticide peuvent influencer l'activité de la matière. Les pyrazolines de la présente invention peuvent être appliquées, par exemple, sous forme de pulvérisations, de poussières ou de granulés sur la surface où l'on désire effectuer un contrôle pesticide, le type d'application variant évidemment en fonction du parasite et de l'environnement. C'est ainsi que les pyrazolines de la présente invention peuvent être formulées sous forme de granulés en grosses particules, sous forme de poussières poudreuses, sous forme de poudres mouillables, sous forme de concentrats émulsionnables, sous forme de solutions et analogues.

Les granulés peuvent comporter des particules poreuses ou non poreuses telles que, par exemple, le sable ou l'argile d'attapulгите servant de supports pour les pyrazolines. Les particules des granulés sont relativement grosses et elles ont spécifiquement un diamètre d'environ 400-2.500 microns. Les particules sont imprégnées de la pyrazoline en solution ou elles sont enduites de cette pyrazoline en utilisant parfois un adhésif. Les granulés contiennent généralement 0,05-10%, de préférence, 0,5-5% d'ingrédient actif en tant que quantité efficace du point de vue insecticide.

Les poussières sont des mélanges des pyrazolines avec des solides finement divisés tels que le talc, l'argile d'attapulгите, le kieselguhr, la pyrophyllite, la craie, les terres d'infusoires, les phosphates de calcium, les carbonates de calcium et de magnésium, le soufre, les farines, ainsi que d'au-

tres solides organiques et inorganiques faisant office de supports pour l'insecticide. Ces solides finement divisés sont en particules d'une granularité moyenne inférieure à environ 50 microns. Une formulation
5 spécifique en poussière qui est utile pour combattre les insectes, contient une partie de pyrazoline telle que le 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide et 99 parties de talc.

10 Les pyrazolines de la présente invention peuvent être transformées en concentrats liquides par dissolution ou émulsification dans des liquides appropriés, ainsi qu'en concentrats solides par mélange avec du talc, des argiles et d'autres supports
15 solides connus utilisés dans la technique des pesticides. Les concentrats sont des compositions contenant, comme quantité efficace du point de vue insecticide, environ 5-50% de pyrazoline telle que le 3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide et 95-
20 50% d'une matière inerte comprenant des agents mouillants, émulsionnants et dispersants tensio-actifs, cependant que des concentrations plus élevées encore de l'ingrédient actif peuvent être utilisées expérimentalement. On dilue les concentrats avec de l'eau
25 ou d'autres liquides pour les appliquer pratiquement sous forme de pulvérisations ou avec un solide supplémentaire en vue de les utiliser sous forme de poussières.

30 Parmi les supports spécifiques pour les concentrats solides (que l'on appelle également poudres mouillables), il y a la terre à foulon, les argiles, les silices, ainsi que d'autres diluants inorganiques hautement absorbants et aisément impré-
35 gnés. Une formulation de concentrat solide qui est

utile pour combattre les insectes, contient chaque fois 1,5 partie de lignosulfonate de sodium et de lauryl-sulfate de sodium comme agents mouillants, 25 parties de 3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide et 72 parties d'argile d'attapulгите.

Des concentrats manufacturés sont utiles pour transporter les produits à bas point de fusion de la présente invention. On prépare ces concentrats en faisant fondre les produits solides à bas point de fusion conjointement avec 1% ou plus d'un solvant pour obtenir un concentrat qui ne se solidifie pas lors du refroidissement au point de congélation du produit pur ou en dessous.

Parmi les concentrats liquides utiles, il y a les concentrats émulsionnables qui sont des compositions liquides ou pâteuses homogènes aisément dispersées dans l'eau ou dans d'autres supports liquides. Ils peuvent être constitués entièrement de la pyrazoline avec un agent émulsionnant liquide ou solide ou ils peuvent également contenir un support liquide tel que le xylène, les naphtes aromatiques lourds, l'isophorone et d'autres solvants organiques relativement non volatils. Pour l'application, on disperse ces concentrats dans l'eau ou dans d'autres supports liquides et on les applique normalement sous forme de pulvérisations sur les endroits à traiter.

Parmi les agents émulsionnants, dispersants et mouillants tensio-actifs spécifiques utilisés dans des formulations pesticides, il y a, par exemple, les sulfates et les sulfonates d'alkyle et d'alkyl-aryle, ainsi que leurs sels de sodium ; les sulfonates d'alkylamides, notamment les méthyl-taurides gras ; les alkylaryl-polyéther-alcools, les alcools supé-

rieurs sulfatés, les alcools polyvinyliques ; les oxydes de polyéthylène ; les huiles animales et végétales sulfonées ; les huiles de pétrole sulfonées ; les esters d'acides gras d'alcools polyhydriques et les produits d'addition d'oxyde d'éthylène de ces esters ; de même que les produits d'addition d'oxyde d'éthylène et de mercaptans à longue chaîne. De nombreux autres types d'agents tensio-actifs utiles sont disponibles dans le commerce. Lorsqu'il est utilisé, l'agent tensio-actif représente normalement environ 1-15% en poids de la composition insecticide.

D'autres formulations utiles englobent des solutions simples de l'ingrédient actif dans un solvant dans lequel il est complètement soluble à la concentration désirée, par exemple, l'acétone ou d'autres solvants organiques.

Une quantité de pyrazoline efficace du point de vue insecticide dans une composition insecticide que l'on dilue pour l'application, se situe normalement dans l'intervalle allant d'environ 0,001% à environ 8% en poids. On peut utiliser de nombreuses variantes de compositions de pulvérisation et de saupoudrage connues dans la technique en substituant les pyrazolines de la présente invention dans des compositions connues ou évidentes dans la technique.

Les compositions insecticides de la présente invention peuvent être formulées avec d'autres ingrédients actifs, notamment d'autres insecticides, nématocides, acaricides, fongicides, régulateurs de la croissance des plantes, engrais, etc. Lors de l'utilisation des compositions en vue de combattre les insectes, il suffit simplement d'appliquer la pyrazoline en une quantité efficace du point de vue insecticide à l'endroit où l'on désire effectuer cette

lutte. Cet endroit peut être, par exemple, les insectes eux-mêmes, les plantes sur lesquelles les insectes se nourrissent ou l'habitat des insectes.

5 Lorsque l'endroit précité est le sol, par exemple, un sol dans lequel les récoltes agricoles sont ou seront plantées, le composé actif peut être appliqué sur et éventuellement incorporé dans le sol. Pour la plupart des applications, une quantité efficace du point de vue insecticide se situera entre environ 10 75 et 4.000 g par hectare, de préférence, entre 150 g et 3.000 g par hectare.

L'activité insecticide des pyrazolines dont la préparation est décrite ci-dessus a été évaluée comme suit :

15 Les composés ont fait l'objet d'essais dans des applications sur des feuilles à différentes concentrations dans des solutions aqueuses contenant 10% d'acétone et 0,25% d'octyl-phénoxy-polyéthoxy-éthanol. On a placé des plants de haricots Pinto 20 sur une table rotative tournant dans une hotte et on a appliqué les solutions d'essai avec un pulvérisateur. On a appliqué les solutions d'essai sur les surfaces supérieures et inférieures des feuilles des plantes jusqu'à égouttement. Ensuite, on a laissé 25 sécher les plantes et on les a coupées à la base de la tige. On a introduit chaque tige dans l'eau à travers une cuvette en papier. On a placé dix individus des espèces d'insectes appropriées dans chaque cuvette et on a recouvert chacune de ces dernières. 30 Pour l'évaluation, on a utilisé Spodoptera eridania, Epilachna varivestis, Spodoptera exigua et Trichoplusia ni. Après 4 jours à 26°C et à 50% d'humidité relative, on a procédé à la lecture de la mortalité. Les résultats des essais sont repris dans le tableau 35 ci-après. La mortalité des insectes était générale-

ment moindre lorsque les lectures des essais ont été effectuées plus prématurément.

Un certain nombre des pyrazolines ont été également actives contre Diabrotica undecimpunctata howardi Barber lorsqu'elles ont été appliquées au sol et celles soumises aux essais ont été également très efficaces sur Leptinotara decemlineata Say.

TABLEAU

Evaluation sur les feuilles

Composé	Application (parties par million)	Insectes (mortalité, %)			
		MBB	SAW	BAW	CL
	1	500	100	100	
	2	500	100	100	
15	3	500	100	100	
	4	500	100	100	
	5	500	100	87	100
	6	500	70	65	90
	7	500	100	50	90
20	8	500	100	85	
	9	500	90	70	
	10	500	100	35	
	11	500	85	15	
	12	500	100	100	
25	13	500	93	50	90
	14	500	100	100	
	15	500	100	90	
	16	500	100		
	17	500	100	35	
30	18	500	90	55	
	19	500	100	100	
	20	500	80	40	
	21	500	70	15	
	22	500	100	100	

TABLEAU (suite)

Evaluation sur les feuilles

Composé	Application (parties par million)	Insectes (mortalité, %)				
		MBB	SAW	BAW	CL	
5	23	500	40	30		
	24	250	95		100	
	25	500	30	75		
	26	500	80	65		
	27	500	75	95		
10	28	500	95	90		
	29	500	10	90		
	30	500	5	64	60	
	31	500	5	65	70	
	32	500	100	50		
15	33	500	100	80		
	34	500	10	75		
	35	500	100	100		
	36	8	100	98	45	90
	37	32	98	98	97	100
20	38	500	95	80		
	39	500	100	25		
	40	500	100	100		
	41	128	95	70		
	42	128	95	100		
25	43	500	100	100		
	44	500	100	100		
	45	32	100	100	100	100
	46	500	30	40		
	47	500	5	10		
30	48	8	100	100	100	95
	49	500	100	100		
	50	500	100	100		
	51	100	40	60		
	52	500	100	95		

TABLEAU (suite)

Evaluation sur les feuilles

Composé	Application (parties par million)	Insectes (mortalité, %)			
		MBB	SAW	BAW	CL
5.	53	500	100	10	
	54	500	100	85	
	55	500	100	80	
	56	500	100	100	
10	57	250	100	100	
	58	500	100	40	
	59	500	100	100	
	60	200	100	60	
	61	32	45	100	55 90
15	62	500	95	95	
	63	500	100	95	
	64	500	100	100	
	65	500	100	100	
	66	500	100	100	
20	67	500	85	95	
	68	500	100	0	
	69	8	100	60	5 100
	70	500	100	100	
	71	200	60	10	
25	72	200	100	30	
	73	500	100	90	
	74	500	100	80	
	75	200	100	45	
	76	200	95	100	
30	77	500	80		
		200	0	95	
	78	500	90	55	
	79	200	95	60	
	80	500	100	100	
35	81	250	100	100	

TABLEAU (suite)

Evaluation sur les feuilles

Composé	Application (parties par million)	Insectes (mortalité, %)			
		MBB	SAW	BAW	CL
5	82	128	100	90	
	83	250	85	100	
	84	100	100	90	
	85	200	100	100	
	10	86	16	95	95
87		500	100	100	
88		100	100	25	10 85
89		200	100	100	
90		16	100	100	100 90
15	91	32	100	100	100 100
	92	500	100	100	
	93	500	100	100	
	94	500	100	100	
	95	200	100	90	
20	96	32	100	100	85 95
	97	8	100	100	85
	98	16	100	40	35 80
	99	16	100	100	90 85
	100	32	100	100	100 100
25	101	1.000	100	100	
	102	128	100	100	
	103	16	90	95	15 100
	105	16	100	100	
	106	256	100	70	
30	107	1.000	45	0	
	108	1.000	100	75	
	109	1.000	0	0	
	110	1.000	70	0	
	111	1.000	0	0	
35	112	1.000	100	90	

TABLEAU (suite)

Evaluation sur les feuilles

Composé	Application (parties par million)	Insectes (mortalité, %)			
		MBB	SAW	BAW	CL
5	113	1.000	100	10	
	114	1.000	100	30	
	115	1.000	100	15	
	116	500	100	100	
10	117	500	55	0	
	118	500	100	100	
	119	500	100	95	
	120	500	100	100	
	121	500	95	100	
15	122	64	100	100	
	123	64	15	0	
	124	64	100	100	
	125	64	100	100	

MBB = *Epilachna varivestis*

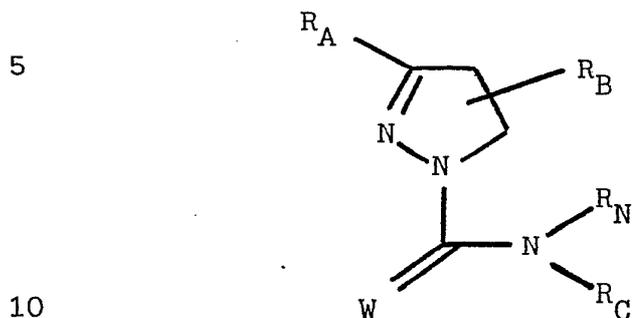
20 SAW = *Spodoptera eridania*

BAW = *Spodoptera exigua*

CL = *Trichoplusia ni*.

REVENDEICATIONS

1. Pyrazoline insecticide, caractérisée en ce qu'elle répond à la formule :



dans laquelle

R_A répond à la formule :

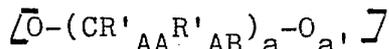


où R'_A est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur, un groupe alcynyl inférieur-oxy et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

20



où X est un pont de formule :



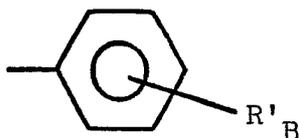
30 où a est égal à 1-3, a' est égal à 0 ou 1, a+a' est égal à au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{AA} et R'_{AB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{AC} est choisi

35 parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un

groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

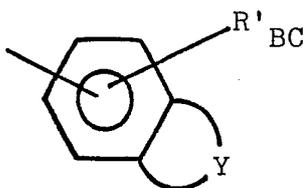
R'_B est un substituant 4 ou 5 de formule :

5



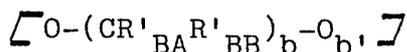
dans laquelle R'_B est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

15



où Y est un pont de formule :

20

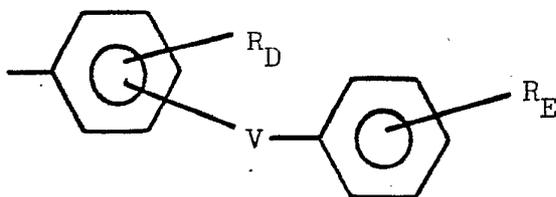


où b est égal à 1-3, b' est égal à 0 ou 1, $b+b'$ est égal à au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{BA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{BC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

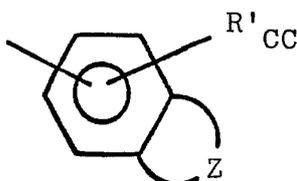
30

R'_C répond à la formule :

35



dans laquelle R_D est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupe alkyle inférieur ; R_E est choisi parmi un groupe alkyle inférieur, un atome d'halogène, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur, un groupe haloalkyle inférieur, un groupe cyano, un groupe nitro, un groupe $-NR_F R_G$ où R_F et R_G sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un groupe alkyle inférieur, ainsi qu'un groupe $-SO_n R_H$ où R_H représente un groupe alkyle inférieur et n est égal à 0-2 ; ou



où Z représente un pont de formule :



dans laquelle c est égal à 1-3, c' est égal à 0 ou 1, $c+c'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, avec cette réserve que R'_{CA} et R'_{CB} ne représentent pas tous deux un atome d'hydrogène lorsque c est égal à 1 et que c' est égal à 1, tandis que R'_{CC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

R_N représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ; et

V et W représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

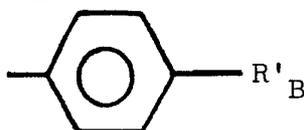
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que W représente l'oxygène.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R'_A représente un atome d'halogène ou un groupe haloalcoxy inférieur.

4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R'_B représente un substituant 4.

5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_B répond à la formule :

10

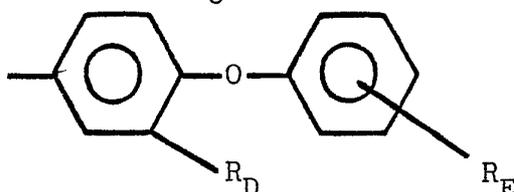


6. Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que R'_B représente un atome d'halogène.

15

7. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_C répond à la formule :

20

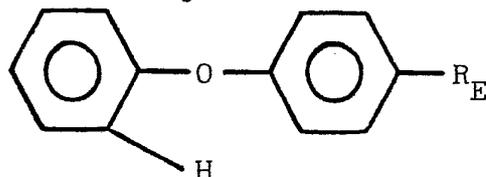


ou est choisi parmi les groupes 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yle, 2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yle, 2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-6-yle, 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yle et 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yle.

25

8. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_C répond à la formule :

30



9. Composé selon la revendication 8, caractérisé en ce que R_E représente un groupe haloalcoxy inférieur.

35

10. Le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

5 11. Le 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

10 12. Le 3,4-bis-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

15 13. Le N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

20 14. Le N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

15 15. Le 3,4-bis-(4-chlorophényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

25 16. Le N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-bis-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

30 17. Le 3-(4-chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

18. Le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

19. Le 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

20. Le N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

21. Le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

22. Le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofuran-6-yl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

23. Le 4-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

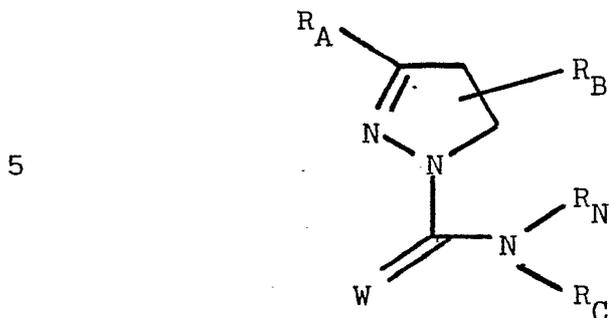
24. Le 3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

25. Le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

26. Le 4-(4-chlorophényl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofuran-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide qui est un composé selon la revendication 1.

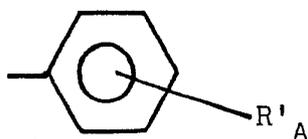
27. Composition insecticide, caractérisée en ce qu'elle contient, en mélange avec un support acceptable en agriculture et en une quantité efficace du point de vue insecticide, au moins une pyrazoline

insecticide répondant à la formule :



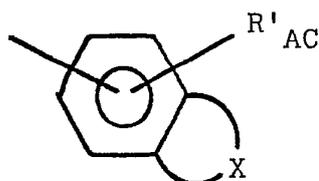
dans laquelle

10 R_A répond à la formule :



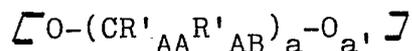
15 dans laquelle R'_A est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur, un groupe alcynyl inférieur-oxy et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

20



25

où X représente un pont de formule :

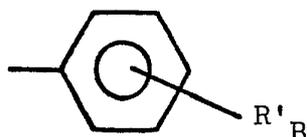


30 où a est égal à 1-3, a' est égal à 0 ou 1, $a+a'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{AA} et R'_{AB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{AC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome
35 d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe

alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

R_B est un substituant 4 ou 5 de formule :

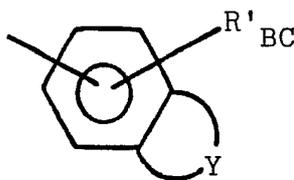
5



dans laquelle R'_B est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

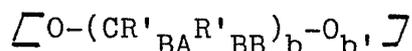
10

15



où Y est un pont de formule :

20

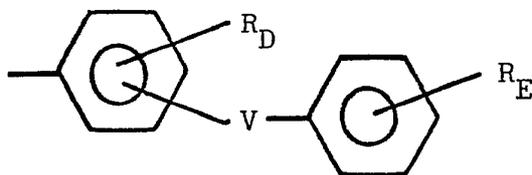


dans laquelle b est égal à 1-3, b' est égal à 0 ou 1, $b+b'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{BA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{BC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

25

R_C répond à la formule :

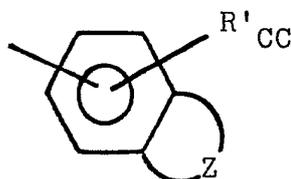
30



5

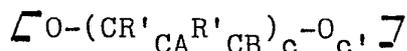
dans laquelle R_D est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupe alkyle inférieur ; R_E est choisi parmi un groupe alkyle inférieur, un atome d'halogène, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur, un groupe haloalkyle inférieur, un groupe cyano, un groupe nitro, un groupe $-NR_F R_G$ où R_F et R_G représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle inférieur, ainsi qu'un groupe $-SO_n R_H$ où R_H représente un groupe alkyle inférieur et n est égal à 0-2 ; ou

15



20

où Z représente un pont de formule :



dans laquelle c est égal à 1-3, c' est égal à 0 ou 1, $c+c'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, avec cette réserve que R'_{CA} et R'_{CB} ne représentent pas tous deux un atome d'hydrogène lorsque c est égal à 1 et que c' est égal à 1, tandis que R'_{CC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle

35

inférieur ;

R_N représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ; et

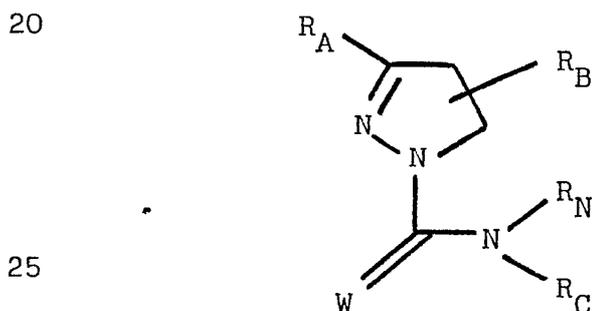
5 V et W représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce que W représente un atome d'oxygène.

10 29. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce que R'_A représente un atome d'halogène ou un groupe haloalcoxy inférieur.

30. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce que R_B représente un substituant 4.

15 31. Procédé en vue de combattre les insectes, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer, à l'endroit où l'on désire effectuer cette lutte et en une quantité efficace du point de vue insecticide, une pyrazoline de formule :



dans laquelle

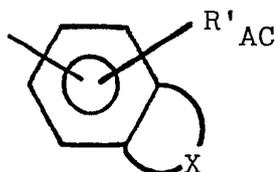
R_A répond à la formule :



35 dans laquelle R'_A est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy infé-

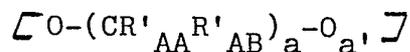
rieur, un groupe alcynyl inférieur-oxy et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

5



où X représente un pont de formule :

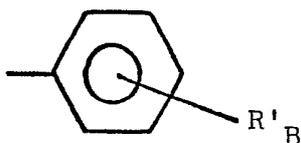
10



dans laquelle a est égal à 1-3, a' est égal à 0 ou 1, $a+a'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{AA} et R'_{AB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{AC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

20

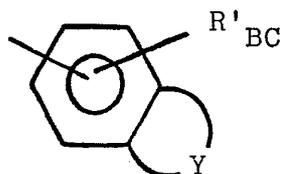
R'_B est un substituant 4 ou 5 de formule :



25

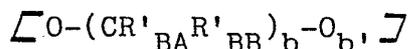
dans laquelle R'_B est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

30



35

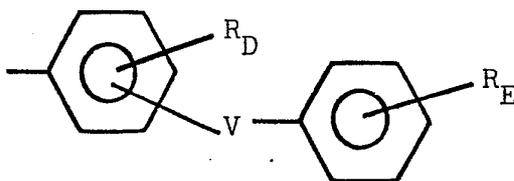
dans laquelle Y représente un pont de formule :



5 dans laquelle b est égal à 1-3, b' est égal à 0 ou 1, b+b' est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{BA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{BC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

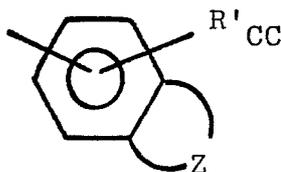
R_C répond à la formule :

15



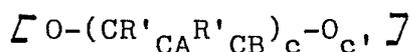
20 dans laquelle R_D est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupe alkyle inférieur ; R_E est choisi parmi un groupe alkyle inférieur, un atome d'halogène, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur, un groupe haloalkyle inférieur, un groupe cyano, un groupe nitro, un groupe -NR_FR_G où R_F et R_G représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle inférieur, ainsi qu'un groupe -SO_nR_H où R_H représente un groupe alkyle inférieur et n est égal à 0-2 ; ou

30



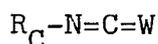
35

où Z représente un pont de formule :

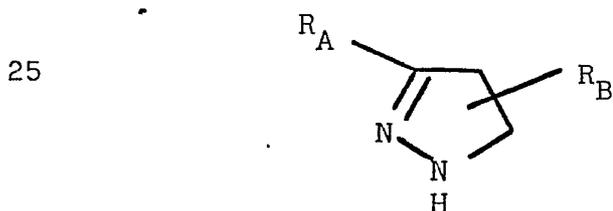


- dans laquelle c est égal à 1-3, c' est égal à 0 ou 1, c+c' est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, avec cette réserve que R'_{CA} et R'_{CB} ne représentent pas tous deux un atome d'hydrogène lorsque c est égal à 1 et que c' est égal à 1, tandis que R'_{CC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;
- R_N représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ; et
- V et W représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

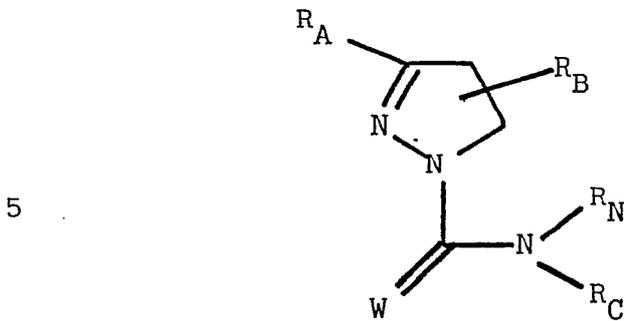
32. Procédé de préparation d'une pyrazoline insecticide, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule :



avec un composé de formule :



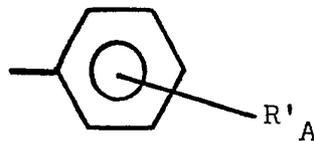
- 30 et on soumet éventuellement le produit obtenu à une alkylation pour obtenir une pyrazoline insecticide de formule :



dans laquelle

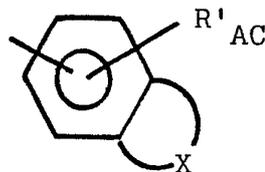
R_A répond à la formule :

10

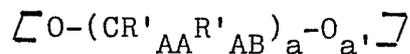


15 dans laquelle R'_A est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur, un groupe alcynyl inférieur-oxy et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

20



25 dans laquelle X représente un pont de formule :



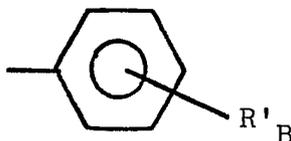
30 dans laquelle a est égal à 1-3, a' est égal à 0 ou 1, a+a' est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{AA} et R'_{AB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que R'_{AC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe

35 alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et

un groupe haloalkyle inférieur ;

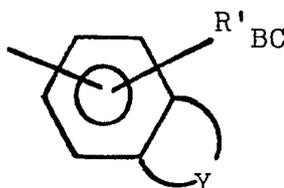
R_B représente un substituant 4 ou 5 de formule :

5

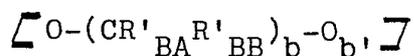


dans laquelle R'_B est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ; ou

15



où Y représente un pont de formule :



20

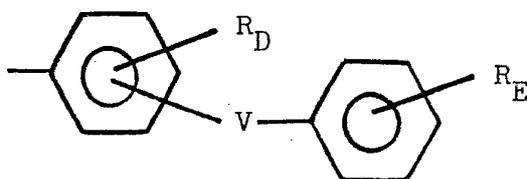
dans laquelle b est égal à 1-3, b' est égal à 0 ou 1, $b+b'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{BA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, tandis que

25

R'_{BC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

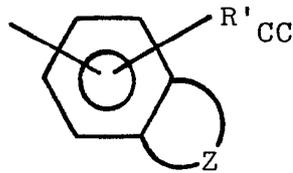
R_C répond à la formule :

30

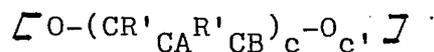


35

dans laquelle R_D est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupe alkyle inférieur ; R_E est choisi parmi un groupe alkyle inférieur, un atome d'halogène, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur, un groupe haloalkyle inférieur, un groupe cyano, un groupe nitro, un groupe $-NR_F R_G$ où R_F et R_G représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle inférieur, ainsi qu'un groupe $-SO_n R_H$ où R_H représente un groupe alkyle inférieur et n est égal à 0-2 ; ou



où Z représente un pont de formule :



dans laquelle c est égal à 1-3, c' est égal à 0 ou 1, $c+c'$ est égal à au moins 2, mais n'est pas supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un groupe alkyle inférieur, avec cette réserve que R'_{CA} et R'_{CB} ne représentent pas tous deux un atome d'hydrogène lorsque c est égal à 1 et que c' est égal à 1, tandis que R'_{CC} est choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe haloalcoxy inférieur et un groupe haloalkyle inférieur ;

R_N représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ; et

V et W représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène ou un atome de soufre.