DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **253 029 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 07 D 231/06**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 D / 299 114 0	(22)	15.08.85	(44)	06.01.88
(31)	689,671	(32)	11.01.85	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Jacobson, Richard M., US
(73) Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, US

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen N-Aryl-3-aryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamiden

(55) Verfahren, N-Aryl-3-aryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamide, Insektizid, Pestizid, 1-substituiertes-4,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Alkylierungsmittel, Acylierungsmittel

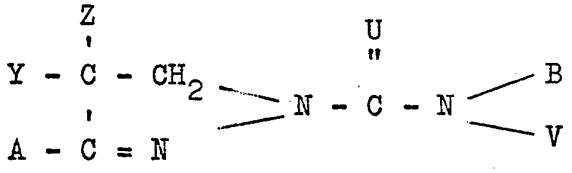
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen N-Aryl-3-aryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamiden. Die neuen Verbindungen, die als Insektizide bzw. Pestizide verwendet werden können, werden beispielsweise hergestellt, indem man ein 1-substituiertes-4,5-Dihydro-1H-pyrazol in einem aprotischen Lösungsmittel löst, die Lösung mit einer starken Base und anschließend mit einem Alkylierungsmittel oder Acylierungsmittel behandelt und sodann die gewünschte Verbindung gewinnt.

ISSN 0433-6461

32 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel,



worin bedeuten:

A unsubstituiertes oder substituiertes Aryl;

B unsubstituiertes oder substituiertes Aryl;

U O, S oder N-Q;

V Wasserstoff, (C_3–C_6)-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder R^4-Q;

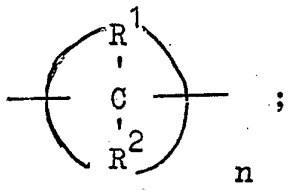
Y eine Gruppe der Formel $-\overset{\overset{X}{\|}}{C}-G$, in der X O, S oder N-Q darstellt;

Z Wasserstoff;

Q Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, OR^1, R^4OR^1, $CO_2R^1_2$, OR^4OR^1, $CR^1R^2R^3$, $CONR^1R^2$, $NR^1R^2NR^1COR^2$, $N(COR^1)COR^2$, CSR^1, SR^1, SOR^1, SO_2R^1, NR^1SOR^2, R^4SR^1, OR^4SR^2, SR^4SR^1, $SNHSR^1$, $SNHSO_2R^1$, $CONHSR^1$, $OCOR^1$, R^1, $C(=NR^1)R^2$, COR^1, N_3, OSO_2R^1, $NR^1SO_2R^2$, NR^1OSR^2, Alkenyl ($CR^1=CR^2R^3$), Alkynal ($C=CR^1$) oder Aryl;

R^1, R^2 und R^3 unabhängig Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, eine Alkoxygruppe (OR) mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe (NH_2), eine Alkylaminogruppe (NHR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe (NR_2) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Carboxygruppe (CO_2H), eine Carbalkoxygruppe (CO_2R) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkylcarbonylgruppe (COR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkanoyloxygruppe (OCOR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Carboxamidgruppe ($CONH_2$, CONHR oder $CONR_2$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Carbamoyloxygruppe ($OCONH_2$, OCONHR oder $OCONR_2$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Sulfhydril, eine Sulfinylgruppe (–SOR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Sulfonylgruppe ($-SOR_2$) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Sulfonatgruppe ($-OSO_2R$) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkylthiogruppe (SR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, ein Sulfonamid (SO_2NH_2, SO_2NHR oder SO_2NR_2) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Amidogruppe (NRCOR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Alkylsulfonamid ($NRSO_2R$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Alkylthiocarbonylgruppe (CSR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Thioamidogruppe (NRCSR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Alkylsulfonamid (NRSOR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Imidogruppe (N(COR(COR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein unsubstituiertes oder substituiertes, gerad- oder verzweigtkettiges niederes (C_1–C_6)-Alkyl, (C_3–C_6)-Cycloalkyl oder Aryl, worin der Substituent an der Alkylkomponente sein kann ein oder mehrere gleiche oder unterschiedliche Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro oder eine Alkoxygruppe (OR) mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe (NH_2), eine Alkylaminogruppe (NHR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe (NR_2) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Carboxygruppe (CO_2H) eine Carbalkoxygruppe (CO_2R) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkylcarbonylgruppe (COR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkanoyloxygruppe (OCOR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Carboxamidgruppe ($CONH_2$, CONHR oder $CONR_2$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Carbamoyloxygruppe ($OCONH_2$, OCONHR oder $OCONR_2$) mit unabhängig bis zu sechs Kolenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Sulfhydril, eine Sulfonylgruppe (–SOR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Sulfonylgruppe ($-SO_2R$) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Sulfonatgruppe ($-OSO_2R$) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkylthiogruppe (SR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, ein Sulfonamid (SO_2NH_2 SO_2NHR oder SO_2NR_2) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Amidogruppe

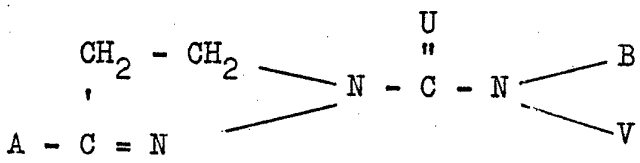
unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Alkylsulfonamid ($NRSO_2R$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Alkylthiocarbonylgruppe (CSR) mit bis zu sechs Kohenstoffatomen, eine Thioamidgruppe (NROSR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Alkylsulfonamid (NRSOR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Imidogruppe (N(COR)COR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente oder eine Arylgruppe, worin R eine Alkylgruppe mit der angegebenen Anzahl vonKohlenstoffatomen ist;

R^4  ;

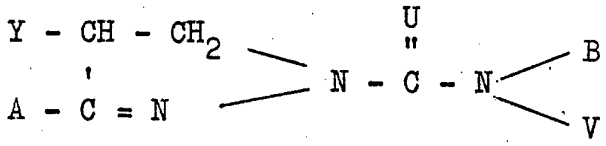
G $(C_3–C_6)$-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder $R^4–Q$; und

n eine ganze Zahl von 0 bis 10;

und von agronomisch annehmbaren Salzen davon; **gekennzeichnet dadurch,** daß ein Verbindung der Formel:



worin A, B, U und V die oben erläuterte Bedeutung haben, in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst wird, die Lösung mit einer starken Base und anschließend mit einem entsprechenden Acylierungsmittel behandelt wird, um eine Verbindung der Formel:



worin A, B, U, V und Y die oben erläuterten Bedeutungen haben, zu gewinnen, wobei, zu gewinnen, wobei das Produkt isoliert oder mit einer Base und anschließend mit einem Alkylierungs- oder Acylierungsmittel behandelt werden kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die starke Base ausgewählt wird unter einem Erdalkalimetallhydroxid, Alkalimethallhydrid, Alkylimetallamid, Erdalkalimetallamid, Alkalimetallalkyd, Alkalimetallaryl, Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid, Alkylimetallalkoxid, Erdalkalimetallalkoxid, Alkalimetalloxid, Erdalkalimetalloxid, Erdalkalimetallalkyl oder Erdalkalimetallaryl.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß es sich bei der Base um Lithiumdiisopropylamid oder Butyllithium handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß das aprotische Lösungsmittel ausgewählt wird unter Dialkylether, aliphatischem Kohlenwasserstoff, aromatischem Kohlenwasserstoff, aliphatischem Alkohol, Dialkylamid, Amin, Ammoniak, Dialkylsulfoxid, Dialkylsulfon oder Polyalkylphosphoramid.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **gekennzeichnet dadurch,** daß es sich bei dem aprotischen Lösungsmittel um Tetrahydrofuran handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Acylierungsmittel ausgewählt wird unter Alkanoylchlorid, Aroylchlorid, Alkylchlorformiat, Arylchlorformiat, Alkylcarbonat, Arylcarbonat, Alkylisocyanat, Arylisocyanat, Alkylisothiocyanat, Arylisothiocyanat, Dialkylcarbamoylchlorid, Alkylchlorthioformiat, Arylchlorthioformiat, Dialkylcarbodiimid, Alkylarylcarbodiimid, Diarylcarbodiimid, Kohlendioxid oder Kohlendisulfid.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Acylierungsreaktion bei einer im Bereich von etwa −120°C bis etwa 200°C liegenden Temperatur in einem Zeitraum von etwa 1 Sekunde bis etwa 48 Stunden ausgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Reaktion bei einer im Bereich von etwa −78°C bis etwa 100°C liegenden Temperatur in einem Zeitraum von etwa 1 Minute bis 1 Stunde vorgenommen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen N-Aryl-3aryl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol-1-carboxamiden, die wertvolle pestizide und insektizide Eigenschaften aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

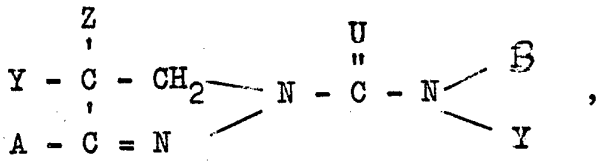
Da ein großer Teil der bekannten Schädlingsbekämpfungsmittel für Menschen und Tiere mit dem Nachteil einer toxischen Wirkung behaftet sind, ist man bestrebt, laufend neue Substanzen bereitzustellen, die einerseits eine hohe pestizide bzw. insektizide Wirksamkeit, andererseits jedoch eine sehr geringe bzw. überhaupt keine Toxizität aufweisen.
Es sind bestimmte Pyrazolderivate bekannt, die insektizid wirksam sind.
So sind in der DE-OS 2.304.504 in den 1,3- oder 1,3,5-Stellungen des Pyrazolringes substituierte Pyrazolverbindungen beschrieben, die eine biozide Wirksamkeit aufweisen. Die DE-OS entspricht den US-PS 3.991.073, 4.095.026 und 4.010.271.
Die US-PS 4.156.007, 4.070.365 und 4.174.393 offenbaren in den 1,3- und 4-Stellungen des Pyrazolinringes substituierte Pyrazolinverbindungen mit insektizider Wirksamkeit.
US-PS 4.140.787 und 4.140.792 offenbaren in den 1,3,5-Stellungen des Pyrazolringes substituierte Pyrazolinverbindungen, die anthropodizide Eigenschaften besitzen.
Die Lichtbeständigkeit und die biologische Abbaubarkeit dieser Verbindungen entsprechen jedoch nicht den Forderungen der Praxis.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von neuen N-Aryl-3aryl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol-1-carboxamiden mit pestizider Wirksamkeit bereitzustellen, die sich durch eine verbesserte Lichtbeständigkeit und eine bessere biologische Abbaubarkeit auszeichnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die neuen Verbindungen haben die allgemeine Formel (I):



(I)

worin bedeuten:

V: Wasserstoff, (C_3–C_6)-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder R^4–R

Y: eine Gruppe der Formel in der X, O, S oder N–R darstellt,

A: unsubstituiertes oder substituiertes Aryl,

B: unsubstituiertes oder substituiertes Aryl,

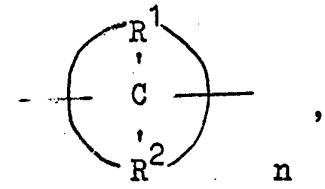
U: O, S oder N–Q,

Z: Wasserstoff,

Q: Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, OR^1, R^4OR^1, CO_2R^1, OR^4OR^1, $CR^1R^2R^3$, $CONR^1R^2$, NR^1R^2, NR^1COR^2, $N(COR^1)COR^2$, CSR^1, SR^1, SOR^1, SO_2R^1, NR^1SOR^2, R^4SR^1, OR^4, SR^1, SR^4, SR^1, $SNHSR^1$, $SNHSO_2R^1$, $CONHSR^1$, $OCOR^1$, N^1, $C(=NR^1)R^2$, COR^1, N_3, OSO_2R^1, $NR^1SO_2R^2$ NR^1OSR^2, Alkenyl($CR^1 = CR^2R^3$), Alkynyl ($C^1{\equiv}CR^1$ oder Aryl,

R^1, R^2 und R^3: unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, eine Alkoxygruppe (OR) mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe (NH_2), eine Alkylaminogruppe (NHR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe (NR_2)mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Carboxygruppe (CO_2H), eine Carbalkoxygruppe (CO_2R) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkylcarbonylgruppe (COR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkanoyloxygruppe (OCOR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Carboxamidgruppe ($CONH_2$, CONHR oder $CONR_2$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Carbamoyloxygruppe ($OCONH_2$, OCONHR oder $OCONR_2$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Sulfhydril, eine Sulfinylgruppe (–SOR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Sulfonylgruppe ($-SO_2R$) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Sulfonatgruppe (OSO_2R) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkylthiogruppe (SR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, ein Sulfonamid (SO_2NH_2, SO_2NR_2) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Amidogruppe (NRCOR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Alkylsulfonamid ($NRSO_2R$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Alkylthiocarbonylgruppe (CSR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Thioamidgruppe (NRCSR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Alkylsulfonamid (NRSOR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Imidogruppe (N(COR)COR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein unsubstituiertes oder substituiertes, gerad- oder verzweigtkettiges niederes (C_1–C_6)-Alkyl, (C_3–C_6)-Cycloalkyl oder Aryl, wobei der Substituent an der Alkylkomponente sein kann ein oder mehrere gleiche oder unterschiedliche Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro oder eine Alkoxygruppe (OR) mit bis zu vier Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe (NH_2, eine Alkylaminogruppe (NHR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe (NR_2)

mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Carboxygruppe (CO_2H), eine Carbalkoxygruppe (CO_2R) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkylcarbonylgruppe (COR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkanoyloxygruppe (OCOR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Carboxamidgruppe, ($CONH_2$, CONHR oder $CONR_2$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Carbamoyloxygruppe ($OCONH_2$, OCONHR oder $OCONR_2$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Sulfhydril, eine Sulfinylgruppe (–SOR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Sulfonylgruppe ($–SO_2R$) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Sulfonatgruppe ($–OSO_2R$) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkylthiogruppe (SR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, ein Sulfonamid (SO_2NH_2, SO_2NHR oder SO_2NR_2) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Amidogruppe (NRCOR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Alkylsulfonamid ($NRSO_2R$) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Alkylthiocarbonylgruppe (CSR) mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen, eine Thioamidogruppe (NRCSR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, ein Alkylsulfonamid (NRSOR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, eine Imidogruppe (N(COR)COR) mit unabhängig bis zu sechs Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkomponente, oder eine Arylgruppe, worin R eine Alkylgruppe mit der angegebenen Anzahl Kohlenstoffatome ist,

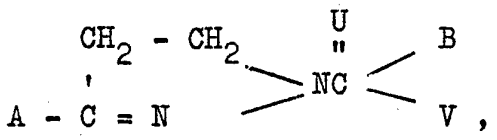
R^4  ,

G $(C_3–C_6)$-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder $R^4–Q$,

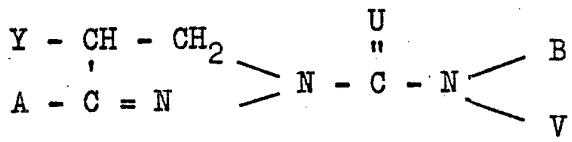
n eine ganze Zahl von 0 bis 10.

Die Erfindung betrifft auch die Herstellung von agronomisch annehmbaren Salzen der Verbindungen der Formel (I).

Erfindungsgemäß wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



worin A, B, U und V wie oben definiert sind, in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst, die Lösung mit einer starken Base und anschließend mit einem Acylierungsmittel behandelt, um eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin A, B, U, V und Y wie oben definiert sind, zu erhalten, woraufhin das Produkt isoliert oder mit einer Base und anschließend mit einem Alkylierungs- oder Acylierungsmittel behandelt werden kann.

Halogen kann ausgewählt werden unter Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Cycloalkyl kann ausgewählt werden unter Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl.

Aryl kann ausgewählt werden unter Phenyl, wahlweise substituiert durch 1 bis 7 unabhängig unter W ausgewählte Substituenten; Naphthyl, wahlweise substituiert durch 1 bis 7 unabhängig unter W ausgewählte Substituenten; einem 5gliedrigen heterocyclichen Ring mit bis zu 2 Stickstoffatomen, bis zu 2 Sauerstoffatomen, bis zu 2 Schwefelatomen und bis zu 4 Kohlenstoffkernatomen, wahlweise substituiert durch 1 bis 4 unabhängig unter W ausgewählte Substituenten; oder einem 6gliedrigen heterocyclischen Ring mit bis zu 3 Stickstoffatomen, bis zu 2 Sauerstoffatomen, bis zu 2 Schwefelatomen und 1 bis 5 Kohlenstoffkernatomen, wahlweise substituiert durch 1 bis 4 unabhängig unter W ausgewählte Substituenten. Repräsentative Beispiele von 5- bis 6gliedrigen heterocyclischen Ringen umfassen Pyrryl, Furyl, Thiophenyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyridihyl, Pyrimidyl, etc.

W ist Halogen, Cyano, Nitro, R^1, CO_2R^1, $CONR^1R^2$, $CR^1=CR^2R^3$,
$C=CR^1$, SR^1, OR^1, NR^1R^2, SOR^1, SO_2R^1, OSO_2R^1, NR^1COR^2, SF_5,
CF_3, OCF_3, OCF_2H, SCF_3, OCF_2Br, SCF_2Br, SCF_2Cl, SCF_2N, $NH^1SO_2R^2$ oder $N(COR^1)COR^2$.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen sind N-Aryl-3-aryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamide, die an der 4-Stellung des Pyrazolrings disubstituiert sind, und 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamide, die an der 4-Stellung des Pyrazolrings monosubstituiert sind, wobei die monosubstituierten Verbindungen an der 4-Stellung des Pyrazolrings 1-Oxo- oder 1-Thionofunktionalität aufweisen. Die Substituenten, die an der 4-Stellung des monosubstituierten oder disubstituierten Pyrazolrings kovalent gebunden sein können, werden durch Y und Z in Formel I definiert. Es sollte beachtet werden, daß bestimmte erfindungsgemäße Verbindungen als geometrische Isomere, d.h. Enantiomere oder Diastereomere vorliegen können. Die Erfindung schließt Verbindungen und Zusammensetzungen gemäß hier gegebener Beschreibung ein, die im wesentlichen reine rechtsdrehende, linksdrehende oder racemische Gemische der Verbindungen umfassen.

Die erfindungsgemäß hergestellten 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamide sollen 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-thiocarboxamide und 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-iminocarboxamide umfassen. Wenn U in Formel I Sauerstoff ist, dann ist die Verbindung ein Oxocarboxamid, wenn U in Formel I Schwefel ist, dann ist die Verbindung ein Thiocarboxamid und wenn U N–Q ist, dann ist die Verbindung ein Iminocarboxamid. Der bevorzugte U-Substituent ist Sauerstoff.

Die einzigen erfindungsgemäßen Verbindungen, die an der 4-Stellung des Pyrazolrings (d.h., wobei Z Wasserstoff ist) monosubstituiert sein können, sind diejenigen, bei denen Y

X
'
– C – G ist, und diese monosubstituierten Verbindungen
O S

haben notwendigerweise 1-Oxo-(–C–) oder 1-Thiono-(–C–)-Funktionalität an der 4-Stellung des Pyrazolrings. Andernfalls werden die erfindungsgemäßen Verbindungen an der 4-Stellung des Pyrazolrings disubstituiert.
Wenn die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen an der 4-Stellung monosubstituiert sind, werden die Verbindungen mit 1-Oxo-Funktionalität am Y-Substituent bevorzugt.
Substituent A kann Aryl oder substituiertes Aryl sein. Der bevorzugte A-Substituent ist unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, und am meisten bevorzugt ist substituiertes Phenyl. Die Phenylgruppe kann zwar durch bis zu 5 Substituenten substituiert sein, es wird aber bevorzugt, daß sie unsubstituiert oder monosubstituiert oder disubstituiert durch die gleichen oder unterschiedlichen Substituenten ist, und am meisten bevorzugt wird, daß die Phenylgruppe durch den in der para-Stellung befindlichen Substituent monosubstituiert ist. Bevorzugte Phenylsubstituenten umfassen Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy oder Methyl. Die am meisten bevorzugten Substituenten sind Chlor, Brom, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Difluormethoxy an der 4-Stellung am Benzolring.
Substituent B kann Aryl oder substituiertes Aryl sein. Der bevorzugte B-Substituent ist unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, und am meisten bevorzugt wird substituiertes Phenyl mit bis zu zwei gleichen oder unterschiedlichen Substituenten in der 3- und/oder 4-Stellung. Wenn Substituent G monosubstituiert ist, ist die Phenylgruppe vorzugsweise in der para-Stellung substituiert. Bevorzugte Substituenten umfassen Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Carbomethoxy, Carboethoxy, Carboisopropoxy, Methlythio oder Methylsulfonyl. Die am meisten bevorzugten Substituenten umfassen Chlor, Brom, Carbomethoxy, Carboethoxy, Carboisopropoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Trifluormethyl, Methylthio oder Methylsulfonyl.
Beim Substituenten V kann Aryl ausgewählt werden unter Phenyl, wahlweise substituiert durch 1 bis 5 unabhängig aus W ausgewählte Substituenten;
Naphthyl, wahlweise substituiert durch 1 bis 7 unabhängig aus W ausgewählte Substituenten; einem 5gliedrigen heterocyclischen Ring mit bis zu 2 Stickstoffatomen, bis zu 2 Sauerstoffatomen, bis zu 2 Schwefelatomen und bis zu 4 Kohlenstoffkernatomen, wahlweise substituiert durch 1 bis 4 unabhängig aus W ausgewählte Substituenten; oder einem 6gliedrigen heterocyclischen Ring mit bis zu 3 Stickstoffatomen, bis zu 2 Sauerstoffatomen, bis zu 2 Schwefelatomen und 1 bis 5 Kohlenstoffkernatomen, wahlweise substituiert durch 1 bis 4 unabhängig aus W ausgewählte Substituenten. Repräsentative Beispiele für 5- bis 6gliedrige heterocyclische Ringe umfassen Pyrryl, Furyl, Thiophenyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl usw.
W ist Halogen, Cyano, Nitro, R^1, CO_2R^1, $CONR^1R^2$, $CR^1{=}CR^2R^3$,
$C{=}CR^1$, SR^1, OR^1, NR^1R^2, SOR^1, SO_2R^1, OSO_2R^1, NR^1COR^2, SF_5,
CF_3, OCF_3, OCF_2H, SCF_3, OCF_2Br, SCF_2Br, SCF_2Cl, SCF_2H, $NR^1SO_2R^2$ oder $N(COR^1)COR^2$.
Da 1-substituierte-4-substituierte-4,5-Dihydro-1H-pyrazole der Formel I saure oder basische charakteristische Gruppen besitzen können, können sie mit geeigneten Basen oder Säuren neue Salze bilden, die ebenfalls pestizide Wirksamkeit aufweisen. Typische Salze sind die agronomisch annehmbaren Metallsalze, Ammoniumsalze und Säureadditionssalze. Zu den Metallsalzen zählen jene, bei denen das Metallkation ein Alkalimetallkation wie Natrium, Kalium, Lithium usw.; Erdalkalimetallkation wie Calcium, Magnesium, Barium, Strontium usw.; oder Schwermetallkation wie Zink, Mangan, Kupfer(II)-, Kupfer(I)-, Eisen(III)-, Eisen(II)-, Titanium, Aluminium usw. ist. Unter den Ammoniumsalzen befinden sich jene, bei denen das Ammoniumkation die Formel $NR^5R^6R^7R^8$ aufweist, wobei jedes einzelne von R^5, R^6, R^7 und R^8 unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, eine (C_1–C_4)-Alkoxygruppe, eine (C_1–C_{20})-Alkylgruppe, eine (C_3–C_8)-Alkenylgruppe, eine (C_3–C_8)-Alkynylgruppe, eine (C_2–C_8)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C_2–C_6)-Aminoalkylgruppe, eine (C_2–C_6)-Halogenalkylgruppe, eine Aminogruppe, eine (C_1–C_4)-Alkyl- oder (C_1–C_4)-Dialkylaminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylalkylgruppe mit bis zu vier Kohlenstoffatomen in der Alkylkomponente ist, oder beliebige zwei von R^5, R^6, R^7 oder R^8 zusammengenommen werden können, um mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring zu bilden, wahlweise mit bis zu einem zusätzlichen Heteroatom (z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel) im Ring, und vorzugsweise gesättigt wie Piperidino, Morpholino, Pyrrolidino, Piperazino usw., oder beliebige drei von R^5, R^6, R^7 oder R^8 zusammengenommen werden können, um mit dem Stickstoffatom einen 5- bis 6gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ring wie Piperazol oder Pyridin zu bilden. Wenn die Ammoniumgruppe eine substituierte Phenyl- oder substituierte Phenylalkylgruppe enthält, werden die Substituenten im allgemeinen ausgewählt unter Halogenatomen, (C_1–C_8)-Alkylgruppen, (C_1–C_4)-Alkoxygruppen, Hydroxygruppen, Nitrogruppen, Trifluormethylgruppen, Cyanogruppen, Aminogruppen, (C_1–C_4)-Alkylthiogruppen etc. Solche substituierten Phenylgruppen haben vorzugsweise bis zu zwei derartige Substituenten.
Repräsentative Ammoniumkationen umfassen Ammonium, Dimethylammonium, 2-Ethylhexylammonium, Bis(2-hydroxyethyl)ammonium, Tris(2-hydroxyethyl)ammonium, Dicyclohexylammonium, t-Octylammonium, 2-Hydroxyethylammonium, Morpholinium, Piperidinium, 2-Phenethylammonium, 2-Methylbenzylammonium, n-Hexylammonium, Triethylammonium, Trimethylammonium- Tri(n-butyl)-ammonium, Methoxyethylammonium, Diisopropylammonium, Pyridinium, Dialkylammonium, Pyrazolium, Propargylammonium, Dimethylhydrazinium, Octadecylammonium, 4-Dichlorphenylammonium, 4-Nitrobenzylammonium, Benzyltrimethylammonium, 2-Hydroxyethyldimethyloctadecylammonium, 2-Hydroxyethyldiethyloctylammonium, Decyltrimethylammonium, Hexyltriethylammonium, 4-Methylbenzyltrimethylammonium usw. Unter den Säureadditionssalzen befinden sich solche, bei denen das Anion ein agronomisch annehmbares Anion wie Hydrochlorid, Hydrobromid, Sulfat, Nitrat, Perchlorat, Acetat, Oxalat usw. ist.
Repräsentative Beispiele für von Formel I umfaßte erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen sind nachstehend aufgeführt:
N-(3,4-Dichlorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol.
N-(3,4-Dichlorphenyl)-3-phenyl-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-bromphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-(4-chlorbenzoyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-acetyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-acetyl-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-benzoyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbo(2-dimethylaminoethoxy)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbo(2-dimethylaminoethoxy)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamidhydrochloridsalz
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbo(2-methylsulfonylethoxy)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbo(2-methylthioethoxy)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbobutoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4,5-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carboisopropoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethyloxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-ethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxthioamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N,4-dimethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-(1-carbomethoxyprop-2-yl-thio)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-(2-nitrophenylsulfenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-(3-cyanopropylthio)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-acetyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxthioamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-carbomethoxythio-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-carbophenoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-carbovinyloxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-dimethylcarbamoyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-formyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-methoxymethyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-methyloxyallyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-methylthio-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-phenylthio-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-propylthio-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-N-trifluoracetyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethylthiomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbopropoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carboxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carboxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carboxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamidnatriumsalz
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carboxy-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-diethylcarboxamido-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dimethylcarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dimethylcarboxamido-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dimethylthiocarbamoyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-isobutyryl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methylthiothiocarbonyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-pivaloyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-propionyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-trifluormethylphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazo-1-carboxamid
N-(1-Naphthyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(2,4-Dinitrophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(2-Fluor-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(2-Fluor-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(2-Methyl-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(2-Methyl-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Brom-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Brom-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Carboethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Carboethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Carboisopropoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Carboisopropoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Carbomethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Carbomethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-(3-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Chlorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Cyano-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Cyano-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Difluormethoxy-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Difluormethoxy-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Difluormethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Difluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Dimethylsulfonamidophenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Dimethylsulfonymidophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Fluor-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Fluor-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methoxy-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methoxy-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methyl-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methyl-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylthiophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylsulfonyl-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylsulfonyl-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylsulfonylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylsulfonylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylsulfonylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylthio-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylthio-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylthiophenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Methylthiophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Nitro-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Nitro-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Trifluormethoxy-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Trifluormethoxy-4-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Trifluormethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Brom-3-methylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(2-chlorallyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(2-methylthioethyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(3-cyanopropyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-chlorphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-difluormethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-trifluormethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-(4-trifluormethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-allyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-benzyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl(-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-ethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methallyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methoxymethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-(2-methoxyethylsulfonyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-(2-nitrophenylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carboethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxycarbonyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxy-sulfenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-dimethylcarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-formyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methoxymethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methylsulfenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-trifluoracetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methylthiomethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-phenyl-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-phenyl-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(2-chlorallyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(2-methylthioethyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(3-cyanopropyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-chlorphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-difluormethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-trifluormethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-trifluormethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-allyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-benzyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-ethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methallyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methoxymethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-(2-methoxyethylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-(2-nitrophenylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-caboethoxy-4-methyl-N-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carboethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxycarbonyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxysulfenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-dimethylcarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-formyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methoxymethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methylsulfenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-trifluoracetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methylthiomethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-phenyl-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-phenyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-phenyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlor-3-trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-bromphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methylphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methylsulfonylphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methylthiophenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-trifluormethylphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-4-dimethylcarboxamido-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-N,4-bis-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Difluormethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Difluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Dimethylaminoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Dimethylsulfonamidophenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Dimethylsulfonamidophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Fluorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Fluorphenyl)-3-(4-bromphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Fluorphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Fluorphenyl)-3-phenyl-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Jodphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methylsulfonylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methylsulfonylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methylsulfonylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methylsulfonylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methylthiophenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methylthiophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Methylthiophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Nitrophenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Nitrophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Nitrophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trimethylammoniumphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamidjodid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-dimethylcarbamoyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(3-methylthiophenyl)-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(2-chlorallyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(2-methylthioethyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(3-cyanopropyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-chlorphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-carboethoxy-4-(4-difluormethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-trifluormethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-trifluormethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-allyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-benzyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-ethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methallyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methoxymethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-(2-methoxyethylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-(2-nitrophenylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carboethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxycarbonyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxysulfenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-dimethylcarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-formyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methoxymethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methylsulfenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-trifluormethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methylthiomethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-phenyl-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-phenyl-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(3-methylthiopropyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(2-chlorallyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(2-methylthioethyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(3-cyanopropyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-chlorphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-difluormethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-trifluormethoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-(4-trifluormethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-allyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-benzyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-ethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methallyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methoxymethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-(2-methoxyethylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-(2-nitrophenylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carboethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxycarbonyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-carbomethoxysulfenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-dimethylcarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-formyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methoxymethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-methylsulfenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-N-trifluoracetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methylthiomethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-phenyl-4-carboethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-phenyl-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-phenyl-4-dimethylcarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-Phenyl-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-Phenyl-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-Phenyl-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

Die Erfindung umfaßt einzigartige Verfahren zur Herstellung von 1-substituierten-4-substituierten-4,5-Dihydro-1H-pyrazolen. Eines dieser Verfahren umfaßt das Lösen eines 1-substituierten-4,5-Dihydro-1H-pyrazols in einem aprotischen Lösungsmittel, Mischen einer starken Base mit der entstehenden Lösung, Deprotonisierung an der 4-Stellung des Pyrazolrings und anschließendes Zusetzen eines Alkylierungs- oder Acylierungsmittels, wobei das in dem aprotischen Lösungsmittel gelöste 1-substituierte-4,5-dihydro-1H-pyrazol ein 1-substituiertes-4-monosubstituiertes-4,5-Dihydro-1H-pyrazol sein muß, wenn das geforderte Endprodukt ein 1-substituiertes-4,4-disubstituiertes-4,5-Dihydro-1H-pyrazol ist. Verfahren zur Herstellung von 1-substituiertem-4-monosubstituiertem-4,5-Dihydro-1H-pyrazol und 1-substituiertem-4-unsubstituiertem-4,5-Dihydro-1H-pyrazol sind Fachleuten bekannt (Siehe z. B. US-Patent Nr. 4,156,007) und werden in den Beispielen A bis J beschrieben.

Bei der Ausführung des Verfahrens kann das in dem aprotischen Lösungsmittel gelöste 1-substituierte-4,5-Dihydro-1H-pyrazol zu der Base hinzugegeben werden oder die Base kann zu dem in dem aprotischen Lösungsmittel gelösten 1-substituierten-4,5-Dihydro-1H-pyrazol hinzugegeben werden. Jedes 1-substituierte-4,5-Dihydro-1H-pyrazol kann in dem aprotischen Lösungsmittel gelöst werden. Beispiele für 1-substituierte-4,5-Dihydro-1H-pyrazole, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein:

N,3,4-Tris-(4-chlorphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(3,4-dichlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-(2-methylethyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-(2-methylpropyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-(4-chlorbutyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-cyclohexyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-ethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-thiocarboxamid
N-(3-Chlorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-4-(4-fluorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(2-Pyridyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3,4-Dichlorphenyl)-3,4-bis-(4-chlorphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3,4-Dichlorphenyl)-3(4-difluormethoxyphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Chlorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Cyanophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Phenoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Pyridyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(3-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-trifluormethylphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Bromphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-(4-Carboethoxyphenyl)-3,4-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3,4-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carboisopropoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Carbomethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3,4-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dichlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-bromphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-difluormethoxyphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Difluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Fluorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Nitrophenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Phenoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Phenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N-(4-Pyridyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

Die verwendete Base ist vorzugsweise eine starke Base, d.h. eine Base, deren Stärke ausreicht, um das 4,5-Dihydro-1H-pyrazol an der 4-Stellung des Pyrazolrings zu deprotonisieren. Deshalb ist eine Base erforderlich, deren korrespondierende Säure einen pKa-Wert von mindestens etwa 10 hat.

Geeignete Basen zur Verwendung bei dem Verfahren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Alkalimetallhydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalimetallalkoxide, Erdalkalialkoxide, Alkalimetallhydride, Erdalkalihydride, Alkalimetalloxide, Erdalkalioxide, Alkalimetallamide, Erdalkaliamide, Alkyllithium, Aryllithium oder Fachleuten bekannte andere starke Basen. Die bevorzugten Basen sind Alkalimetallamide. Die am stärksten bevorzugte Base ist Lithiumdiisopropylamid.

Die Reaktion muß in Anwesenheit eines aprotischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignete aprotische Lösungsmittel sind diejenigen, welche unter Reaktionsbedingungen nicht wesentlich deprotonisiert werden. Aprotische Lösungsmittel, die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nützlich sind, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Dialkylether, Tetrahydrofuran, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Alkohole, Amine, Ammoniak, Dialkylamide, Dialkylsulfoxide, Dialkylsulfone, Polyalkylphosphoramide und Fachleuten bekannte andere Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind Dialkylether, Ammoniak, Tetrahydrofuran und Amine. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran.

Die Alkylierungs- und/oder Acylierungsmittel, die für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nützlich sind, variieren mit der speziellen synthetisierten Verbindung. Um beispielsweise eine Methylierung zu bewirken, würden geeignete Alkylierungsmittel umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein: Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Methylarylsulfonate, Methylalkylsulfonate, Methylsulfat, Trimethyloxoniumsalze, Methylhalogensulfonate, und Fachleuten bekannte andere Methylierungsmittel. Bevorzugte Methylierungsmittel sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid und Methylsulfat. Das am meisten bevorzugte Methylierungsmittel ist Methyljodid. Beispiele für Acylierungsmittel umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein: Alkanoylchloride, Aroylchloride, Alkylchlorformiate, Arylchlorformiate, Alkylcarbonate, Arylcarbonate, Alkylisocyanate, Arylisocyanate, Alkylisothiocyanate, Arylisothiocyanate, Dialkylcarbamoylchloride, Alkylchlorthioformiate, Arylchlorthioformiate, Dialkylcarbodiimide, Alkylarylcarbodiimide, Diarylcarbodiimide, Kohlendioxid und Kohlensulfid. Fachleute werden in der Lage sein, andere geeignete Alkylierungsmittel und/oder Acylierungsmittel zu wählen, um andere Y-Gruppen einzuführen.

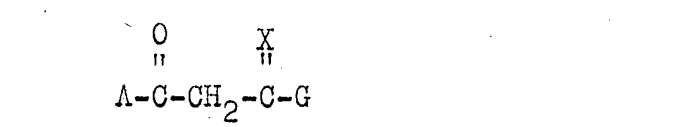
Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines beträchtlichen Bereiches variiert werden. Im allgemeinen wird die Reaktion bei einer Temperatur von etwa −120°C bis etwa 200°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa −78°C bis etwa 100°C durchgeführt. Die Reaktion kann unter normalem Druck erfolgen. Die günstigste Temperatur ist −10°C. Die Ausbeute kann verbessert werden, indem die Reaktion bei Temperaturen von −80°C bis −30°C unter Verwendung von Acylierungsmitteln durchgeführt wird.

Zur Ausführung des Verfahrens werden die Stoffe vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen verwendet. Ein Überschuß des einen oder anderen Bestandteils bringt keine erheblichen Vorteile. Nach Abschluß der Reaktion wird Essigsäure zugesetzt, um die Reaktion zu neutralisieren.

Ein zweites Verfahren zur Gewinnung von erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei Y eine Gruppe der Formel

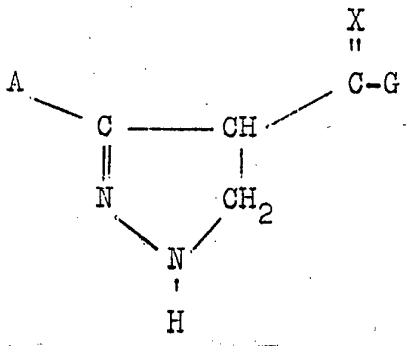


ist, umfaßt das Behandeln einer beta-Dicarbonylverbindung der Formel II,



II

worin A, X und G die vorstehend für Formel I erläuterten Bedeutungen haben, mit einem Gemisch aus Hydrazin und Formaldehyd zur Erzeugung eines 3-Aryl-4-monosubstituierten-4,5-dihydropyrazols der Formel ,



III

worin A, X und G die vorstehend für Formel I erläuterten Bedeutungen haben. Die Behandlung des Dihydropyrazols von Formel III mit einem Arylisocyanat ergibt die erfindungsgemäßen N-Aryl-3-aryl-4-monosubstituierten-4,5-dihydropyrazol-1-carboxamide.

Die Weiterbehandlung dieses 1-substituierten-4-monosubstituierten-4,5-dihydropyrazol-1-carboxamids mit einer Base und anschließend mit einem Alkylierungsmittel oder Acylierungsmittel ergibt die erfindungsgemäßen N-Aryl-3-aryl-4,4-disubstituierten-4,5-dihydropyrazol-1-carboxamide.

Bei der Ausführung des Verfahrens zur Gewinnung eines 3-Aryl-4-monosubstituierten-4,5-dihydropyrazols der Formel III kann jede beta-Dicarbonylverbindung der Formel II verwendet werden. Beispiele für beta-Dicarbonylverbindungen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein:

2-Endo-norbronyl-3-(3-chlor-4-difluormethylphenyl)-3-oxo-propanoat;
2-Endo-norbornyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-propanoat;
2-Methylthioethyl-3-(3-methyl-4-trifluormethylphenyl)-3-oxopropanoat;
2-Methylthioethyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-propanoat;
3'-Trifluormethylbenzyl-3-(3-chlor-4-difluormethoxyphenyl)-3-oxo-propanoat;
3'-Trifluormethylbenzyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-propanoat;
3-(3-Methyl-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanamid;
N,N-Diethyl-3-(3-fluor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanamid;
N,N-Dimethyl-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanamid;
N-Cyclopentyl-3-(4-chlor-3-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanamid;
N-Ethyl-N-methyl-3-(3-chlor-4-difluormethylphenyl)-3-oxo-propanamid;
N-Methyl-N-phenyl-3-(3-chlor-4-trifluormethoxyphenyl)-3-oxo-propanamid;
N-Phenyl-3-(2-chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanamid;
N-Propyl-3-(3-brom-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanamid;
Allyl-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanoat;
Allyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-propanoat;
Cyclopentyl-3-(4-chlor-3-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanoat;
Coclopentyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-propanoat;
Ethyl-3-(3-fluor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-dithiopropanoat;
Ethyl-3-(3-fluor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanoat;
Ethyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-propanoat;
Methyl-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-dithiopropanoat;
Methyl-3-(3-chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanoat;
Methyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-propanoat;
Phenyl-3-(2-chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-dithiopropanoat;
Phenyl-3-(2-chlor-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanoat;
Phenyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo propanoat;
Propyl-3-(3-brom-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-dithiopropanoat;
Propyl-3-(3-brom-4-trifluormethylphenyl)-3-oxo-propanoat;
Propyl-3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-propanoat;
t-Butyl-3-(3-chlor-4-trifluormethoxyphenyl)-3-oxo-propanoat;
oder
t-Butyl-3-(4-chlorphenyl)-3-propanoat.

Vorzugsweise wird ein im wesentlichen equimolares Gemisch aus Hydrazin und Formaldehyd verwendet.

Die Reaktion kann in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Lösungsmittels ausgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind solche, die den Bestandteilen des Reaktionsgemisches eine gewisse Löslichkeit verleihen. Geeignete Lösungsmittel, die für die Ausführung des Verfahrens nützlich sind, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein; Wasser, Dialkylether, Tetrahydrofuran, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Alkohole, tertiäre Amine, Dialkylamide, Dialkylsulfoxide, Dialkylsulfone, Polyalkylphosphoramide und andere Fachleuten bekannte Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind aliphatische Alkohole, Tetrahydrofuran und tertiäre Amine. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist Methanol.

Aufgrund der Grundeigenschaft von Hydrazin kann die Reaktion in Anwesenheit oder Abwesenheit einer zusätzlichen Base ausgeführt werden. Geeignete zusätzliche Basen zur Verwendung bei diesem Verfahren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein: Alkalimetallhydroxid, Erdalkalihydroxid, Alkalimetallkoxid, Erdalkalialkoxid, Alkalimetalloxid, Erdalkalioxid, tertiäre Amine, Amidine, Guanidine und andere Fachleuten bekannte Basen.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines beträchtlichen Bereiches variiert werden. Im allgemeinen wird die Reaktion bei einer Temperatur von etwa −120°C bis etwa 200°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa −78°C bis etwa 100°C ausgeführt. Die Reaktion kann unter normalem Druck stattfinden. Die günstigste Temperatur beträgt etwa 20°C.

Die Behandlung des Dihydropyrazols der Formel III mit einem Arylisocyanat ergibt die erfindungsgemäßen N-Aryl-3-aryl-4-monosubstituierten-4,5-dihydropyrazol-1-carboxamide.

Bei der Ausführung des Verfahrens zur Herstellung eines erfindungsgemäßen 3-Aryl-4-monosubstituierten-4,5-dihydropyrazol-1-carboxamids kann jedes Arylisocyanat der Formel IV

$$B–N=C=O, \qquad IV$$

worin B die in Formel I erläuterte Bedeutung hat, verwendet werden. Beispiele für Arylisocyanate, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein:
3,4-Dichlorphenylisocyanat;
3-Brom-4-dimethylaminophenylisocyanat;
3-Brom-4-methylphenylisocyanat;
3-Brom-4-methylphenylisothiocyanat;
3-Brom-4-trifluormethylphenylisocyanat;
3-Bromdifluormethoxyphenylisocyanat;
3-Bromdifluorthiomethoxyphenylisocyanat;
3-Bromphenylisocyanat;
3-Carboethoxyphenylisocyanat;
3-Carboisopropoxyphenylisocyanat;
3-Carbomethoxyphenylisocyanat;
3-Chlor-4-bromdifluormethoxyphenylisocyanat;
3-Chlor-4-bromdifluorthiomethoxyphenylisocyanat;
3-Chlor-4-bromphenylisocyanat;
3-Chlor-4-carboethoxyphenylisocyanat;
3-Chlor-4-carboisopropoxyphenylisocyanat;
3-Chlor-4-carbomethoxyphenylisocyanat;
3-Chlor-4-cyanophenylisocyanat;
3-Chlor-4-difluormethoxyphenylisocyanat;
3-Chlor-4-dimethylaminophenylisocyanat;
3-Chlor-4-fluorphenylisocyanat;
3-Chlor-4-jodphenylisocyanat;
3-Chlor-4-methylphenylisocyanat;
3-Chlor-4-methylsulfinylphenylisocyanat;
3-Chlor-4-methylsulfonylphenylisocyanat;
3-Chlor-4-methylthiophenylisocyanat;
3-Chlor-4-nitrophenylisocyanat;
3-Chlor-4-trifluormethoxyphenylisocyanat;
3-Chlor-4-trifluormethylphenylisocyanat;
3-Chlorphenylisocyanat;
3-Cyano-4-carbomethoxyphenylisocyanat;
3-Cyano-4-carbomethoxyphenylisothiocyanat;
3-Cyanophenylisocyanat;
3-Difluormethoxy-4-methylthiophenylisocyanat;
3-Difluormethoxyphenylisocyanat;
3-Dimethylaminophenylisocyanat;
3-Fluor-4-bromphenylisocyanat;
3-Fluor-4-carboethoxyphenylisocyanat;
3-Fluor-4-carboethoxyphenylisothiocyanat;
3-Fluor-4-cyanophenylisocyanat;
3-Fluor-4-cyanophenylisothiocyanat;
3-Fluorphenylisocyanat;
3-Jod-4-difluormethoxyphenylisocyanat;
3-Jod-4-fluorphenylisocyanat;
3-Jodphenylisocyanat;
3-Methyl-4-trifluormethoxyphenylisocyanat;
3-Methylphenylisocyanat;
3-Methylsulfinylphenylisocyanat;
3-Methylsulfonylphenylisocyanat;
3-Methylthio-4-methylsulfinylphenylisocyanat;
3-Methylthiophenylisocyanat;
3-Methylthio-4-bromdifluormethoxyphenylisocyanat;
3-Nitro-4-bromdifluorthiomethoxyphenylisocyanat;
3-Nitro-4-bromdifluorthiomethoxyphenylisothiocyanat;
3-Nitrophenylisocyanat;
3-Trifluormethoxy-4-methylsulfonylphenylisocyanat;
3-Trifluormethoxy-4-nitrophenylisocyanat;
3-Trifluormethoxy-4-nitrophenylisothiocyanat;
3-Trifluormethoxyphenylisocyanat;
3-Trifluormethyl-4-carboisopropoxyphenylisocyanat;
3-Trifluormethyl-4-carboisothiopropoxyphenylisothiocyanat;
3-Trifluormethyl-4-jodphenylisocyanat;
3-Trifluormethylphenylisocyanat;

4-Bromdifluormethoxyphenylisocyanat;
4-Bromdifluorthiomethoxyphenylisocyanat;
4-Bromphenylisocyanat;
4-Bromphenylisothiocyanat;
4-Carboethoxyphenylisocyanat;
4-Carboisopropoxyphenylisocyanat;
4-Carbomethoxyphenylisocyanat;
4-Chlorphenylisocyanat;
4-Chlorphenylisothiocyanat;
4-Cyanophenylisocyanat;
4-Difluormethoxyphenylisocyanat;
4-Difluormethoxyphenylisothiocyanat;
4-Dimethylaminophenylisocyanat;
4-Fluorphenylisocyanat;
4-Jodphenylisocyanat;
4-Methylphenylisocyanat;
4-Methylsulfinylphenylisocyanat;
4-Methylsulfonylphenylisocyanat;
4-Methylthiophenylisocyanat;
4-Nitrophenylisocyanat;
4-Pentafluorsulfuranylphenylisocyanat;
4-Trifluormethoxyphenylisocyanat;
4-Trifluormethoxyphenylisothiocyanat;
4-Trifluormethylphenylisocyanat;
4-Trifluormethylphenylisothiocyanat; oder
Phenylisocyanat.

Die Reaktion kann in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind diejenigen, welche den Bestandteilen des Reaktionsgemisches eine gewisse Löslichkeit vermitteln und nicht in einem merklichen Maße mit dem Arylisocyanat reagieren. Geeignete Lösungsmittel, die bei der Ausführung der Erfindung nützlich sind, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein: Dialkylether, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Tetrahydrofuran, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Alkohole, tertiäre Amine, Dialkylamide, Dialkylsulfoxide, Dialkylsulfone, Polyalkylphosphoramide, und andere Fachleuten bekannte Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, Tetrahydrofuran und tertiäre Amine. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist Methylenchlorid.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines beträchtlichen Bereiches variiert werden. Im allgemeinen wird die Reaktion bei einer Temperatur von etwa −120°C bis etwa 200°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa −78°C bis etwa 100°C durchgeführt. Die Reaktion kann unter normalem Druck stattfinden, die günstigste Temperatur ist 45°C.

Die Weiterbehandlung dieses 1-substituierten-4-monosubstituierten-4,5-Dihydropyrazol-1-carboxamids mit einer Base und anschließend mit einem Alkylierungsmittel oder Acylierungsmittel ergibt die erfindungsgemäßen N-Aryl-3-aryl-4,4-disubstituierten-4,5-dihydropyrazol-1-carboxamide.

Die Methoden zur Ausführung dieser Reaktion wurden vorstehend beschrieben und werden nachfolgend in Beispiel 77, Methode C, näher veranschaulicht.

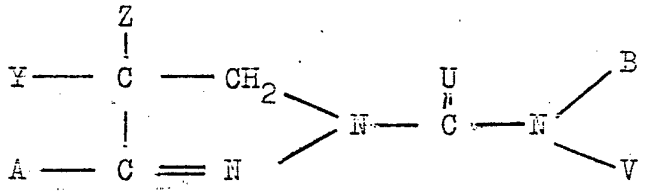
Nach der Herstellung von durch Formel I eingeschlossenen Verbindungen nach einem der vorstehenden Verfahren können die erfindungsgemäßen Salze durch eine geeignete im Fachgebiet anerkannte Methode hergestellt werden, zum Beispiel durch Umsetzen eines Metallhydroxids, eines Metallhydrids oder eines Amin- oder Ammoniumsalzes wie z. B. eines Halogenids, Hydroxids oder Alkoxids mit der freien Säure, oder Umsetzen eines quaternären Ammoniumsalzes wie Chlorid, eines Bromids, Nitrats usw. mit einem erfindungsgemäßen Metallsalz in einem geeigneten Lösungsmittel. Wenn Metallhydroxide als Reagenzien verwendet werden, umfassen geeignete Lösungsmittel Wasser, Glyme, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol, Isopropanol usw. Werden Metallhydride als Reagenzien eingesetzt, dann umfassen geeignete Lösungsmittel nichthydroxylische Lösungsmittel wie Dioxan, Glyme, Tetrahydrofuran, Diethylether, Kohlenwasserstoffe wie Toluen, Xylen, Hexan, Pantan, Heptan und Octan, Dimethylformamid usw. Wenn Amine als Reagenzien verwendet werden, umfassen geeignete Lösungsmittel Alkohole wie Methanol oder Ethanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluen, Xylen, Hexan usw., Tetrahydrofuran, Glyme, Dioxan oder Wasser. Werden Ammoniumsalze als Reagenzien eingesetzt, umfassen geeignete Lösungsmittel Wasser, Alkohole wie Methanol oder Ethanol, Glyme, Tetrahydrofuran usw. Wenn das Ammoniumsalz kein Hydroxid oder Alkoxid ist, wird im allgemeinen eine zusätzliche Base wie Kalium- oder Natriumhydroxid, -hydrid oder -alkoxid verwendet. Die jeweilige Wahl des Lösungsmittels hängt von der relativen Löslichkeit der Ausgangsstoffe und der entstandenen Salze ab, und es können zur Gewinnung der Salze besser Aufschlämmungen als Lösungen bestimmter Reagenzien verwendet werden. Im allgemeinen werden äquivalente Mengen der Ausgangsreagenzien verwendet, und die Salzbildungsreaktion wird bei etwa 0°C bis etwa 100°C, vorzugsweise bei etwa Raumtemperatur, ausgeführt.

Die erfindungsgemäßen Säureadditionssalze können durch ein geeignetes, im Fachgebiet anerkanntes Verfahren wie Umsetzen von Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Schwefel-, Salpeter-, Phosphor-, Essig-, Propion-, Benzoesäure oder einer anderen geeigneten Säure mit einer erfindungsgemäßen Verbindung, die in einem geeigneten Lösungsmittel basische Funktionalität aufweist, hergestellt werden. Geeignete Lösungsmittel umfassen Wasser, Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Halogenalkane usw. Die jeweilige Wahl des Lösungsmittels ist von der relativen Löslichkeit der Ausgangsstoffe und der entstehenden Salze abhängig, und zur Gewinnung der Salze können besser Aufschlämmungen als Lösungen bestimmter Reagenzien verwendet werden. Im allgemeinen werden äquivalente molare Mengen der Ausgangsstoffe verwendet, und die Salzbildungsreaktion wird bei einer Temperatur von etwa −100°C bis etwa 100°C, vorzugsweise bei etwa Raumtemperatur, ausgeführt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll durch die nachstehenden Beispiele erläutert, jedoch in keiner Weise eingeschränkt werden. In Tabelle I sind typische erfindungsgemäße 1-substituierte-4-substituierte-4,5-Dihydro-1H-pyrazole aufgeführt.
Die Strukturen wurden durch NMR und in einigen Fällen durch IR- und/oder Elementaranalyse bestätigt. Nach Tabelle I wird in den Beispielen A bis J die Herstellung repräsentativer Vorstufen und Zwischenstufen beschrieben. Im Anschluß an die Beispiele A bis J werden spezifische veranschaulichende Herstellungsmethoden von Verbindungen der Beispiele 2, 5, 34, 51, 61, 74 (siehe Methode C, Beispiel 77), 77, 92, 95, 98, 115, 130, 138, 145, 147, 150 und 160 beschrieben. Fachleute werden erkennen, daß außer bei den Verbindungen, von Z Wasserstoff ist, die Y- und Z-Substituenten ausgetauscht werden können, ohne vom Wesen oder Umfang der Erfindung abzuweichen.

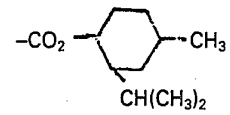
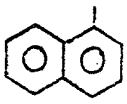
Tabelle I



Beispiel Nr.	A	B	Y	Z	V	U	Schmelzpunkt °C
1	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CO_2CH_2CH_2SCH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
2	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	C_6H_5	CH_3	H	O	151–153
3	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH(CH_3)$	CH_3	H	O	128–130
4	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_3$	CH_3	H	O	134–136
5	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	CH_3	$-CH_2C_6H_5$	H	O	Öl
6	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_3$	C_6H_5	H	O	Feststoff
7	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_3$	C_6H_5	H	O	Feststoff
8	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH(CH_3)_2$	C_6H_5	H	O	Feststoff
9	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH(CH_3)_2$	C_6H_5	H	O	Feststoff
10	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	C_6H_5	$-CH_2C_6H_5$	H	O	Feststoff
11	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	C_6H_5	H	O	Schaum
12	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	C_6H_5	$-CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	H	O	Feststoff
13	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	C_6H_5	H	O	Feststoff
14	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Schaum
15	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH(CH_3)_2$	CH_3	H	O	Schaum
16	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	89–92
17	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH(CH_3)CH_2CH_4$	CH_3	H	O	Öl
18	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	CH_3	H	O	Öl
19	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	C_6H_5	$-CH_2CH=CH_2$	H	O	161–165
20	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	C_6H_5	$-CH_2CO_2CH_2CH_3$	H	O	138–142
21	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	C_6H_5	$-CH_2CN$	H	O	156–158
22	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	C_6H_5	$-CH_2SCH_3$	H	O	69–71
23	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	C_6H_5	$-CH_2OCH_3$	H	O	88–93
24	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH(CH_2CH_3)_2$	C_6H_5	H	O	130–135
25	$-C_6H_4Br$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	$-CH(CH_3)_2$	O	Öl
26	$-C_6H_4Br$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
27	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Semifeststoff
28	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
29	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	CH_3	$-CH_2CH=CH_2$	H	O	Feststoff
30	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH(CH_2CH_3)_2$	CH_3	H	O	Öl
31	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2SCH_3$	CH_3	H	O	Schaum
32	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2OCH_3$	CH_3	H	O	Öl
33	$-C_6H_4F$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
34	$-C_6H_4F$-4	$-C_6H_4Br$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
35	$-C_6H_4F$-4	$-C_6H_4F$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
36	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	CH_3	$-CH_2CH_2OCH_3$	H	O	Öl
37	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$	CH_3	H	O	Öl
38	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2CH_2CN$	CH_3	H	O	Feststoff
39	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	CH_3	$-CH_2CH_2CH=CH_2$	H	O	Öl
40	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2CH_2OCOCH_3$	CH_3	H	O	60–65
41	$-C_6H_4Cl$-4	$-C_6H_4Cl$-4	$-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$	CH_3	H	O	Feststoff

Beispiel Nr.	A	B	Y	Z	V	U	Schmelzpunkt °C
42	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH$	H	O	125–128
43	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CH_2CH_2SC_6H_5$	H	O	Feststoff
44	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-COCH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
45	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CH(OH)CH_3$	H	O	—
46	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	H	O	Feststoff
47	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	$-C_6H_4Cl-4$	H	O	Feststoff
48	$-C_6H_4Cl-4$	$C_6H_3Cl_2-2,4$	C_6H_5	CH_3	H	O	179–181
49	$-C_6H_3Cl_2-3,4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	H	O	110–114
50	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	C_6H_{11}	H	O	162–164
51	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	CH_3	O	132–135
52	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH(OH)CH_3$	C_6H_5	H	O	Schaum
53	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-COCH_3$	C_6H_5	H	O	Schaum
54	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CH(CH_3)_2$	CH_3	CH_3	O	Öl
55	$-C_6H_4Cl-4$	$C_6H_3Cl_2-3,4$	C_6H_5	CH_3	H	O	Feststoff
56	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_3Cl_2-3,5$	C_6H_5	CH_3	H	O	Feststoff
57	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-3$	C_6H_5	CH_3	H	O	Feststoff
58	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	CH_3	O	Feststoff
59	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_3Cl_2-3,5$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	H	O	Feststoff
60	$-C_6H_3Cl_2-3,4$	$C_6H_3Cl_2-3,5$	CH_3	C_6H_5	H	O	Feststoff
61	$-C_6H_3Cl_2-3,4$	$-C_6H_3Cl_2-3,4$	C_6H_5	CH_3	H	O	Feststoff
62	$-C_6H_3Cl_2-3,4$	$-C_6H_3Cl_2-3,5$	C_6H_5	Ch_3	H	O	Feststoff
63	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	O	Öl
64	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2OH$	C_6H_5	H	O	140–147
65	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2OCOCH_3$	C_6H_5	H	O	146–150
66	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CH_2CH_2CL$	CH_3	H	O	Feststoff
67	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2H$	C_6H_5	H	O	Feststoff
68	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2H$	CH_3	H	O	Feststoff
69	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2Na$	CH_3	H	O	Feststoff
70	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CH_2SCH_3$	CH_3	H	O	Öl
71	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CH_2CH(OH)CH_3$	H	O	Feststoff
72	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CH_2SCH_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
73	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CH_2CH_2CH_2N_3$	H	O	Öl
74	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	H	H	O	138–150
75	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2H$	H	H	O	Feststoff
76	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	$-CH_2CO_2CH_3$	H	O	Feststoff
77	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	125,5–126,5
78	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	C_6H_5	H	O	Feststoff
79	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CO_2H$	C_6H_5	H	O	Feststoff
80	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	$-CN$	O	Feststoff
81	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CH_2CH_2SO_2CH_3$	H	O	Feststoff
82	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_3$	H	O	Feststoff
83	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CH_2SOCH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
84	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	—
85	C_6H_5	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	H	O	175–176
86	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
87	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	$-COCH_3$	O	Schaum
88	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-SCH_3$	H	O	Öl
89	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2SCH_2$	CH_3	H	O	Öl
90	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-COCH_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
91	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4(CO_2CH_2-CH_3)-4$	C_6H_5	CH_3	H	O	81–83
92	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_4Cl-4	$-CON(CH_3)_2$	CH_3	H	O	194–197
93	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CN$	H	O	—
94	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CH_2OH$	CH_3	H	O	Feststoff
95	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2CH_3$	H	H	O	Feststoff
96	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	$-CH_2OCH_3$	O	Öl
97	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	CH_3	O	117–120
98	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CS_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
99	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4(CO_2CH(CH_3)_2)-4$	C_6H_5	CH_3	H	O	Schaum
100	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
101	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
102	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH(CH_3)_2$	CH_3	H	O	Feststoff
103	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$	CH_3	H	O	Feststoff
104	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2CH_2N(CH_3)HCl$	CH	H	O	Feststoff

Beispiel Nr.	A	B	Y	Z	V	U	Schmelzpunkt °C
105	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CO_2CH_3$	O	100–103
106	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CH_2CHBrCH_2Br$	CH_3	H	O	Feststoff
107	C_6H_5	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
108	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2CH_2SO_2CH_3$	CH_3	H	O	Schaum
109	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-COC_6H_4Cl-4$	CH_3	H	O	Feststoff
110	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CH_2CHClCH_2Cl$	H	O	Feststoff
111	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-COCH_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
112	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-COC_6H_5$	CH_3	H	O	Schaum
113	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CON(CH_2CH_3)_2$	CH_3	H	O	Feststoff
114	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-COCH_3$	O	147–149
115	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CON(CH_3)_2$	CH_3	$-COCH_3$	O	Öl
116	C_6H_5	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
117	C_6H_5	$-C_6H_4Cl-4$	$-CON(CH_3)_2$	CH_3	H	O	Feststoff
118	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	$-COCH_2CH_3$	O	Feststoff
119	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	$-COC(CH_3)_3$	O	Feststoff
120	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	$-CO_2CH_3$	O	Feststoff
121	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CON(CH_3)_2$	H	H	O	Feststoff
122	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	$-COC_6H_5$	O	Feststoff
123	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-COCF_3$	O	Öl
124	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CHO$	O	—
125	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CH_2OCH_3$	O	Feststoff
126	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CO_2CH_2CH_3$	O	Feststoff
127	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CO_2CH=CH_2$	O	Feststoff
128	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CO_2C_6H_5$	O	Feststoff
129	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CSN(CH_3)_2$	CH_3	H	O	Feststoff
130	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	S	69–78
131	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-COCH_3$	S	138–141
132	C_6H_5	$-C_6H_4F-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	115–119
133	C_6H_5	$-C_6H_4Br-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	130–136
134	$-C_6H_4F-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	168–173
135	$-C_6H_4F-4$	$-C_6H_4Br-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	154–158
136	$-C_6H_4F-4$	$-C_6H_4F-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	143–145
137	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CO_2CH_3$	O	100–103
138	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CON(CH_3)_2$	O	Feststoff
139	C_6H_5	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-CO_2CH_3$	O	Feststoff
140	$-C_6H_4Br-4$	$-C_6H_4F-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
141	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-COCO_2CH_3$	O	78–87
142	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4F-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	148–151
143	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Br-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	105–110
144	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	CH_3	$-SCO_2CH_3$	O	Schaum
145	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-SCO_2CH_3$	O	Schaum
146	$-C_6H_4Br-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
147	$-C_6H_4Br-4$	$-C_6H_4Br-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	114–117
148	$-C_6H_4CF_3-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	145–149
149	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4CF_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	143–146
150	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-SC_6H_4NO_2-2$	0	—
151	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-SCH_2CH_2CH_3$	O	Öl
152	$-C_6H_4CF_3-4$	$-C_6H_4CF_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	165–167
153	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4(CH(CH_3)_2)-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	58–60
154	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4OCH_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	120–122
155	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4SCH_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	114–116
156	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4SO_2CH_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	179–182
157	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4CH_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	122–125
158	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-SC_6H_5$	O	Feststoff
159	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-SCH_2CH_2CH_2CN$ CH_3	O	Öl
160	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-SCH$ $CH_2CO_2CH_3$	O	—
161	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	$-SCH_3$	O	—
162	$-C_6G_4Cl-4$	$-C_6H_4SOCH_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	—
163	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4I-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl
164	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4N(CH_3)_2-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	120–123
165	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-COCH(CH_3)_2$	CH_3	H	O	145–146
166	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-COC(CH_3)_3$	CH_3	H	O	73–75
167	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4(N(CH_3)_3^+ I^-)-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	211–212
168	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4(N(CH_3)_2O)-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Öl

Beispiel Nr.	A	B	Y	Z	V	U	Schmelzpunkt °C
169	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4CF_3-3$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
170	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-3$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	—
171	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4SCH_3-3$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Feststoff
172	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4SO_2CH_3-3$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	Schaum
173	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CHOHC_6H_4F-4$	H	O	186–187
174	$-C_6H_4CH_3-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	127–128
175	$-C_6H_4OCH_3-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	148–149
176	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	$-CH_2CH_3$	H	O	141–143
177	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4CF_3-4$	$-CON(CH_3)_2$	CH_3	H	O	152–155
178	$-C_6H_4SCH_3-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	131–133
179	C_6H_5	$-C_6H_4CF_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	133–135
180	C_6H_5	$-C_6H_3Cl_2-3,4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	127–130
181	$-C_6H_4SO_2CH_3-4$	$-C_6H_4Cl-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	205–207
182	$-C_6H_4Cl-4$	C_6H_5	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	116–119
183	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_3Cl_2-3,4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	132–134
184	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$		CH_3	H	O	176–178
185	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4CF_3-4$	$-CO_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	122–124
186	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4OCF_3-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	47– 49
187	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_3CF_3-3$, Cl–4	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	154–155
188	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_3CH_3-3$, Br–4	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	122–130
189	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4CO_2CH_2-CH_3-4$	$-CO_2CH_3$	H	H	O	138–140
190	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4CO_2CH_3-4$	$-CO_2CH_3$	H	H	O	138–141
191	$-C_6H_4Cl-4$		$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	188–190
192	C_6H_5	$-C_6H_4CF_3-4$	$-CO_2CH_2CH_3$	CH_3	H	O	149–150
193	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_3(NO_2)_2-2,4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	196–198
194	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4NO_2-4$	$-CO_2CH_3$	CH_3	H	O	135–140
195	C_6H_5	$-C_6H_4CF_3-4$	$-CON(CH_3)_2$	CH_3	H	O	186–188
196	$-C_6H_4Cl-4$	$-C_6H_4Cl-4$	CH_3	$-CON(CH_3)_2$	H	O	Öl

Beispiel A

Herstellung von 4-Chlorphenylbenzylketon

In einen 2-Liter-4-Halskolben, der mit einem mechanischen Rührer-Thermometer und Rückflußkühler ausgerüstet war, wurden 155 g (1,0 Mol) Phenylacetylchlorid und 500 ml (4,9 Mol) Chlorbenzen gegeben. Insgesamt 145 g (1,08 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten zugesetzt. Das Gemisch erwärmte sich selbst auf 55 °C und entwickelte im Verlaufe der nächsten 30 Minuten MCl-Gas. Das Gemisch wurde weitere 30 Minuten bei etwa 50 °C gerührt und dann auf etwa 500 g Eis und 110 al konzentrierte wäßrige HCl gegossen. Die organische Schicht (untere) wurde abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Ethylether gewaschen. Die zusammengenommenen organischen Schichten wurden mit Wasser, verdünnter wäßriger NaOH und Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum eingeengt. Der entstehende rohe Feststoff wurde aus 2200 ml Hexan wieder auskristallisiert, wobei 132 g 4-Chlorphenylbenzylketon, Schmelzpunkt 85–90 °C, gewonnen wurden.

Beispiel B

Herstellung von 2-Phenyl-4'-chlorphenylacrylphenon

In einen 1000-ml-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler ausgerüstet war, wurden 100 g 4-Chlorphenylbenzylketon (0,43 Mol), 400 ml Methanol, 50 ml 37%iges Formalin (0,67 Mol), 5 g Piperidin und 5 g Essigsäure gefüllt. Das entstehende Gemisch wurde 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, im Vakuum eingeengt, auf Ethylether und Wasser aufgeteilt, mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt, wobei 98 g 2-Phenyl-4'-chlorphenylacrylphenon, ein Öl, gewonnen wurden.

Beispiel C

Herstellung von 3-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol

In einem mit einem Rückflußkühler ausgerüsteten 500-m-Rundkolben wurden 98 g 2-Phenyl-4'-chlorphenylacrylophenon (0,40 Mol), 200 ml n-Propanol und 50 ml Hydrazinmonohydrat (1,0 Mol) gemischt. Das Gemisch wurde eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht, leicht gekühlt, und 100 ml Methanol wurden zugesetzt. Die entstehende Lösung wurde in einem Eisbad gekühlt, und der entstehende Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit kaltem Ethylether gewaschen, wobei 55 g eines weißen Feststoffs gewonnen wurden. Schmelzpunkt 156–162 °C.

Beispiel D

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol-1-carboxamid

In einem 500 ml-Rundkolben wurden 55 g 3-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol in 250 ml Diethylether suspendiert. Die Suspension wurde bis zum Rückfluß erwärmt, und 33 g 4-Chlorphenylisocyanat wurden mit einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt, daß der Rückfluß aufrechterhalten blieb. Nach Kühlen und Stehenlassen über Nacht wurde das ausgefällte Produkt abfiltriert, wobei 78 g weißer Feststoff gewonnen wurden. Schmelzpunkt 173–175 °C.

Beispiel E

Herstellung von 3-Dimethylamino-2-methyl-4'-chlorpropiophenon

In einem 500-ml-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler ausgerüstet war, wurden 84 g 4-Chlorpropionphenon (0,50 Mol), 50 g Dimethylaminhydrochlorid (0,61 Mol), 20 g Paraformaldehyd (0,67 Mol), 50 ml Ethanol und 10 ml konzentrierte wäßrige Chlorwasserstoffsäure gemischt. Das Gemisch wurde 18 Stunden unter Rückfluß gekocht, gekühlt und auf Ethylether und Wasser aufgeteilt. Die Etherschicht wurde verworfen, und die wäßrige Schicht wurde mit Natriumhydroxid basisch gestellt, und das entstehende Gemisch wurde zweimal mit frischem Ethylether extrahiert. Die zusammengenommenen organischen Schichten wurden mit Salzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt, wobei 105 g 3-Dimethylamino-2-methyl-4'-chlorpropiophenon, ein Öl, entstanden.

Beispiel F

Herstellung von 3-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol

In einen 500-ml-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler ausgerüstet war, wurden 100 g 3-Dimethylamino-2-methyl-4'-chlorpropiophenon (0,47 Mol), 200 ml n-Propanol, 48 g Hydrazinmonohydrat (0,96 Mol) und 5 g 50%iges Natriumhydroxid gebracht. Das Gemisch wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und das Gemisch wurde auf Methylchlorid und Wasser aufgeteilt. Die organische Schicht wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Schicht enthält 82 g (0,42 Mol) 3-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol, einen luftempfindlichen Feststoff.

Beispiel G

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol-1-carboxamid

In einen 500-ml-Rundkolben wurden 82 g (0,42 Mol) in 300 ml Methylenchlorid gelöstes 3-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol gegeben, und die Lösung wurde zum Sieden gebracht. Eine Lösung von 64,5 g 4-Chlorphenylisocyanat (0,42 Mol) in 100 ml Methylenchlorid wurde mit einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt, daß der Rückfluß aufrechterhalten blieb. Nach weiteren 30minütigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und das entstehende Öl wurde aus Ethylether auskristallisiert, wobei 140 g N, 3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1 H-pyrazol-1-carboxamid gewonnen wurden. Schmelzpunkt 139–140 °C.

Beispiel H

Herstellung von 3,4-Dichlorphenylbenzylcarbinol

In einen 1 000-ml-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler und Einfülltrichter ausgerüstet war, wurden 8,8 g Magnesiumdrehspäne (0,36 Mol) und 400 ml Diethylether gegeben. Nach Aktivierung des Magnesiums mit 0,02 g Jod wurde das Gemisch bis zum Rückfluß erhitzt, und eine Lösung von 44 g (0,35 Mol) Benzylchlorid in Ethylether wurde mit einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt, daß der Rückfluß aufrechterhalten blieb. Als die Reaktion abgeklungen war, wurde eine Lösung von 50 g (0,29 Mol) 3,4-Dichlorbenzaldehyd in 75 ml Diethylether mit einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt, daß der Rückfluß aufrechterhalten blieb. Nach 15 Minuten wurde die Reaktion mit Wasser abgeschreckt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sauer eingestellt. Die organische Schicht wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingeengt, wobei 75 g 3,4-Dichlorphenylbenzylcarbinol entstanden, das ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Beispiel I

Herstellung von 3,4-Dichlorphenylbenzylketon

In einen 500-ml-Rundkolben wurden 75 g rohes 3,4-Dichlorphenylbenzylcarbinol und 300 ml Aceton gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt, und eine Lösung von 20 g Chromtrioxid und 17,25 ml konzentrierter Schwefelsäure in 60 ml Wasser wurde mit einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt, daß die Innentemperatur unter 5 °C blieb. Nach Rühren über einen Zeitraum von weiteren 15 Minuten wurde die Reaktion mit 10 ml Isopropanol abgeschreckt und das Reaktionsgemisch auf Ethylether und Wasser aufgeteilt. Die organische Schicht wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das entstehende rohe Keton wurde aus Hexan auskristallisiert, wobei 51 g 3,4-Dichlorphenylbenzylketon gewonnen wurden.

Beispiel J

Herstellung von Methyl-(4-chlorphenyl)-3-keto-propanoat

In einen 1 000-ml-Dreihalskolben, der mit Einfülltrichter und Kühler ausgerüstet war, wurden 145 g 60%iges Natriumhydrid (0,63 Mol) gegeben. Das Natriumhydrid wurde zweimal mit Hexan gewaschen und dann in 300 ml Tetrahydrofuran und 29 g Dimethylcarbonat (0,32 Mol) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluß gebracht, und eine Lösung von 50 g (0,32 Mol) 4-Chloracetophenon in 50 ml Tetrahydrofuran wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten zugesetzt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und auf Eis gegossen. Die wäßrige Schicht wurde mit Chlorwasserstoffsäure sauer eingestellt und mit Ethylether extrahiert. Die organische Schicht wurde getrocknet, eingeengt und bei 15 Torr, Siedetemperatur 180–205 °C destilliert, wobei 40 g Methyl-3-(4-chlorphenyl)-3-keto-propanoat entstanden.

Beispiel 2

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

Zu 2,1 g in 15 ml Tetrahydrofuran gelöstem und in einem Eissalzbad gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan gegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 4,2 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid (Beispiel D) in 15 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 15 Minuten lang gerührt. Dieser Lösung wurde 1,0 ml Jodmethan zugesetzt, und nach 15 Minuten wurde 1,0 ml Essigsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,3 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 151–158°C, gewonnen wurde. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 5

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-benzyl-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

Zu 2,1 g in 15 ml Tetrahydrofuran gelöstem und in einem Eissalzbad gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0 ml einer 2,7 m Lösung von n-Butyllithium in Hexan gegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,4 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid (Beispiel G) in 15 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 15 Minuten gerührt. Zu dieser Lösung wurde 1,5 ml Benzylbromid und nach 5 Minuten 1,5 ml Essigsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 3,90 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-benzyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, ein Öl, entstanden. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 34

Herstellung von N-(4-Bromphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-butyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

Zu 2,1 g in 15 ml Tetrahydrofuran gelöstem und in einem Eissalzbad gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan gegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,7 g N-(4-Bromphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid (hergestellt aus 4-Fluorpropiophanon und 4-Bromphenylisocyanat nach einer der vorstehend in Beispielen E, F und G beschriebenen analogen Methode) in 15 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 15 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung wurden 1,5 ml 1-Jodbutan hinzugegeben, nach 15 Minuten wurden 1,5 ml Essigsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft und chromatografiert, wodurch 2,9 g N-(4-Bromphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-butyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, ein Öl, entstanden, das sich bei langem Stehen verfestigte. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 51

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-N,4-dimethyl-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

In einen 100-ml-Rundkolben wurden 0,40 g (0,01 Mol) 60%iges Natriumhydrid gefüllt. Das Natriumhydrid wurde zweimal mit Hexan gewaschen, und 10 ml Dimethylformamid wurden zugesetzt. Anschließend wurden 2,1 g (0,05 Mol) N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid (Beispiel 2) portionsweise zugegeben. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde 1 ml Jodmethan zugesetzt, und das Gemisch wurde eine Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Ether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde getrocknet, filtriert, eingeengt und chromatografiert, wodurch 1,5 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-N,4-dimethyl-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid gewonnen wurden. Schmelzpunkt 132–135°C. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 61

Herstellung von N,3-Bis-(3,4-dichlorphenyl)-4-methyl-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

3,4-Dichlorphenylbenzylketon wurde verwendet, wobei im wesentlichen nach den in den Beispielen B, C und D angegebenen Verfahren vorgegangen wurde, um N,3-Bis-(3-4-dichlorphenyl)-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid herzustellen, das im wesentlichen nach den in Beispiel 2 angegebenen Verfahren verwendet wurde, um N,3-Bis-(3,4-dichlorphenyl)-4-methyl-4-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, ein Öl, herzustellen, welches bei langem Stehen fest wurde. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 77

Herstellung von N,3-Bis-4-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

Methode A

Zu 2,1 ml in 15 ml Tetrahydrofuran gelöstem und in einem Eissalzbad gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,4 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 15 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung wurden 1,5 ml Dimethylcarbonat und nach 15 Minuten 1,5 ml Essigsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Dimethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 3,0 g N,3-Bis(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid gewonnen wurden, Schmelzpunkt 122°C. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Methode B

Zu 3,4 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid und 1,1 g Diisopropylamin, das in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem bei −20°C gehaltenen Acetonbad gekühlt wurde, wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von Butyllithium in Hexan gegeben. Die entstehende Lösung wurde 20 Minuten lang gerührt und dann auf −70°C gekühlt. Dieser Lösung wurden 0,9 ml Methylchlorformiat zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten gerührt und konnte sich dann

über einen Zeitraum von 10 Minuten auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktion wurde mit 1,0 ml Essigsäure abgeschreckt, und das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 2,9 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid gewonnen wurden. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Methode C

Zu 20,0 g Methyl-3-(4-chlorphenyl)-3-keto-propanoat in 100 ml Methanol wurde ein Gemisch aus 4,7 g Hydrazinmonohydrat und 7,6 g 37%igem Formalin in 50 ml Methanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wurde dann im Vakuum entfernt, und das Produkt wurde in 400 ml Methylenchlorid gelöst und fünfmal mit 100-ml-Portionen Wasser gewaschen. Die Methylenchloridschicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft, wobei 22 g 3-(4-Chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid entstanden, die ohne weitere Reinigung bei der nächsten Reaktion verwendet wurden.
Zu 22 g bei der vorhergehenden Reaktion gewonnenem 3-(4-Chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol wurden 200 ml Methylenchlorid gegeben, und die entstehende Lösung wurde zum Rückfluß, woraufhin 14,5 g 4-Chlorphenylisocyanat in 25 ml Methylenchlorid mit einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt wurden, daß ein gesteuerter Rückfluß aufrechterhalten wurde. Nachdem das Gemisch weitere 15 Minuten unter Rückfluß gekocht worden war, wurde es gekühlt, filtriert und im Vakuum eingedampft, wobei 14 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid (Beispiel 74) gewonnen wurden, die durch Säulenchromatografie gereinigt wurden. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.
Zu 0,9 ml Diisopropylamin in 10 ml Tetrahydrofuran, das sich unter einer Stickstoffatmosphäre befand und auf –30 °C gekühlt war, wurden 2,4 ml einer 2,6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan hinzugegeben. Diesem Reaktionsgemisch wurde 1,0 g 3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol in 5 ml Tetrahydrofuran zugesetzt. Nach 15minütigem Rühren wurden 0,6 ml Jodmethan zugesetzt, und das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde lang gerührt. Abschrecken mit 1,4 ml 10%iger wäßriger Essigsäure und 5 ml Wasser und Normaletherwasser-Behandlung ergab 1,1 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 138–150 °C. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Methode D

Zu 1,3 g (23 mMol) in 15 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöstem Kaliumhydroxid wurde n-Butyllithium (21,6 mMol) hinzugegeben. Nach 15minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,4 g (10 mMol) N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 15 ml DMSO zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde die entstehende Lösung auf 25 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 1,5 ml (17 mMol) Dimethylcarbonat und nach 15 Minuten 1,5 ml (25 mMol) Essigsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Methylenchlorid und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 3,0 g (7,5 mMol) N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 125 °C, gewonnen wurden.

Methode E

Zu 3,1 ml (23 mMol) in 15 ml Tetrahydrofuran gelöstem und auf –40 °C gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von n-Butyllithium (21,6 mMol) in Hexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,4 g (10 mMol) N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die entstehende Lösung auf –65 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 1,5 ml (19 mMol) Methylchlorformiat hinzugegeben, und nach 15 Minuten wurden 1,5 ml (25 mMol) Essigsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 3,0 g (7,5 mMol) N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 125 °C, gewonnen wurden.

Methode F

Zu 5,3 ml (25 mMol) in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) gelöstem und auf –40 °C gekühltem Hexanmethyldisilazan wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von n-Butyllithium (21,6 mMol) in Hexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,4 g (10 mMol) N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7 ml DME hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten lang gerührt. Die entstehende Lösung wurde dann auf –65 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde 1,0 ml (12 mMol) Methylchlorformiat und nach 15 Minuten 1,0 ml (16 mMol) Essigsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Toluen und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 3,0 g (7,5 mMol) N,3-Bis(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 125 °C, gewonnen wurden.

Methode C

Zu 15 ml auf –40 °C gekühltem Diethylether wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von s-Butyllithium (21,6 mMol) in Cyclohexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,4 g (10 mMol) N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7 ml 1,2-Dimethoxyethan zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 10 Minuten lang gerührt. Die entstehende Lösung wurde danach auf –50 °C gekühlt. Zudieser Lösung wurden 1,0 ml (13 mMol) Methylenchlorformiat und nach 5 Minuten 1,5 ml (25 mMol) Essigsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 3,0 g (7,5 mMol) N,3-Bis(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 125 °C gewonnen wurden.

Beispiel 92

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dimethylcarbamoyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

In einen 3000-ml-Dreihalskolben, der mit mechanischem Rührer, Thermometer und Einfülltrichter ausgestattet war, wurden 65 ml Diisopropylamin (0,47 Mol), 155 g (0,45 Mol) N,3-Bis(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid und 1000 ml Tetrahydrofuran gefüllt. Die Atmosphäre wurde mit Stickstoff ausgetauscht, und das Gemisch wurde auf eine Innentemperatur von –20°C gekühlt. Anschließend wurden 375 ml 2,6 M n-Butyllithium in Hexan (0,97 Mol) mit einer solchen Geschwindigkeit zugesetzt, daß die Innentemperatur unter –10°C gehalten wurde. Das Gemisch wurde weitere 30 Minuten bei –20°C gerührt und danach auf –60°C abgekühlt, woraufhin 45 ml Dimethylcarbamoylchlorid (0,49 Mol in einer Portion zugesetzt wurden. Nach 15minütigem Rühren wurde die Reaktion mit 35 ml Essigsäure und 100 ml Wasser abgeschreckt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die organischen Schichten abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Auskristallisation aus Ethylether ergab 125 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dimethylcarbamoyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 194–197°C. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 95

Herstellung von N,3-Bis-4-(chlorphenyl)-4-carboethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

Zu 3,2 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, die in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem bei –20°C gehaltenen Acetonbad gekühlt wurden, wurden 1,5 ml Diisopropylamin und 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von Butyllithium in Hexan hinzugegeben. Die entstehende Lösung wurde 20 Minuten lang gerührt und dann auf –70°C abgekühlt. Dieser Lösung wurde 0,5 ml Ethylchlorformiat zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten gerührt und konnte sich über einen Zeitraum von 10 Minuten auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktion wurde mit 1,0 ml Essigsäure abgeschreckt, das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde im Vakuum filtriert, wobei 3,3 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid gewonnen wurden. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 98

Herstellung von N,3-Bis-4-(4-chlorphenyl)-4-dithiocarbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

Zu 2,3 g in 15 ml Tetrahydrofuran gelöstem und in einem Eissalzbad gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,4 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 15 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung wurden, 1,5 ml Kohlendisulfid hinzugegeben, und nach 15 Minuten wurden 1,5 ml Methyljodid zugesetzt. Das Rühren wurde eine Stunde fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert und im Vakuum eingedampft, wobei 2,7 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dithiocarbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid gewonnen wurden. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 115

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dimethylcarbamoyl-4-methyl-N-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

In einen 50-ml-Rundkolben wurden 0,45 g 60%iges Natriumhydrid (0,011 Mol) gefüllt. Das Natriumhydrid wurde zweimal mit Hexan gewaschen und in 15 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Eine Lösung von 2,0 g (0,005 Mol) N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dimethylcarbamoyl-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 5 ml Tetrahydrofuran wurde langsam zugesetzt. Als die Wasserstoffentwicklung aufhörte, wurde 1 ml Essigsäureanhydrid zugesetzt, und das Gemisch wurde 5 Minuten lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Ethylether und Salzlösung aufgeteilt, getrocknet, eingeengt und chromatografiert, wobei 1,6 g N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-dimethylcarbamoyl-4-methyl-N-acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, ein Öl, entstanden. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 130

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-thiocarboxamid

4-Chlorphenylisothiocyanat und 3-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol wurden im wesentlichen nach den in Beispiel G angegebenen Verfahren verwendet, um N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-thiocarboxamid herzustellen, das im wesentlichen nach den in Beispiel 77, Methode A, angegebenen Verfahren verwendet wurde, um N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-thiocarboxamid herzustellen, Schmelzpunkt 69–78°C. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 138

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-dimethylcarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid wurde im wesentlichen nach dem in Beispiel 115 angegebenen Verfahren mit Dimethylcarbamoylchlorid behandelt, wobei N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-dimethylcarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, ein Öl, gewonnen wurde, das bei langem Stehen fest wurde. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 145

Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-carbomethoxythio-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid

N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid wurde im wesentlichen nach dem in Beispiel 115 angegebenen Verfahren mit Carbomethoxysulfenylchlo rid behandelt, wobei N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-carbomethoxythio-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, ein Schaum, gewonnen wurde. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 149
Herstellung von N-(4-Trifluormethyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
4-Trifluormethylphenylisocyanat und 3-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol wurden im wesentlichen nach den in Beispiel G angegebenen Verfahren verwendet, um N-(4-Trifluormethyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid herzustellen, das im wesentlichen nach den in Beispiel 77, Methode A, angegebenen Verfahren — mit der Ausnahme, daß Methylchlorformiat als Acylierungsmittel eingesetzt wurde — verwendet wurde, um N-(4-Trifluormethyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid herzustellen, Schmelzpunkt 143–146°C. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 149 — B
Herstellung von N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 3,1 ml (23 mMol) in 15 ml Tetrahydrofuran gelöstem und auf −45°C gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von n-Butyllithium (21,6 mMol) in Hexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,8 g (10 mMol) N-(Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die entstehende Lösung auf −65°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 1,5 ml (19 mMol) Methylchlorformiat hinzugegeben, und nach 15 Minuten wurden 1,5 ml (25 mMol) Essigsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,1 g (9,3 mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 154°C, entstanden.

Beispiel 149 — C
Herstellung von N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 0,9 g (23 mMol) auf 20°C gekühltem Kaliumhydrid in 15 ml Dimethylsulfoxid wurde eine Lösung von 3,8 g (10 mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in Toluen hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 45 Minuten lang gerührt. Die entstehende Lösung wurde anschließend auf −25°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 1,0 ml (13 mMol) Diethylcarbonat und nach 60 Minuten 1,5 ml (25 mMol) Essigsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Toluen und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,0 g (9,0 mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 123°C, entstanden.

Beispiel 149 — D
Herstellung von N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 3,1 ml (23 mMol) in 15 ml Toluen gelöstem und auf −15°C gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0 ml einer 2,7 M Lösung von n-Butyllithium (21,6 mMol) in Hexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,8 g (10 mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 15 ml Toluen zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die entstandene Lösung auf −65°C gekühlt. Dieser Lösung wurden 1,5 ml (19 mMol) Methylchlorformiat zugesetzt, und nach 15 Minuten wurden 1,5 ml (25 mMol) Essigsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Toluen und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,1 g (9,3 mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 154°C, gewonnen wurden.

Beispiel 149 — E
Herstellung von N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 0,9 g (22 mMol) in 15 ml Toluen suspendiertem und auf 0°C gekühltem Kaliumhydrid wurde eine Lösung von 3,8 g (10 mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7 ml Toluen hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 60 Minuten lang gerührt. Die entstandene Lösung wurde anschließend auf −45°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde 1,0 ml (13 mMol) Methylchlorformiat hinzugegeben, und nach 5 Minuten wurde 1,0 ml (16 mMol) Essigsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Toluen und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,0 g (9,0 mMol) N-(Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 154°C, entstanden.

Beispiel 149 — F
Herstellung von N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 1,3 g (25 mMol) bei 50°C gerührtem Natriummethoxid in 15 ml Dimethylsulfoxid wurde eine Lösung von 3,8 g (10 mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 15 ml Xylenen hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 60 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die entstandene Lösung auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 1,0 ml (13 mMol) Dimethylcarbonat und nach 15 Minuten 1,5 ml (25 mMol) Essigsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Xylene und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde azeotropisch getrocknet. Die entstehende Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei 4,0 g (9,0 mMol)N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 154°C entstanden.

Beispiel 150
Herstellung von N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-(2-nitrophenylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid wurde im wesentlichen nach dem in Beispiel 115 angegebenen Verfahren mit 2-Nitrophenylsulfenylchlorid behandelt, wobei N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-(2-nitrophenylsulfenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid gewonnen wurde. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 160
Herstellung von N,3-Bis(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-(1-carbomethoxy-prop-2-yl-thio)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid wurde im wesentlichen nach dem in Beispiel 115 angegebenen Verfahren mit (1-Carbomethoxy-prop-2-yl)disulfid behandelt, wobei N,3-Bis-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-N-(1-carbomethoxy-prop-2-yl-thio)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid gewonnen wurde. Die NMR- und IR-Daten stimmten mit der Struktur überein.

Beispiel 185 — A
Herstellung von N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 0,9g (23mMol) in 15ml wasserfreiem Ammoniak gelöstem und auf −40°C gekühltem Natriumamid wurde eine Lösung von 4,0g (10mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7ml Tetrahydrofuran hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die entstandene Lösung auf −65°C gekühlt. Diese Lösung wurden 15ml (12,5mMol) Diethylcarbonat und nach 15 Minuten 1,0ml (16mMol) Essigsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstandene Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,2g (9,0mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 124°C, gewonnen wurden.

Beispiel 185 — B
Herstellung von N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carboethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 3,1ml (23mMol) in 15ml Toluen gelöstem und auf −45°C gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0ml einer 2,7M Lösung von n-Butyllithium (21,6mMol) in Hexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,8g (10mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 10ml Toluen zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten lang gerührt. Die entstehende Lösung wurde anschließend auf −65°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 1,5ml (15mMol) Ethylchlorformiat und nach 15 Minuten 1,0ml (16mMol) Essigsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Toluen und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,1g (9,0mMol) N-(4-Trifluormethylphenyl-3-(4-chlorphenyl)-4-carbethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 124°C, gewonnen wurden.

Beispiel 186 — A
Herstellung von N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 2,5g (23mMol) in 15ml t-Butanol gelöstem Kalium-butoxid wurde eine Lösung von 4,0g (10mMol) N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7ml Tetrahydrofuran hinzugegeben, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten lang bei 60°C gerührt. Anschließend wurde die entstandene Lösung auf 25°C gekühlt. Dieser Lösung wurden 1,0ml (12,5mMol) Methylchlorformiat und nach 15 Minuten 1,0ml (16mMol) Essigsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Ethylacetat und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,1g (9,0mMol) N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 47°C, gewonnen wurden.

Beispiel 186 — B
Herstellung von N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid
Zu 3,1ml (23mMol) in 15ml Tetrahydrofuran gelöstem und auf −40°C gekühltem Diisopropylamin wurden 8,0ml einer 2,7M Lösung von n-Butyllithium (21,6mMol) in Hexan hinzugegeben. Nach 5minütigem Rühren wurde eine Lösung von 4,0g (10mMol) N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid in 7ml Tetrahydrofuran zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde die entstandene Lösung auf −65°C gekühlt. Dieser Lösung wurden 1,0ml (12,5mMol) Methylchlorformiat und nach 15 Minuten 1,0ml (16mMol) Essigsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Diethylether und Wasser aufgeteilt, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die entstehende Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, wobei 4,1g (9,0mMol) N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-carbomethoxy-4-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-carboxamid, Schmelzpunkt 47°C, entstanden.
Überraschenderweise weisen viele die erfindungsgemäßen Verbindungen eine bessere pestizide Wirksamkeit als die bekannten Dihydropyrazole auf. Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen somit eine echte Bereicherung des Fachgebietes dar. Bestimmte erfindungsgemäße 1-substituierte-4-substituierte-4,5-Dihydro-1H-pyrazole sind zum Beispiel in einer Konzentration von etwa 2ppm (Teile pro Million) bis etwa 15ppm gegen den „Südlichen Heerwurm" (Spodoptera eridania); von etwa 0,1ppm bis etwa 10ppm gegen den „Mexikanischen Bohnenkäfer **(Epolachna varivestia)** und von etwa 1ppm bis etwa 10ppm gegen den Baumwollkapselkäfer **(Anthonomus grandis grandis)** wirksam.

Aufgrund ihrer starken pestiziden Anfangswirksamkeit und ihrer ausgezeichneten pestiziden Restwirksamkeit können die erfindungsgemäßen Verbindungen in niedrigen Dosen für die Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden. Die Dosierung ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, zum Beispiel, von dem verwendeten Wirkstoff, der Schädlingsart, der verwendeten Formulierung, dem Zustand der von dem Schädling befallenen Kultur und den vorherrschenden Witterungsbedingungen. Im allgemeinen kann für die Schädlingsbekämpfung in Landwirtschaft und Gartenbau eine Dosis entsprechend etwa 0,1 Gramm bis etwa 1 000 Gramm Wirkstoff pro Hektar verwendet werden, und eine Dosis von etwa 5 Gramm bis etwa 200 Gramm Wirkstoff pro Hektar wird bevorzugt.

Repräsentative Schädlinge, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen bekämpft werden können, umfassen:

Amerikanische Schabe	**(Periplanta americana)**	
Bean Leaf Beetle	**(Cerotoma Trifurcata)**	„Bohnenblattkäfer"
Bean Leaf Roller	**(Urbanus proteus)**	„Bohnenblattroller"
Black Carpenter Ant	**(Camponotus Pennsylvanicus)**	„Schwarze Roßameise"
Raupe der Ypsiloneule	**(Agrotis ipsilon)**	
Braumwollkapselkäfer	**(Anthonomus grandis grandis)**	
Kartoffelkäfer	**(Lepitinotarsa decemlineata)**	
Fall Armyworm	**(Spodoptera frugiperda)**	„Herbstheerwurm"
Deutsche Schabe	**(Blatella germanica)**	
Green June Beetle	**(Cotinis nitida)**	„Grüner Junikäfer"
Hausgrille	**(Ancheta domesticus)**	
Stubenfliege	**(Musca domestica)**	
Mexican Bean Beetle	**(Epilachne varivestis)**	„Mexikanischer Bohnenkäfer
Potato Leaf Hopper	**(Empoasca fabae)**	„Kartoffelblatthüpfer")
Red Marvester Ant	**(Pongonomyrmex barbatus)**	„Rote Ernteameise"
Red Imported Fire Ant	**(Solenopsis invicta)**	„Rote Knotenameise"
Redlegged Grasshopper	**(Melanopus femurrubrum)**	„Rotbeinige Feldheuschrecke"
Southarn Armyworm	**(Spodoptera eridania)**	„Südlicher Heerwurm"
Southern Corn Rootworm	**(Diabrotica undecimpuntata howardi)**	„Südlicher Maiswurzelwurm"
Tobacco Budworm	**(Heliothis virescens)**	„Tabakknospenwurm"

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können für praktische Anwendungen in Form von Zusammensetzungen oder Formulierungen eingesetzt werden. In diesen Zusammensetzungen und Formulierungen ist der Wirkstoff mit herkömmlichen inerten (d. h. pflanzenverträglichen und/oder bezüglich der Schädlingsbekämpfung inerten) Pestizidverdünnungsmitteln oder -streckmitteln wie festem Trägermaterial oder flüssigen Trägermaterial der bei herkömmlichen Pestizidzusammensetzungen oder -formulierungen verwendbaren Art gemischt. Auf Wunsch können auch Zusatzmittel wie oberflächenaktive Mittel, Stabilisierungsmittel, Antischaummittel und Antidriftmittel verwendet werden.

Beispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen und Formulierungen sind wäßrige Lösungen und Dispersionen, ölhaltige Lösungen und Öldispersionen, Pasten, Stäubemittel, Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, fließfähige Mittel, Granulate, Ködermittel, Invertemulsionen, Aerosolzusammensetzungen und Räucherkerzen.

Spritzpulver, Pasten, fließfähige Mittel und emulgierbare Konzentrate sind konzentrierte Präparate, die vor oder während der Verwendung mit Wasser verdünnt werden.

Ködermittel sind Präparate, die im allgemeinen ein Nahrungsmittel oder eine andere Insekten anlockende Substanz und mindestens einen letalen oder nichtletalen Giftstoff enthalten. Letale Giftstoffe töten Insekten, wenn sie das Ködermittel fressen, während nichtletale Giftstoffe das Verhalten und die Physiologie des Insekts zum Zwecke seiner Bekämpfung verändern.

Invertemulsionen werden hauptsächlich für die Anwendung aus der Luft eingesetzt, wo große Flächen mit einer vergleichsweisen kleinen Menge Präparat behandelt werden. Die Invertemulsion kann in dem Sprühgerät kurz vor und sogar während des Sprühvorgangs hergestellt werden, indem Wasser in seiner Öllösung oder einer Öldispersion des Wirkstoffs emulgiert wird.

Zusammensetzungen und Formulierungen werden auf bekannte Art und Weise hergestellt, zum Beispiel durch Strecken der Wirkverbindungen mit herkömmlichen dispergierbaren flüssigen verdünnenden Trägermitteln und/oder dispergierbaren festen Trägermitteln für Pestizide, wahlweise unter Verwendung von Trägervehikelhilfsstoffen, z. B. herkömmlichen oberflächenaktiven Mitteln für Pestizide, einschließlich Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln, wobei zum Beispiel dort, wo Wasser als Verdünnungsmittel verwendet wird, organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel zugesetzt werden können. Folgende kommen hauptsächlich zur Verwendung als herkömmliche Trägervehikel für diesen Zweck in Frage: Aerosoltreibmittel, die bei normalen Temperaturen und Drücken gasförmig sind, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Dichlordifluormethan und Trifluorchlormethan sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; inerte dispergierbare flüssige verdünnende Trägermittel einschließlich inerter organischer Lösungsmittel, wie aromatische Kohlenwasserstoff (z. B. Benzen, Toluen, Xylon, Alkylnaphthalen usw.), halogenierte, insbesondere chlorierte, aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Chlorbenzene usw.), Cycloalkane (z. B. Cyclohexan usw.), Paraffine (z. B. Erdöl- oder Mineralölfraktionen), chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Methylenchlorid, Chlorethylen usw.), Pflanzenöle (z. B. Sojabohnenöl, Baumwollsamenöl, Maiskeimöl usw.), Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Glycol usw.) sowie Ether und Ester davon (z. B. Glycolmonomethylether usw.), Amin (z. B. Ethanolamin usw.), Amide (z. B. Dimethylformamid usw.), Acetonitril, Ketone (z. B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon usw.) und/oder Wasser; feste Trägermittel einschließlich gemahlener natürlicher Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale, wie hochdispergierte Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; feste Trägermittel für Granulate umfassen gebrochene und klassierte natürliche Gesteine, wie Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetische Granulate von anorganischen und organischen Mehlen, und Granulate von organischem Material, wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Die folgenden können hauptsächlich zur Verwendung als herkömmliche Trägervehikelhilfsstoffe angesehen werden; Emulgiermittel, wie kationische und/oder nichtionische und/oder anionische Emulgiermittel (z. B. Polyethylenoxidester von Fettsäuren, Polyethylenoxidether von Fettalkoholen, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Arylsulfonate, Albuminhydrolysate usw., und insbesondere Alkylarylpolyglycolether, Magnesiumstearat, Natriumoleat usw.), und/oder Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen, Methylcellulose usw.

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulaten oder Latizes, wie Gummiarabikum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können in den Formulierungen verwendet werden.
Auf Wunsch können Färbemittel in den die erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenden Zusammensetzungen und Formulierungen verwendet werden, wie z. B. anorganische Pigmente, beispielsweise Eisenoxid, Titaniumoxid und Preußischblau, und organische Farbstoffe wie Alizarinfarbstoffe, Azofarbstoffe und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurensalze wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink.
Die erfindungsgemäßen Wirkverbindungen können allein oder in Form von Gemischen miteinander und/oder mit solchen festen und/oder flüssigen dispergierbaren Trägervehikeln und/oder mit anderen bekannten verträglichen Wirkstoffen, insbesondere Pflanzenschutzmitteln wie andere Arthropodiziden, Nematiziden, Fungiziden, Bakteriziden, Rodentiziden, Herbiziden, Düngemitteln, Wachstumsregulierungsmitteln, Synergisten usw. oder in Form von daraus hergestellten Präparaten bestimmter Dosierung für spezifische Anwendungen wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate, die auf diese Weise gebrauchsfertig sind, verwendet werden.
Was handelsübliche Präparate betrifft, so handelt es sich dabei im allgemeinen um Gemische von Trägerzusammensetzungen, in denen der Wirkstoff in einer Menge von im wesentlichen zwischen etwa 0,001 und 99 Ma.-% und vorzugsweise zwischen etwa 0,005 bis 90 Ma.-% des Gemisches vorhanden ist. Für die direkte Anwendung oder den Feldeinsatz geeignete Trägerzusammensetzungsgemische enthalten die Wirkverbindung im allgemeinen in einer Menge von im wesentlichen zwischen etwa 0,00001 bis 95 Ma.-%, vorzugsweise 0,00005 bis 90 Ma.-% des Gemisches. Die Erfindung umfaßt folglich Gesamtzusammensetzungen, die Gemische eines herkömmlichen dispergierbaren Trägermittels wie (1) eines dispergierbaren inerten feinverteilten Trägerfeststoffs und/oder (2) einer dispergierbaren Trägerflüssigkeit wie eines inerten organischen Lösungsmittels und/oder Wasser, vorzugsweise eine oberflächenaktive Menge eines Trägervehikelhilfsstoffs (z. B. ein oberflächenaktives Mittel wie ein Emulgiermittel und/oder Dispergiermittel) und eine Wirkverbindungsmenge, die für den betreffenden Zweck wirksam ist, enthält.
Die Wirkverbindungen können nach allgemein üblichen Methoden als Insektizidspritzmittel wie herkömmliche hydraulische Spritzmittel mit reichlicher Verdünnung, Sprühmittel mit geringer Verdünnung, ULV-Sprühmittel, Sprühnebel, Sprühmittel für Anwendung aus der Luft und Stäubemittel aufgebracht werden. Wenn Anwendungen mit geringer Verdünnung gefordert werden, wird gewöhnlich eine Lösung der Verbindung verwendet. Beim ULV-Verfahren wird gewöhnlich eine flüssige Zusammensetzung, die die Wirkverbindung enthält, als Sprühmittel (z. B. Nebel) mit Hilfe eines Zerstäubungsgerätes in feinverteilter Form aufgebracht (durchschnittliche Teilchengröße von etwa 50 bis etwa 100 Mikrometer oder weniger), wobei Feldfruchtsprühmethoden unter Einsatz von Flugzeugen angewandt werden. In der Regel werden nur wenige Liter pro Hektar benötigt, und oft sind Mengen nur etwa 15 to 1000 g/Hektar, vorzugsweise etwa 40 bis 600 g/Hektar ausreichend. Beim ULV-Verfahren ist es möglich, hochkonzentrierte flüssige Zusammensetzungen mit den flüssigen Trägervehikeln zu verwenden, die etwa 20 bis etwa 95 Ma.-% Wirkverbindung enthalten.
Außerdem umfaßt die Erfindung Methoden der selektiven Schädlingsvernichtung oder -bekämpfung, die das Aufbringen einer entsprechend bekämpfenden oder toxischen Menge (z. B. einer als Pestizid wirksamen Menge der bestimmten erfindungsgemäßen Wirkverbindung allein oder zusammen mit einem Trägervehikel entsprechend vorstehender Erläuterung auf mindestens einen a) solcher Schädlinge und b) dessen entsprechenden Lebensraum (d. h. den zu schützenden Ort, z. B. eine heranwachsende Kultur oder eine Fläche, auf der die Kultur angebaut werden soll) beinhalten. Die fertigen Formulierungen oder Zusammensetzungen werden auf gewöhnliche Art und Weise, zum Beispiel durch Sprühen, Atomisieren, Verdunsten, Streuen, Stäuben, Sprengen, Bespritzen, Berieseln, Gießen, Räuchern, Trockendüngen, Feuchtdüngen, Naßdüngen, Schlämmedüngen, Überkrusten und dergleichen eingesetzt.
Es ist natürlich klar, daß die Konzentration der jeweiligen Wirkverbindung, die in Mischung mit dem Trägervehikel verwendet wird, von solchen Faktoren wie der Art der verwendeten Ausrüstung, der Applikationsmethode, der zu behandelnden Fläche, den zu bekämpfenden Schädlingsarten und dem Grad des Befalls abhängig ist. Deshalb ist es in speziellen Fällen möglich, die vorgenannten Konzentrationsbereiche zu über- oder unterschreiten.
Granulierte Präparate werden beispielsweise hergestellt, indem der Wirkstoff in einem Lösungsmittel aufgenommen und die entstehende Lösung verwendet wird, wie es in Gegenwart eines Bindemittels der Fall sein kann, um ein granuliertes Trägermaterial wie poröse Körnchen (z. B. Bimsstein und Attaton) oder mineralische nichtporöse Körnchen (z. B. getrockneter Kaffeesatz und zerkleinerte Tabakstengel) zu imprägnieren.
Ein granuliertes Präparat (häufig als „Pellet" bezeichnet) kann wahlweise hergestellt werden, indem der Wirkstoff zusammen mit pulverisierten Mineralen in Gegenwart von Schmiermitteln und Bindemitteln gepreßt und der Verbundstoff auf die gewünschte Korngröße vermahlen und geformt wird.
Stäubemittel können durch inniges Mischen des Wirkstoffs mit einem inerten festen Trägermaterial in einer Konzentration von etwa 1 bis etwa 50 Ma.-% gewonnen werden. Beispiele für geeignete feste Trägermaterialien sind Talkum, Kaolin, Pfeifenton, Dietomeenerde, Dolomit, Gips, Kreide, Bentonit, Attapulgit und kolloidales SiO_2 oder Gemische dieser und ähnlicher Substanzen. Wahlweise können organische Trägermaterialien wie beispielsweise gemahlene Walnußschalen verwendet werden.
Spritzpulver und fließfähige Präparate werden durch Mischen von etwa 10 bis etwa 99 Masseteilen eines festen inerten Trägermittels wie z. B. den vorgenannten Trägermaterialien mit von etwa 1 bis etwa 80 Masseteilen Wirkstoff, von etwa 1 bis etwa 5 Masseteilen eines Dispergiermittels wie beispielsweise den für diesen Zweck bekannten Lignosulfonaten oder Alkylnaphthalensulfonaten und vorzugsweise auch von etwa 0,5 bis etwa 5 Masseteilen eines Netzmittels wie Fettalkoholsulfate oder Alkylarylsulfonate von Fettsäurekondensationsprodukten hergestellt.

Zur Herstellung emulgierbarer Konzentrate wird die Wirkverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder fein verteilt, wobei das Lösungsmittel vorzugsweise schlecht mit Wasser mischbar ist und der entstehenden Lösung ein Emulgiermittel z ugesetzt wird. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Xylen, Toluen, hochsiedende aromatische Erdöldestillate, z. B. Solventnaphtha, destilliertes Teeröl und Gemische dieser Flüssigkeiten. Beispiele für geeignete Emulgiermittel sind Alkylphenoxypolyglycolether, Polyoxyethylensorbitanester von Fettsäuren oder Polyoxyethylensorbitester von Fettsäuren. Die Konzentration der Wirkverbindung in diesen emulgierbaren Konzentraten ist nicht eng begrenzt und kann zwischen etwa 2 Ma.-% und etwa 50 Ma.-% variieren. Eine andere geeignete flüssige hochkonzentrierte Primärzusammensetzung als ein emulgierbares Konzentrat ist eine Lösung des Wirkstoffs in einer Flüssigkeit, die leicht mit Wasser mischbar ist, zum Beispiel Aceton, der ein Dispergiermittel und gegebenenfalls ein Netzmittel zugesetzt werden. Wenn eine solche Primärzusammensetzung kurz vor oder während des Spritzvorgangs mit Wasser verdünnt wird, gewinnt man eine wäßrige Dispersion des Wirkstoffs.
Ein erfindungsgemäßes Aerosolpräparat wird in der üblichen Weise gewonnen, indem der Wirkstoff oder eine Lösung davon in einem geeigneten Lösungsmittel in eine flüchtige Flüssigkeit eingemischt wird, die zur Verwendung als Treibmittel geeignet ist, zum Beispiel als Gemisch von Chlor- und Fluorderivaten von Methan und Ethan. Räucherkerzen oder Räucherpulver, d. h. Präparate, die beim Brennen einen pestiziden Rauch entwickeln, werden gewonnen, indem der Wirkstoff in einem brennbaren Gemisch aufgenommen wird, das zum Beispiel einen Zucker oder ein Holz, vorzugsweise in gemahlener Form, als Brennstoff, eine Substanz zur Unterstützung der Verbrennung wie zum Beispiel Ammoniumnitrat oder Kaliumchlorat, und außerdem eine Substanz zur Verzögerung der Verbrennung, zum Beispiel Kaolin, Bentonit und/oder kolloidale Kieselsäure enthalten kann.
Ein Ködermittel enthält ein Nahrungsmittel oder eine andere von Schädlingen begehrte Substanz, ein Trägermittel, den Giftstoff, und kann wahlweise andere üblicherweise in Präparaten dieser Art verwendete Substanzen enthalten wie ein Konservierungsmittel zur Verhinderung von Bakterien- oder Pilzwachstum, ein wasserdichtmachendes Mittel zur Verhinderung von Zerfall unter feuchten Bedingungen und Farbstoffe oder Färbemittel wie oben beschrieben.
Zusätzlich zu den vorgenannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Präparate auch andere in Präparaten dieser Art verwendete Substanzen enthalten.
Beispielsweise kann ein Schmiermittel wie Calciumstearat oder Magnesiumstearat zu einem Spritzpulver oder einem zu granulierenden Gemisch hinzugegeben werden. Außerdem können zum Beispiel Haftmittel wie Polyvinylalkoholcellulosederivate oder andere kolloidale Materialien wie Kasein zugesetzt werden, um die Haftfähigkeit des Pestizids auf der zu schützenden Oberfläche zu erhöhen.
Repräsentative veranschaulichende Beispiele von Zusammensetzungen und Formulierungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten, werden nachstehend als Beispiel K bis S aufgeführt.

Beispiel K
Granulat

Bestandteil	**Ma.-%**
Giftstoff	0,25
Tritin^{R} X-305 (Bindemittel)	0,25
Agsorb^{R} 24/48 (Streckmittel)	99,50

Herstellung: Der Giftstoff und Triton^{R} X-305 werden in Methylenchlorid gelöst, und das Gemisch wird unter ständigem Mischen dem Agsorb^{R} zugesetzt. Anschließend läßt man das Methylenchlorid verdunsten.

Beispiel L
Stäubemittel

Bestandteil	**Ma.-%**
Giftstoff	1,0
Talkum	99,0

Herstellung: Der Giftstoff wird in einem Überschuß an Aceton gelöst und das Talkum mit dem Gemisch getränkt. Anschließend läßt man das Aceton verdunsten.

Beispiel M
Spritzpulver

Bestandteil	**Ma.-%**
Giftstoff	25,0
Giftstoffbeimengungen	6,3
Duponal^{R}WA Dry (Benetzungsmittel)	2,0
Reax^{R} 45 A (Dispergiermittel)	5,0
Barden-Ton (Streckmittel)	31,7
HiSil^{R} 233 (Streckmittel)	30,0

Herstellung: Der Giftstoff wird von den Barden-Ton und HiSil^{R}-Trägermitteln aufgenommen. Dann werden Duponal^{R} und Reax^{R} zugesetzt, und das gesamte trockene Gemisch wird vermischt, bis es homogen ist. Die Zusammensetzung wird anschließend auf eine feine Teilchengröße mikronisiert.

Beispiel N
Emulgierbares Konzentrat

Bestandteil	**Ma.-%**
Giftstoff	13,5
Giftstoffbeimengungen	1,5
Sponto[R] 232 T (Emulgiermittel)	6,0
Sponto[R] 234 T (Emulgiermittel)	4,0
Cyclohexanon (Lösungsmittel)	22,5
Tenneco[R] 500–100 (Lösungsmittel)	52,5

Herstellung: Alle Bestandteile werden unter ständigem Rühren zusammengemischt, bis eine homogene klare Lösung entstanden ist.

Beispiel O
Aerosol

Bestandteil	**Ma.-%**
Giftstoff	0,5
Freon 12	99,5

Herstellung: Die Bestandteile werden gemischt und unter Druck in einem geeigneten Behälter verpackt, der mit einem Sicherheitsspritzventil ausgerüstet ist.

Beispiel P
Räucherkerze oder Räucherpulver

Bestandteil	**Ma.-%**
Giftstoff	1,0
Holzstaub	96,0
Stärke	3,0

Herstellung: Giftstoff, Holzstaub und Stärke werden zusammengemischt und dann unter Verwendung einer kleinen Menge Wasser zur Aktivierung der Stärke zu einer Kerze geformt.

Beispiel Q
Ködermittel

Methode A	**Ma.-%**
Bestandteil	
Giftstoff	1,00
Weizenkleie (Trägermittel und Lockmittel)	89,95
Maissirup (Lockmittel)	7,00
Maisöl (Lockmittel)	2,00
Kathon[R] 4 200 (Konservierungsmittel)	0,05

Herstellung: Maisöl und Maissirup werden unter entsprechendem Mischen zu der Weizenkleie gegeben. Der Giftstoff und Kathon[R] werden mit einem Überschuß an Aceton vorgemischt, und diese Lösung wird unter fortgesetztem Mischen zu der Weizenkleiegrundlage gegeben. Anschließend läßt man das Aceton verdunsten.

Beispiel R
Pellet

Methode B	
Bestandteil	**Ma.-%**
Giftstoff	0,06
Granulierter Zucker (Trägermittel und Lockmittel)	99,94

Wie Beispiel Q, Methode A, mit folgendem Zusatz: Die Ködermittelzusammensetzung wird unter Verwendung einer geeigneten Gesenkpreßeinrichtung zu Pellets von 1/4 Zoll Durchmesser und 3/8 Zoll Länge geformt.

Beispiel S
Fließfähiges Mittel

Bestandteil	**Ma.-%**
Giftstoff	25,0
Giftstoffbeimengungen	6,3
Duponal[R] WA Dry (Benetzungsmittel)	2,0
Reax[R] 45 A (Dispergiermittel)	5,0
HiSil[R] 233 (Streckmittel)	30,0
Kelzan[R] (Verdickungsmittel)	0,5
Wasser	31,2

Herstellung: Der Giftstoff wird von dem HiSil[R]-Trägermittel aufgenommen. Dann werden Duponal[R] und Reax[R] zugesetzt, und das ganze trockene Gemisch wird gemischt, bis es homogen ist.

Die Zusammensetzung wird danach auf eine feine Teilchengröße mikronisiert. Das entstehende Pulver wird in Wasser suspendiert, und Kelzan^{R} wird zugesetzt.
Erfindungsgemäße Zusammensetzungen und Formulierungen können auch bekannte pestizide Verbindungen enthalten. Dadurch wird das Wirkungsspektrum des Präparats erweitert, und Synergismus kann bewirkt werden.
Die folgenden bekannten insektiziden, fungiziden und akariziden Verbindungen sind zur Verwendung in einem solchen kombinierten Präparat geeignet.
Insektizide wie:

1. Chlorierte Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichlorethen und Hexachlorepoxyoctahydrodimethanonaphthalen;
2. Carbamate, zum Beispiel N-Methyl-1-naphthylcarbamat;
3. Dinitrophenole, zum Beispiel 2-Methyl-4,6-dinitrophenyl und 2-(2-Butyl)-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat;
4. Phosphororganische Verbindungen wie Dimethyl-2-methoxycarbonyl-1-methylvinylphosphat, 0,0-Diethyl-0-p-nitrophenylphosphorthioat; N-Monomethylamid von 0,0-Dimethyldithiophosphorylessigsäure;
5. Diphenylsulfide, zum Beispiel p-Chlorbenzyl oder p-Chlorbenzylsulfid und 2,4,4'-5-Tetrachloriddiphenylsulfid;
6. Diphenylsulfonate, zum Beispiel p-Chlorphenylbenzensulfonat;
7. Methylcarbinole, zum Beispiel 4,4-Dichlor-1-trichlormethylbenzhydrol;
8. Chinoxalinverbindungen wie Methylchinoxalindithiocarbonat;
9. Amidine wie N'-(4-Chlor-0-tolyl)-N,N-dimethylformamidin;
10. Pyrethroide wie Allethrin;
11. Biologische Mittel wie **Bacillus-thuringiensis**-Präparate;
12. Zinnorganische Verbindungen wie Tricyclohexylzinnhydroxid; Fungizide wie:
13. Quecksilberhaltige organische Verbindungen wie Phenylquecksilberacetat und Methylquecksilbercyanoguanid;
14. Zinnorganische Verbindungen, zum Beispiel Triphenylzinnhydroxid und Triphenylzinnacetat;
15. Alkylenbisdithiocarbamate, zum Beispiel Zinkethylenbiethiocarbamat und Manganoethylenbisthiocarbamat und außerdem
16. 2,4-Dinitro-6-(2-octylphenylcrotonat), 1-Bis(dimethylamino)phosphoryl-3-phenyl-5-amino-1,2-4-triazol, 6-Methylchinoxalin-2,3-dithiocarbonat, 1,4-Dithioantrachinon-2,3-dicarbonitril, N-Trichlormethylthiophthalimid, N-Trichlormethylthiotetrahydrophthalimid, N-(1,1,2-2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Dichlorfluormethylthio-N-phenyl-N'-dimethylsulfonyldiamid und Tetrachlorisophthalonitril.

Biologische Wirksamkeit
Es wurde durch biologische Untersuchung und Auswertung festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen pestizide Wirksamkeit besitzen und in der Lage sind, Larven und erwachsene Formen von Schädlingen, besonders den „Mexikanischen Bohnenkäfer", „Südlichen Heerwurm" und Baumwollkapselkäfer zu bekämpfen: Außerdem wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegen pyrethroid-resistente Schädlinge wie Kartoffelkäfer und Stubenfliege wirksam sind.
Bei der Auswertung der pestiziden Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden folgende Testverfahren angewandt. Auswertungen erfolgten an folgenden Insektiziden:

Trivialname	**Lateinischer Name**
Mexican Bean Beetle („Mexikanischer Bohnenkäfer")	**Epilachne varivestis**
Southern Armyworm („Südlicher Heerwurm")	**Spodoptera eridania**
Baumwollkapselkäfer	**Anthonomus grandis grandis**

Eine Testlösung mit einem Gehalt von 600 Teilen pro Million (ppm) wurde durch Lösen der Testverbindung in einem Lösungsmittel (Aceton:Methanol, 1:1), Zusetzen eines oberflächenaktiven Mittels und anschließend Wasser zur Erzeugung eines Aceton:Methanol:Wasser-Systems von 10:10:80 hergestellt.
Ein 1:1-Gemisch aus einem Alkylarylpolytheralkohol (verkauft unter dem Warenzeichen Triton^{R} X-155) und einem modifizierten Phthalglycerolalkylharz (verkauft unter dem Warenzeichen Triton^{R} B-1956) wurde in einer äquivalenten Menge von 1 Unze pro 100 Gallonen Testlösung als oberflächenaktives Mittel verwendet.
Analoge Lösungen werden hergestellt, indem die 600-ppm-Testlösung serienmäßig mit Wasser und oberflächenaktivem Mittel verdünnt wird, um Konzentrationen von 150; 38; 10; 2,5; 0,6; 0,15 und 0,038 ppm zu erhalten. Nicht alle Verbindungen werden mit jeder der verschiedenen oben angegebenen Konzentrationen getestet. Bestimmte Konzentrationen einer bestimmten getesteten Verbindung werden anhand von Resultaten beurteilt, die in einem weniger fest begrenzten Versuch zur Bereichsermittlung gewonnen wurden. Als Testkonzentrationen einer Verbindung werden die ausgewählt, welche am wahrscheinlichsten die Reaktion eines bestimmten Testinsekts auf unterschiedliche Dosen einer bestimmten Verbindung zeigen.
Für den Test mit dem „Mexikanischen Bohnenkäfer" und dem „Südlichen Heerwurm" wurden Sämlinge der Limabohne (**Phassolus limensis** Var. Woode' Prolific) in 3-Zoll-Töpfen bis zum Herunterlaufen mit den Testlösungen gespritzt, wobei ein DeVilbiss-Zerstäuber mit 20 psig (1 psig = $7{,}031 \cdot 10^{-2}$ at Überdruck, d. Übers.) verwendet wurde. Als die Pflanzen trocken waren, wurde jede in einen Plastkasten (7,5 Zoll lang × 5,25 Zoll breit × 3,75 Zoll × 3,75 Zoll tief) gestellt. Dann wurde jeder Kasten mit 10 Larven der dritten Erscheinungsform des „Mexikanischen Bohnenkäfers" bzw. des „Südlichen Heerwurms" besetzt. Der Kasten wurde dann mit einem Deckel verschlossen, der mit geschützten Belüftungslöchern ausgerüstet war.

Für den Baumwollkapselkäfer werden Baumwollsämlinge (**Gossypium hirsutum** Var. Acala) auf gleiche Weise behandelt. Zehn junge erwachsene Baumwollkapselkäfer werden in jeden Plastkasten gebracht, der die behandelte Pflanze enthält, die man hat trocknen lassen. Die Kästen werden danach wie oben verschlossen.
Alle Kästen mit den behandelten Pflanzen werden für den Einwirkungszeitraum durchgängig unter Fluoreszenzlicht bei 80 ± 5°F auf offenen Regalen aufbewahrt. Die Pflanzen werden nach Bedarf gewässert und durch unbehandelte Pflanzen ersetzt, wenn sie völlig aufgebraucht sind, wie es bei unwirksamen Behandlungen oder unbehandelten Kontrollpflanzen der Fall wäre.
Sechs Tage nach der Behandlung wird für jede Testspecies und Spraykonzentration die Sterblichkeit in % bestimmt. Die folgende Tabelle (Tabelle II) gibt für repräsentative erfindungsgemäße Verbindungen die Sterblichkeitsdaten als Prozentsatz getöteter Insekten bei der angegebenen Konzentration.

Tabelle II
Biologische Auswertung

	Testinsekt					
Beispiel Nr.	„Mexikanischer Bohnenkäfer" 10 ppm	2,5 ppm	„Südlicher Heerwurm" 38 ppm	10 ppm	Baumwoll-kapselkäfer 38 ppm	10 ppm
2	100	70	100	100	100	100
16	60	40	90	0	100	90
66	100	10	100	100	100	80
77	100	90	—[a]	100	100	100
84	90	80	100	90	90	20
92	—	100	100	20	100	90
105	100	100	100	90	100	100
114	100	100	100	80	100	100
123	100	80	—	70	100	100
124	100	100	100[b]	100[b]	100	100
141	—	100	100	100	100	100
143	—	100	—	100	—	100
149	—	100	—	100	—	—[c]
152	—	100	100	100	100	100
186	—	100	—	100	100	90

Zu Tabelle II
a) Nicht mit der angegebenen Konzentration getestet.
b) Die ursprünglich aufgebrachte Höchstkonzentration betrug 2,5 ppm und brachte keine Vernichtung der Insekten. Der Versuch mit dem „Südlichen Heerwurm" wurde wiederholt, wobei die angegebenen Ergebnisse erzielt wurden und mit 2,5 ppm die Vernichtung wiederum 0% betrug.
c) Die aufgebrachte Höchstkonzentration betrug 2,5 ppm und brachte eine 100%ige Vernichtung.

Es versteht sich, daß die Beschreibung und die Beispiele der näheren Erläuterung dienen und keine Einschränkung bedeuten und daß verschiedene Modifikationen und Veränderungen gemacht werden können, ohne vom Wesen und Umfang der Erfindung, wie sie in den anhängigen Patentansprüchen definiert sind, abzuweichen.