

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

105891

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.07.75 (P. 182044)

Pierwszeństwo: 12.07.74 dla zastrz. 2
Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1980

Int. Cl.². C07D 231/06
C07D 401/04
C07D 403/04
A01N 9/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: N.V. Philips'Gloeilampenfabrieken,
Eindhoven (Holandia)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych pirazoliny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych pirazoliny.

Na podstawie niemieckiego zgłoszenia patentowego 2304584 wiadomo, że pochodne pirazoliny, które mają podstawniki w pozycjach 1 i 3 lub 1,3 i 5 pierścienia pirazoliny, wykazują aktywność w zakresie biologicznego niszczenia stawonogów, na przykład roztoczy i owadów.

Obecnie stwierdzono, że nowe pochodne pirazoliny o ogólnym wzorze 1, to znaczy posiadające podstawniki w pozycjach 1, 3 i 4 pierścienia pirazoliny, odznaczają się bardzo silnym działaniem owadobójczym.

Sposobem według wynalazku wytwarza się związki o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, cykloalkilową o 3–6 atomach węgla, fenyloalkilową, w której pierścień fenyłowy ewentualnie podstawiony jest atomem chlorowca, grupą alkilową lub nitrową, pierścień heterocykliczny zawierający 1–2 atomów azotu ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, grupą alkilową lub nitrową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, w której pierścień fenyłowy ma 1 lub 2 podstawniki w pozycjach 2, 3 lub 4, takie jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupa cykloalkilowa o 3–6 atomach węgla, tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, alkoksylowa o 1–4 atomach węgla, dwualkiloaminowa, w której każda grupa alkilowa ma 1–4 atomów węgla, grupa alkilosulfonylowa o 1–4 atomach węgla, acylowa, acyloaminowa, cyjanowa, nitrowa i fenyłowa, która w razie potrzeby może być podstawiona atomem chlorowca, R₂ i R₃ stanowią takie same lub różne grupy i oznaczają grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, cykloalkilową o 3–6 atomach węgla, pirydyłową lub tienylową, które mogą być podstawione atomem chlorowca, grupą nitrową lub alkilową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, która w pierścieniu fenyłowym zawiera 1–2 podstawników, takich jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupa cykloalkilowa o 3–6 atomach węgla, tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, alliloksylowa o 1–4 atomach węgla, mono lub dwualkiloaminowa, w której każda grupa alkilowa zawiera 1–4 atomów węgla, grupa nitrowa, fenyłowa, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca oraz grupa cyjanowa, R₄ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1–15 atomach węgla oraz X oznacza atom tlenu lub siarki.

Jeśli jako R_1 występuje grupa acylowa lub acyloaminowa to acylowa część takiej grupy pochodzi z monokarboksylowego kwasu alifatycznego, takiego jak kwas octowy lub kwas piropropionowy.

Według wynalazku związku o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie otrzymuje się przez reakcję związku o ogólnym wzorze 5 ze związkiem o ogólnym wzorze $R_1-N=C=X$, w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenie w obecności obojętnego organicznego rozpuszczalnika w temperaturze pomiędzy 0°C a temperaturą wrzenia rozpuszczalnika i jeżeli to pożądanego poddaje się reakcji z halogenkiem alkilowym w polarnym organicznym rozpuszczalniku i w obecności odczynnika wiążącego kwas uzyskuje się pochodną, w której R_4 oznacza grupę alkilową albo przez reakcję z chlorkiem karbamoilowym lub estrem kwasu karbaminowego podstawionym dwoma podstawnikami R_1 i R_4 przy czym R_1 ma wyżej podane znaczenie a R_4 oznacza grupę alkilową o 1–15 atomach węgla, uzyskując produkt, w którym R_4 oznacza grupę alkilową.

Substancję wyjściową o ogólnym wzorze 5 można otrzymywać różnymi metodami, zależnie od znaczenia podstawników R_2 i R_3 .

Jeśli podstawniki R_2 i R_3 oznaczają podstawioną lub niepodstawioną grupę pirydylową, tienylową lub fenyłową, to tę substancję wyjściową można otrzymać na drodze reakcji związku o ogólnym wzorze $R_2-CO-CH_2-R_3$ w którym R_2 i R_3 oznaczają podstawioną lub niepodstawioną grupę pirydylową, tienylową lub fenyłową, z formaldehydem, w środowisku kwasu i w obecności rozpuszczalnika oraz katalizatora, czemu towarzyszy powstanie związku o wzorze $R'_2-CO-C(=CH_2)-R'_3$.

Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze, na przykład w temperaturze wrzenia stosowanego rozpuszczalnika. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są tu na przykład alkohole, takie jak metanol. Odpowiednim katalizatorem jest na przykład piperydyna.

Uzyskany produkt poddaje się następnie reakcji z hydrazyną w obecności rozpuszczalnika na przykład alkoholu, takiego jak propanol i otrzymuje się związek o wzorze 6. Reakcję przeprowadza się w podwyższonej temperaturze, na przykład w temperaturze wrzenia stosowanego rozpuszczalnika.

Związek wyjściowy o ogólnym wzorze 7 lub 8 w których R_2 i R_3 ma powyżej podane znaczenia oraz R''_3 i R''_2 oznaczają grupę alkilową lub cykloalkilową, można otrzymywać na drodze reakcji związku o wzorze odpowiednio $R_2-CO-CH_2-R''_3$ i $R''_2-CO-CH_2-R_3$, z dwumetyloaminą i paraformaldehydem, przy czym powstaje związek o wzorze odpowiednio $R_2-CO-CH(=R''_3)-CH_2-N(CH_3)_2$ i $R''_2-CO-(R_3)-CH_2-N(CH_3)_2$. Reakcję przeprowadza się w obecności rozpuszczalnika, takiego jak etanol oraz w podwyższonej temperaturze.

Uzyskany produkt poddaje się następnie reakcji z hydrazyną w podwyższonej temperaturze i w obecności rozpuszczalnika, takiego jak etanol, otrzymując odpowiednio związek o wzorze 7 i 8.

Na podstawie badań biologicznych stwierdzono, że związki wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują działanie larwobójcze i już w małych dawkach zdolne są do zwalczania na przykład larw chrząszczy. Larw moskitów, jak również gąsienic. Ponadto, związki te odznaczają się dobrą aktywnością w zakresie zwalczania dojrzałych owadów.

Nieoczekiwanie odkryto, że owadobójcze działanie związków wytwarzanych sposobem według wynalazku znacznie różni się od działania znanych 1,3- i 1,3,5-podstawionych pirazolin, zarówno pod względem ilościowym, tj. stopnia aktywności jak i jakościowym tj. spektrum aktywności. W szczególności stwierdzono, że przeciętny stopień aktywności tej grupy związków jest znacznie większy niż grupy znanych pirazolin. Porównanie aktywności działania związku wytworzonego sposobem według wynalazku z analogicznym działaniem izomerycznego związku z grupy znanych 1, 3, 5-podstawionych pirazolin dla danego rodzaju owadów wykazuje również, że związek ten wykazuje na ogół znacznie większy stopień aktywności, jak również szersze spektrum aktywności. Ustalono na przykład, że w pewnych przypadkach działanie owadobójczego związku wytwarzany sposobem według wynalazku jest więcej niż 700-krotnie aktywniejszy niż izomeryczny, znany związek.

W ogólności działanie owadobójcze związków wytwarzanych sposobem według wynalazku jest w przybliżeniu 9–730 razy silniejsze niż izomerycznych, znanych pirazolin. Szersze spektrum aktywności związku wytwarzanego sposobem według wynalazku ustalono w konkretnych doświadczeniach, w których związki te testowano na ich aktywność działania przeciw larwom stonki ziemniaczanej, bielinka kapustnika i moskita żółtej febry. Stwierdzono, że w wielu przypadkach związki wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują również dobrą aktywność działania przeciw moskitom żółtej febry, niezależnie od doskonałej aktywności działania przeciw stonce ziemniaczanej i gąsienicom. Znane, izomeryczne związki z grupy 1, 3-podstawionych i 1, 3, 5-podstawionych pirazolin często wykazują słabsze działanie przeciw gąsienicom (larwom bielinka kapustnika) przy dobrej aktywności działania przeciw larwom stonki ziemniaczanej oraz w wielu przypadkach nie wykazują lub jedynie nieistotną aktywność przeciw larwom moskita żółtej febry. Ponadto stwierdzono, że niektóre związki wykazują aktywne działanie przeciw *Lucilia* spp., tj. pasożytom zwierząt. Dlatego też, związki te po zbadaniu można wprowadzić do mieszanek stosowanych w weterynarii.

Silne działanie owadobójcze stwierdzono w szczególności dla związków o ogólnym wzorze 2, w którym Hal oznacza atom chlorowca, R'_1 oznacza atom wodoru lub podstawnik w pozycji 3- lub 4-pięścienia fenyłowego, taki jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla, która może być podstawiona atomem chlorowca, grupa tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, alkoksylowa o 1–4 atomach węgla, cyjanowa i nitrowa lub R'_1 oznacza 2 atomy chloru w pozycji 3,4, X oznacza atom tlenu lub siarki, R_4 ma powyżej podane znaczenia, m oznacza 0 lub 1 i n oznacza 0, 1 lub 2.

Z grupy tych substancji najaktywniejsze są związki o ogólnym wzorze 3, w których R'_1 i R_4 mają powyżej podane znaczenia, m oznacza 0 lub 1, $p = 0$ lub 1, $q = 0$ lub 1. Związki tej ostatniej grupy, już w stężeniu około 0,3–1 ppm powodują padanie 90–100% larw stonki ziemniaczanej. Związki te można opisać ogólnym wzorem 4.

Jako najaktywniejsze związki wytwarzane sposobem według wynalazku, które w stężeniu 0,3–1 ppm wykazują optymalną aktywność przeciw larwom stonki ziemniaczanej, w stężeniu 0,3–30 ppm wykazują maksymalną aktywność przeciw gąsienicom i w stężeniu 0,03–0,3 ppm wykazują maksymalną aktywność przeciw larwom moskita żółtej febry można wymienić następujące związki.

1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3- (4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 177°C,
 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3,4-bis- (chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 162°C,
 1-(4-bromofenylokarbamyl)-3,4-dwufenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 170°C,
 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3,4-dwufenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 163°C,
 1-(4-jodofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 189°C,
 1-(4-(fluorofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 140°C,
 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-fenylo-4- (4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 137°C,
 1-(3,4-dwuchlorofenylokarbamyl)-3-fenylo-4-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 170°C,

1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3,4-bis- (4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 158°C,
 1-(3-nitrofenylo)- 3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 165°C,
 1-(N-(4-chlorofenylo)-N-metylo)-karbamyl-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 142°C,

1-(N-(4-chlorofenylo)N-etylo)-karbamyl- 3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina-olej,
 1-(N-n-butylo-N-(4-chlorofenylo) (-karbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina-olej,
 1-(N-(4-chlorofenylo)-N-n-oktylo)-karbamyl-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina-olej,
 1-(N-(4-chlorofenylo)-N-n-dodecylo)-karbamyl-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina-olej.

Przykładami innych aktywnych związków wytworzonych sposobem według wynalazku są: 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3,4-dwufenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 165°C,

1-(4-t-butylofenylokarbamyl)-3,4-dwufenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 189°C,
 1-(4-n-butylofenylokarbamyl)-3,4-dwufenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 170°C,
 1-(4-etylofenylokarbamyl)-3,4-dwufenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 154°C,
 1-fenylokarbamyl-3,4-dwufenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 185°C,
 1-(4-nitrofenylokarbamyl)-3,4-dwufenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 190°C,
 1-(fenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 157°C,
 1-(4-tiometylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 159°C,
 1-(4-t-butylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 186°C,
 1-(4-fenylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 162°C,
 1-(4-metylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 195°C,
 1-(o-toliolokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 186°C,
 1-fenylokarbamyl-3,4-bis- (4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 141°C,
 1-(4-bromofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 174°C,
 1-(3-chlorofenylokarbamyl)-3,4-bis-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 158°C,
 1-(3-trójklorometylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 147°C,
 1-(3,4-dwuchlorofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 216°C,

1-(4-nitrofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 204°C,
 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-fenylo-4-(chlorofenylo) - Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 151°C,
 1-(4-etylofenylokarbamyl)-3-fenylo-4-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 140°C,
 1-(fenylokarbamyl)-3-fenylo-4-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 224°C,
 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-(2,4-dwuchlorofenylo) - Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 165°C,

1-(4-n-butylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-(2,4-dwuchlorofenylo) - Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 132°C,

- 1-(p-toliolokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(2,4-dwuchlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 136°C,
1-fenylkarbamyl-3-(4-chlorofenyl)-4-(2,4-dwuchlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 157°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(2,4-dwuchlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 173°C,
1-(4-fluorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(2,4-dwuchlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 157°C,
1-(3,4-dwuchlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(2,4-dwuchlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 172°C,
1-benzylkarbamyl-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 97°C,
1-fenylotiokarbamyl-3,4-dwufenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 178°C,
1-fenylotiokarbamyl-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 160°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-fenylfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 197°C,
1-(4-dwumetyloaminofenylkarbamyl)-3-(4-fenylfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 179°C,
1-(4-n-butylosulfonofenylkarbamyl)-3-(4-fenylfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 130°C,
1-(4-etylofenylkarbamyl)-3-(4-fenylfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina-olej,
1-(4-bromofenylkarbamyl)-3-(4-fenylfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 199°C,
1-fenylkarbamyl-3-(4-fenylfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 154°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-metoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 155°C,
1-(4-t-butylofenylkarbamyl)-3-(4-metoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 139°C,
1-(4-dwumetyloaminofenylkarbamyl)-3-(4-metoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 168°C,
1-(4-izopropoksyfenylkarbamyl)-3-(4-metoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 169°C,
1-(4-nitrofenylkarbamyl)-3-(4-metoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 176°C,
1-(3-trójkfluorometylofenylkarbamyl)-3-(4-metoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 164°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-nitrofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 201°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-p-tolilo-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 166°C,
1-(4-izopropylfenylkarbamyl)-3-p-tolilo-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 184°C,
1-(4-izopropoksyfenylkarbamyl)-3-p-tolilo-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 151°C,
1-(3-trójkfluorometylofenylkarbamyl)-3-p-tolilo-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 186°C,
1-(4-n-propylfenylkarbamyl)-3-p-tolilo-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 185°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-t-butylofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 173°C,
1-fenylkarbamyl-3-(4-t-butylofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 139°C,
1-(4-etoksyfenylkarbamyl)-3-(4-t-butylofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 138°C,
1-(4-n-butylosulfonofenylkarbamyl)-3-(4-t-butylofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 205°C,
1-(3-trójkfluorometylokarbamyl)-3-(4-t-butylofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 165°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-n-butylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 145°C,
1-(4-etoksyfenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-n-butylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 132°C,

- 1-(3-nitro-4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-n-butyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 140°C,
- 1-(4-nitrofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-n-butyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 150°C,
- 1-(4-fenylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-n-butyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 170°C,
- 1-(4-etylosulfonylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-n-butyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 191°C,
- 1-(4-tiometylofenylokarbamyl)-4-(4-chlorofenyl)-4-n-butyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 154°C,
- 1-(2-chlorofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 202°C,
- 1-(4-acetylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 208°C,
- 1-(4-etylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 171°C,
- 1-(3-chloro-4-metylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 194°C,
- 1-(4-n-butylsulfonylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 190°C,
- 1-(4-etylosulfonylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 196°C,
- 1-(4-metylosulfonylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia > 240°C,
- 1-(4-izopropoksyfenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 164°C,
- 1-(4-dwumetyloaminofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 213°C,
- 1-(3-chloro-4-metoksyfenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 188°C,
- 1-(2,4-dwuchlorofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 229°C,
- 1-(4-n-butylfenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 131°C,
- 1-(4-izopropylfenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 172°C,
- 1-(4-etoksyfenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 173°C,
- 1-(4-trójfluorometylofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 149°C,
- 1-(3-nitro-4-metoksyfenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 214°C,
- 1-(4-izobutylfenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 169°C,
- 1-(4-cyjanofenylokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 219°C,
- 1-pirydylokarbamyl-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 228°C,
- 1-metylokarbamyl-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina-olej,
- 1-n-butylkarbamyl-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina-olej,
- 1-cykloheksylokarbamyl-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 185°C,
- 1-izopropylkarbamyl-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 144°C,
- 1-(4-chlorobenzylkarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 160°C,
- 1-(4-chlorofenylotiokarbamyl)-3,4-bis-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 143°C,
- 1-(3-nitrofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 192°C,
- 1-(4-fenylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 165°C,
- 1-(4-bromofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 181°C,
- 1-(4-dwumetyloaminofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 177°C,
- 1-(4-t-butylfenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 182°C,
- 1-(4-n-butylfenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 169°C,
- 1-(4-etylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 156°C,
- 1-(3-trójfluorometylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 149°C,
- 1-(4-izopropoksyfenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 138°C,

- 1-(4-trójlfluorometylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 174°C,
1-(3-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 155°C,
1-(4-nitrofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 230°C,
1-(p-tolilkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 147°C,
1-(2-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 193°C,
1-(4-fluorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 162°C,
1-(4-izobutylofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 180°C,
1-(4-etylosulfonylofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 226°C,
1-(4-n-butylosulfonylofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 179°C,
1-(4-tiometylofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 165°C,
1-(4-cyjanofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 199°C,
1-(3-chloro-4-metylofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 178°C,
1-(3-nitro-4-metoksyfenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 194°C,
1-(3,4-dwuchlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 175°C,
1-(2,4-dwuchlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 204°C,
1-(4-chlorobenzylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 179°C,
1-metylokarbamyl-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 135°C,
1-cykloheksylkarbamyl-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 151°C,
1-pirydylokarbamyl-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 224°C,
1-(4-chlorofenylotiokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 194°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 139°C,
1-(3,4-dwuchlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 160°C,
1-(3-nitro-4-metoksyfenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 193°C,
1-(3-chloro-4-metoksyfenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 145°C,
1-(4-n-butylofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 117°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-dwumetyloaminofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 205°C,
1-(4-etylofenylkarbamyl)-3-(4-dwumetyloaminofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 148°C,
1-(4-etylosulfonylofenylkarbamyl)-3-(4-dwumetyloaminofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 130°C,
1-benzylkarbamyl-3-(4-dwumetyloaminofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 143°C,
1-n-butylokarbamyl-3-(4-dwumetyloaminofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 107°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(4-dwumetyloaminofenyl)- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 190°C,
1-(4-etylofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(4-dwumetyloaminofenyl)- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 100°C,
1-(4-etylosulfonylofenylkarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-dwumetyloaminofenyl)- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 156°C,
1-(4-chlorofenylkarbamyl)-3-(4-izopropoksyfenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 141°C,
1-(4-etylofenylkarbamyl)-3-(4-izopropoksyfenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 95°C,
1-(2,4-dwuchlorofenylkarbamyl)-3,4-dwufenyl- Δ^2 pirazolina o temperaturze topnienia 167°C,

- 1-(2,4-dwuchlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 201°C,
- 1-(3,5-dwuchlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 214°C,
- 1-(4-dwumetyloaminofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 203°C,
- 1-(3,5-dwuchlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 234°C,
- 1-(4-metoksykarbamylfenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 205°C,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(3,4-dwumetoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 182°C,
- 1-(4-etoksyfenylokarbamyl)-3-(3,4-dwumetoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 161°C,
- 1-(3-trójkfluorometylofenylokarbamyl)-3-(3,4-dwumetoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 180°C,
- 1-(4-etylofenylokarbamyl)-3-(3,4-dwumetoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 167°C,
- 1-(4-izopropylfenylokarbamyl)-3-(3,4-dwumetoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 158–159°C,
- 1-(3-chloro-4-metylofenylokarbamyl)-3-(3,4-dwumetoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 159°C,
- 1-(4-fenylofenylokarbamyl)-3-(3,4-dwumetoksyfenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 212°C,
- 1-(N-(4-chlorofenyl)-(N-metylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 64°C (bardzo aktywny związek)
- 1-(4-(4-chlorofenyl)-fenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 144°C,
- 1-(p-etoksyfenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 195°C,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-bromofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 178°C, (bardzo aktywny związek)
- 1-(4-bromofenylokarbamyl)-3-(4-bromofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 184°C (bardzo aktywny związek),
- 1-(4-izopropoksyfenylokarbamyl)-3-(4-bromofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 170°C, (bardzo aktywny związek),
- 1-(4-izobutylofenylokarbamyl)-3-(4-bromofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 173°C,
- 1-cykloheksylokarbamyl-3-(4-bromofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 153°C,
- 1-(4-tiometylofenylokarbamyl)-3-(4-bromofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 168°C,
- 1-(4-(4-chlorofenyl)-fenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 187°C,
- 1-(4-acetylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 210°C,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-bromofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 175°C (bardzo aktywny związek),
- 1-(3-trójkfluorometylofenylokarbamyl)-3-(4-bromofenyl)-4-(4-chlorofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 130–135°C,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-metylofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 164°C,
- 1-(4-metylofenylokarbamyl)-3-(4-metylofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 185–186°C,
- 1-(4-n-propylfenylokarbamyl)-3-(4-metylofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 159–160°C,
- 1-(4-etoksyfenylokarbamyl)-3-(4-metylofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 164–165°C,
- 1-fenylokarbamyl-3-(4-metylofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 168–169°C,

- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-izopropylfenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $168^{\circ}\text{--}170^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-etoksyfenylokarbamyl)-3-(4-izopropylfenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $156^{\circ}\text{--}158^{\circ}\text{C}$,
- 1-(3-nitrofenylokarbamyl)-3-(4-izopropylfenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $160^{\circ}\text{--}164^{\circ}\text{C}$
- 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $164^{\circ}\text{--}166^{\circ}\text{C}$,
- 1-fenylokarbamyl-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-nitrofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 192°C ,
- 1-(4-etylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 150°C
- 1-(3-trójkfluorometylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-nitrofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $189^{\circ}\text{C--}192^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-cyjanofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-nitrofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 280°C ,
- 1-(4-cyjanofenylokarbamyl)-3-(4-dwumetyloaminofenylo)-4-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 230°C
- 1-(4-jodofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $167^{\circ}\text{--}169^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-nitrofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 200°C (bardzo aktywny związek),
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-metoksyfenylo)-4-(4-nitrofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 198°C ,
- 1-(4-t-butylofenylokarbamyl)-3-(4-metoksyfenylo)-4-(4-nitrofenylo)- Δ^2 -pirazolina-olej,
- 1-(3-nitrofenylokarbamyl)-3-(4-metoksyfenylo)-4-(4-nitrofenylo)- Δ^2 -pirazolina-olej,
- 1-(4-metylofenylokarbamyl)-3-(4-metoksyfenylo)-4-(4-nitrofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 200°C ,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(2,4-dwumetylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $194^{\circ}\text{--}195^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(2,4-dwumetylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $125^{\circ}\text{--}128^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-tiometylofenylokarbamyl)-3-(2,4-dwumetylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $116^{\circ}\text{--}118^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-metylofenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $172^{\circ}\text{--}173^{\circ}\text{C}$ (bardzo aktywny związek),
- 1-(4-etylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-metylofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $143^{\circ}\text{--}144^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-acetylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $158^{\circ}\text{--}162^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-metylofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $162^{\circ}\text{--}164^{\circ}\text{C}$,
- 1-(2-fluorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 172°C ,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-tiometylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $162^{\circ}\text{--}163^{\circ}\text{C}$
- 1-(4-izobutylofenylokarbamyl)-3-(4-tiometylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $154^{\circ}\text{--}155^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(4-tiometylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $144^{\circ}\text{--}146^{\circ}\text{C}$,
- 1-(3-chloro-4-metylofenylokarbamyl)-3-(4-tiometylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia $163^{\circ}\text{--}164^{\circ}\text{C}$,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-metylosulfonylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 234°C ,
- 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-nitrofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 201°C ,
- 1-(4-nitrofenylokarbamyl)-3-(4-nitrofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 206°C ,
- 1-(4-izopropylfenylokarbamyl)-3-(4-nitrofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 213°C ,
- 1-(3,4-dwuchlorofenylokarbamyl)-3-(4-nitrofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 193°C ,

- 1-fenylokarbamyl-3-(4-nitrofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 198°C,
 1-(N-(4-chlorofenylo)-N-n-propylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 111°–113°C (bardzo aktywny związek),
 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 156°–158°C (aktywny związek),
 1-(4-cyano-fenylokarbamyl)-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 213°C (bardzo aktywny związek),
 1-fenylokarbamyl-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 160°–161°C,
 1-(4-nitrofenylokarbamyl)-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 238°–240°C,
 1-(4-etylofenylokarbamyl)-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 159°–168°C,
 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 134°C,
 1-(4-n-oktylofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 134°C–135°C,
 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(3,4-metylenodwuoksyfenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 206°C,
 1-(4-n-oktylofenylokarbamyl)-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 123°–124°C,
 1-(4-fluorofenylokarbamyl)-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 161°C–162°C,
 1-(4-izopropoksyfenylokarbamyl)-3-(4-fluorofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 166°–167°C,
 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(α -tienylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 164°–167°C,
 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(5-chloro-2-tienylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 139°–141°C,
 1-(4-n-propylofenylokarbamyl)-3-(α -tienylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 148°C–150°C,
 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(5-chloro-2-tienylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 145°C–147°C,
 1-cykloheksylokarbamyl-3-(5-chloro-2-tienylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 117°–118°C,
 1-(4-izobutylofenylokarbamyl)-3-(5-chloro-2-tienylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 145°–146°C,
 1-(4-cyjanofenylokarbamyl)-3-(5-chloro-2-tienylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 170°–173°C,
 1-n-undecylokarbamyl-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina-olej,
 1-t-butylokarbamyl-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 145°C,
 1-N,N-dwumetylokarbamyl-3-(4-chlorofenylo)-4-(4-chlorofenylo)- Δ^2 -pirazolina-olej,
 1-cykloheksylokarbamyl-3-(2,4-dwumetylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 172°C,
 1-cykloheksylokarbamyl-3-(4-tiometylofenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 155°–158°C, Δ
 1-(4-izopropylofenylokarbamyl)-3-metylo-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina-olej,
 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-metylo-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 131°C,
 1-(3-trójkfluorometylofenylokarbamyl)-3-metylo-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 95°C
 1-(3,5-bis-trójkfluorometylo)-fenylokarbamyl-3-(4-chlorofenylo)-4-n-butylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 196°–198°C,
 1-(4-izobutylofenylokarbamyl)-3-(3,4-metylenodwuoksyfenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 152°C,
 1-(4-metoksyfenylokarbamyl)-3-(3,4-metylenodwuoksyfenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 154°C
 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-(4-bromofenylo)fenylo)-4-fenylo- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 214°C,

1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-fenyl-4-(4-metoksyfenyl)- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 154°C,
1-(4-metylofenylokarbamyl)-3-(4-izopropoksyfenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 121°C,

1-(2,4-dwuchlorofenylokarbamyl)-3-(4-izopropoksyfenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 173°C,

1-(3-trójlrometylofenylokarbamyl)-3-(4-izopropoksyfenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 181°C,

1-(4-etylosulfonylofenylokarbamyl)-3-(4-izopropoksyfenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 156°C,

1-(4-izopropoksyfenylokarbamyl)-3-(4-izopropoksyfenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazolina o temperaturze topnienia 141°C.

Na podstawie silnych właściwości owadobójczych, związki wytwarzane sposobem według wynalazku można w małych dawkach stosować do zwalczania owadów. Wielkość dawki zależy od wielu czynników, jak na przykład właściwości stosowanych substancji, rodzaj owadów, typ mieszanki, warunki wegetacji zainfekowanej przez owady i warunki klimatyczne. Przy zwalczaniu owadów w rolnictwie i ogrodnictwie dobre wyniki osiąga się zazwyczaj stosując dawkę 0,05–1 kg aktywnego związku na hektar.

Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. Otrzymywanie 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 pirazoliny i jej pochodnej N-metylowej

a/ otrzymywanie 2-fenyl-4-chloroakrylofenonu w reakcji według Schematu 1. 415 g (4-chlorofenyl)-benzylketonu rozpuszcza się w 4,5 litra wrzącego metanolu i do tego roztworu kolejno dodaje się 20 mililitrów piperydiny, 20 mililitrów kwasu octowego i 543 mililitry 37% roztworu formaliny. Tę mieszaninę ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze wrzenia, po czym zatęża się do objętości 2,5 litra i chłodzi się. Dodaje się wody z lodem i wytrącony osad odsącza się przy użyciu kolbki ssawkowej i suszy się. Otrzymuje się 427 g 2-fenyl-4'-chloroakrylofenonu o temperaturze topnienia 42°C.

b/ Otrzymywanie 3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazoliny w reakcji według Schematu 2. 121 g 2-fenyl-4'-chloroakrylofenonu dysperguje się w mieszaninie 280 mililitrów propanolu i 50 mililitrów wodzianu hydrazyny. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze wrzenia, po czym nadal mieszając oddestylowuje się propanol i nadmiar hydrazyny w atmosferze azotu. Pozostałość rozpuszcza się w 200 mililitrów etanolu z lodem. Osad odsącza się i przemywa etanolem i eterem. Otrzymuje się 97 g 3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazoliny o temperaturze topnienia 162°C.

c/ Otrzymywanie 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazoliny w reakcji według Schematu 3. 19,1 g 3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazoliny dysperguje się w 300 mililitrów eteru i mieszając dodaje się 11,4 g p-chlorofenylizocyjanianu. Mieszaninę miesza się w ciągu 3 godzin i wytrącony osad odsącza się przy użyciu kolby ssawkowej. Otrzymuje się 25,4 g 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazoliny o temperaturze topnienia 175°–177°C.

d/ Otrzymywanie 1-(N-(4-chlorofenyl)N-metylo)-karbamyl-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazoliny w reakcji według Schematu 4. 4,1 g 1-(4-chlorofenylokarbamyl)-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazoliny rozpuszcza się w 25 ml dwumetyloformamidu. Mieszając dodaje się 0,72 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego, a następnie 1,42 g jodku metylu. Miesza się w ciągu 30 minut, dodaje się wody z lodem i odsącza się przy użyciu kolby ssawkowej. Uzyskany produkt krystalizuje się z metanolu. Otrzymuje się 3,1 g 1-(N-(4-chlorofenyl)N-metylo)-karbamyl-3-(4-chlorofenyl)-4-fenyl- Δ^2 -pirazoliny o temperaturze topnienia 142°–144°C.

Wymienione powyżej związki opisane ogólnym wzorem 9, w którym R_1 , R'_2 , R'_3 , R_4 i X mają powyżej podane znaczenia, syntezuje się sposobem analogicznym do opisanej powyżej metody. Temperatury topnienia otrzymywanych tym sposobem związków podano w powyższym wykazie aktywnych substancji. Jeżeli nie podano temperatur topnienia to związki te wydzielono w formie olejów.

Przykład II. Otrzymywanie 1-(4-chlorofenyl)-karbamyl-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo- Δ^2 -pirazoliny.

a/ Otrzymywanie 3-dwumetyloamino-2-metylo-4'-chloropropionofenonu w reakcji według Schematu 5. 84,3 g p-chloropropionofenonu rozpuszcza się w 50 ml absolutnego etanolu i do tego roztworu dodaje się 53 g chlorowodoru dwumetyloaminy i 20 g paraformaldehydu. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 20 godzin w temperaturze wrzenia, po czym oziębia się, rozcieńcza wodą i ekstrahuje eterem naftowym. Do warstwy wodnej dodaje się ługu aż do uzyskania zasadowej reakcji i produkt ekstrahuje się eterem. Ekstrakty odparowuje się i produkt w postaci oleju stosuje się w następnym przejściu.

b/ Otrzymywanie 3-(4-chlorofenyl)-4-metylo- Δ^2 -pirazoliny w reakcji według Schematu 6. 11,3 g 3-dwumetyloamino-2-metylo-4'-chloropropionofenonu uzyskanego według punktu a/ rozpuszcza się w 20 ml etanolu, po czym dodaje się 3 ml wodzianu hydrazyny. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia

oraz odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 9,7 g krystalicznej 3-(4-chlorofenilo)-4-metylo- Δ^2 -pirazoliny o temperaturze topnienia 80°C .

c/ Otrzymywanie 1-(4-chlorofenylkarbamilo)-3-(4-chlorofenilo)-4-metylo- Δ^2 -pirazoliny w reakcji według Schematu 7. 2 g 3-(4-chlorofenilo)-4-metylo- Δ^2 -pirazoliny rozpuszcza się w 15 ml eteru i mieszając dodaje się 1,55 g p-chlorofenylizocyjanianu. Jasny roztwór pozostawia się na kilka godzin czemu towarzyszy krystalizacja. Po upływie 2 dni kryształy odsąca się przy użyciu kolbki ssawkowej i krystalizacja się z eteru naftowego. Otrzymuje się 2,4 g 1-(4-chlorofenylkarbamilo)-3-(4-chlorofenilo)-4-metylo- Δ^2 -pirazoliny o temperaturze topnienia 139°C .

Wymienione uprzednio substancje o ogólnym wzorze 10 lub 11, w których R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_2 , R''_3 i X mają powyżej podane znaczenia, otrzymuje się sposobem analogicznym do opisanego wyżej. Temperaturę topnienia tych związków podano w wykazie substancji aktywnych.

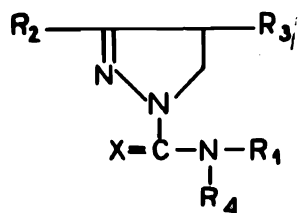
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych pirazoliny o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, cykloalkilową o 3–6 atomach węgla, fenyloalkilową, w której pierścieniu fenyłowy ewentualnie podstawiony jest atomem chlorowca, grupą alkilową lub nitrową, pierścieniem heterocyklicznym zawierającym 1–2 atomów azotu ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, grupą alkilową lub nitrową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, w której pierścieniu fenyłowy ma 1 lub 2 podstawniki w pozycjach 2, 3 lub 4 takie jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupa cykloalkilowa o 3–6 atomach węgla, tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, alkoksylowa o 1–4 atomach węgla, dwualkiloaminowa, w której każda grupa alkilowa ma 1–4 atomów węgla, grupa alkilosulfonylowa o 1–4 atomach węgla, acylowa, acyloaminowa, cyjanowa, nitrowa i fenyłowa, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, R_2 i R_3 stanowią takie same lub różne grupy i oznaczają grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, cykloalkilową o 3–6 atomach węgla, pirydyłową lub tienylową ewentualnie podstawione atomem chlorowca, grupą nitrową lub alkilową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, która w pierścieniu fenyłowym zawiera 1–2 podstawników, takich jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupa cykloalkilowa o 3–6 atomach węgla, tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, aliloksylowa o 1–4 atomach węgla, mono- lub dwualkiloaminowa, w której każda grupa alkilowa zawiera 1–4 atomów węgla, grupa nitrowa, fenyłowa, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca oraz grupa cyjanowa, R_4 oznacza grupę alkilową o 1–15 atomach węgla a X oznacza atom tlenu lub siarki, z n a m i e n n y t y m, że związek o ogólnym wzorze 5, w którym R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze $R_1-N=C=X$ w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenie w obecności rozpuszczalnika i uzyskane związki, w których R_4 oznacza atom wodoru przeprowadza się w pochodną, w których R_4 oznacza grupę alkilową, na drodze alkilowania, zwykle przy użyciu halogenku alkilowego w polarnym rozpuszczalniku i w obecności odczynnika wiążącego kwas.

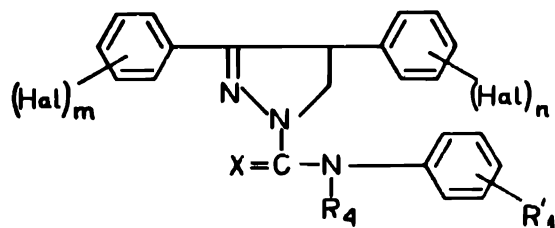
2. Sposób wytwarzania nowych pochodnych pirazoliny o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, cykloalkilową o 3–6 atomach węgla, fenyloalkilową w której pierścieniu fenyłowy ewentualnie podstawiony jest atomem chlorowca, grupą alkilową lub nitrową, pierścieniem heterocyklicznym zawierającym 1–2 atomów azotu ewentualnie podstawiony atomem chlorowca, grupą alkilową lub nitrową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, w której pierścieniu fenyłowy ma 1 lub 2 podstawniki w pozycjach 2, 3 lub 4, takie jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupa cykloalkilowa o 3–6 atomach węgla, tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, alkoksylowa o 1–4 atomach węgla, dwualkiloaminowa, w której każda grupa alkilowa ma 1–4 atomów węgla, grupa alkilosulfonylowa o 1–4 atomach węgla, acylowa, acyloaminowa, cyjanowa, nitrowa i fenyłowa, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, R_2 i R_3 stanowią takie same lub różne grupy i oznaczają grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, cykloalkilową o 3–6 atomach węgla, pirydyłową lub tienylową, ewentualnie podstawione atomem chlorowca, grupą nitrową, lub alkilową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, która w pierścieniu fenyłowym zawiera 1–2 podstawników takich jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupa cykloalkilowa o 3–6 atomach węgla, tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, aliloksylowa o 1–4 atomach węgla, mono- lub dwualkiloaminowa, w której każda grupa alkilowa zawiera 1–4 atomów węgla, grupa nitrowa fenyłowa ewentualnie podstawiona atomem chlorowca oraz grupa cyjanowa, R_4 oznacza atom wodoru a X oznacza atom tlenu lub siarki, z n a m i e n n y t y m, że związek o ogólnym wzorze 5, w którym R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze $R_1-N=C=X$, w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenie w obecności rozpuszczalnika.

3. Sposób wytwarzania nowych pochodnych pirazoliny o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, cykloalkilową o 3–6 atomach węgla, fenyloalkilową w której pierścieniu fenyłowy

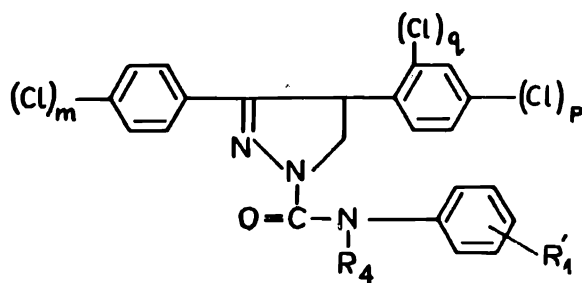
ewentualnie podstawiony jest atomem chlorowca, grupą alkilową lub nitrową, pierścień heterocykliczny zawierający 1–2 atomów azotu ewentualnie podstawiony atomem chlorowca grupą alkilową lub nitrową, grupę fenylową lub podstawioną grupę fenylową, w której pierścień fenyłowy ma 1 lub 2 podstawniki w pozycjach 2, 3 lub 4, takie jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupa cykloalkilowa o 3–6 atomach węgla, tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, alkoksylowa o 1–4 atomach węgla, dwualkiloaminowa, w której każda grupa alkilowa ma 1–4 atomów węgla, grupa alkilosulfonylowa o 1–4 atomach węgla, acylowa, acyloaminowa, cyjanowa, nitrowa i fenyłowa ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, R_2 , R_3 stanowią takie same lub różne grupy i oznaczają grupę alkilową o 1–4 atomach węgla cykloalkilową o 3–6 atomach węgla, pirydylową lub tienylową, ewentualnie podstawione atomem chlorowca, grupą nitrową lub alkilową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, która w pierścieniu fenyłowym zawiera 1–2 podstawników, takich jak atom chlorowca, grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca, grupa cykloalkilowa o 3–6 atomach węgla, tioalkilowa o 1–4 atomach węgla, aliloksylowa o 1–4 atomach węgla, mono- lub dwualkiloaminowa, w której każda grupa alkilowa zawiera 1–4 atomów węgla, grupa nitrowa, fenyłowa, ewentualnie podstawiona atomem chlorowca oraz grupa cyjanowa, R_4 oznacza grupę alkilową o 1–15 atomach węgla a X oznacza atom tlenu, z n a m i e n n y t y m, że pirazolinę niepodstawioną w pozycji 1 poddaje się reakcji z podstawionymi dwoma podstawnikami R_1 i R_4 , chlorkiem karbamyłu lub estrem kwasu karbaminowego.



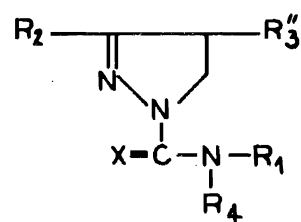
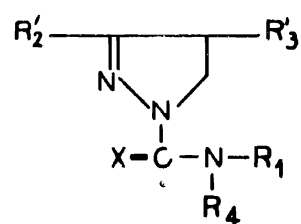
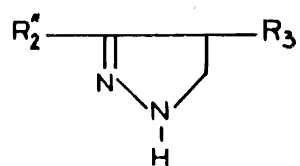
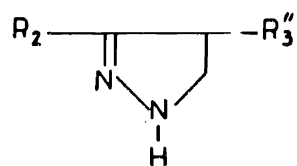
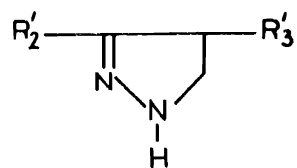
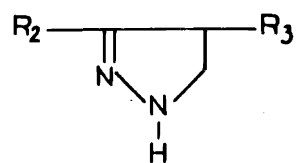
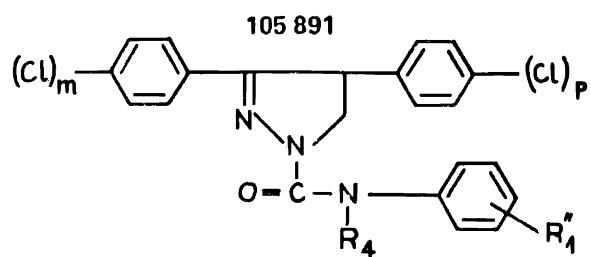
WZÓR 1



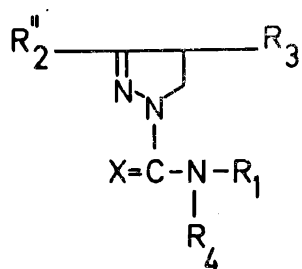
WZÓR 2



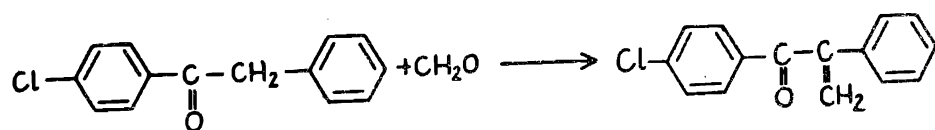
WZÓR 3



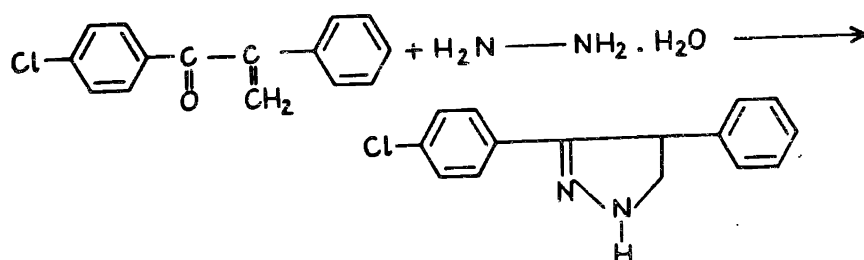
105 891



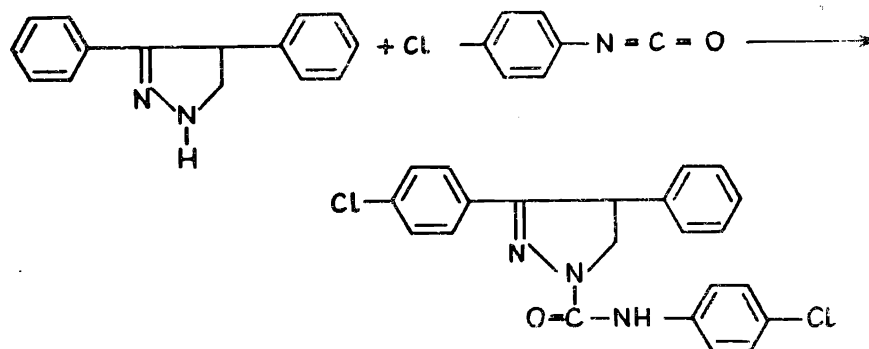
WZÓR 11



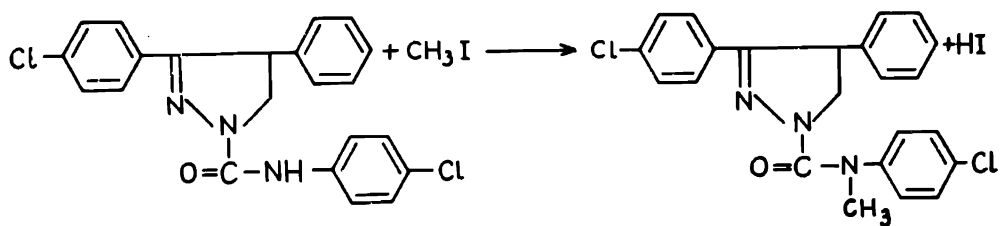
SCHEMAT 1



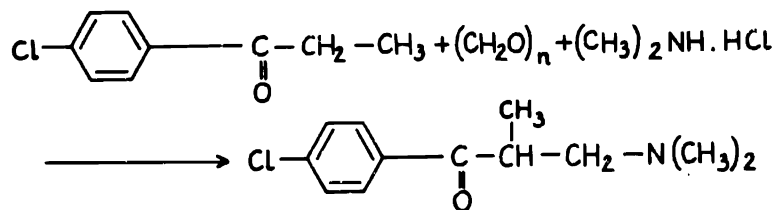
SCHEMAT 2



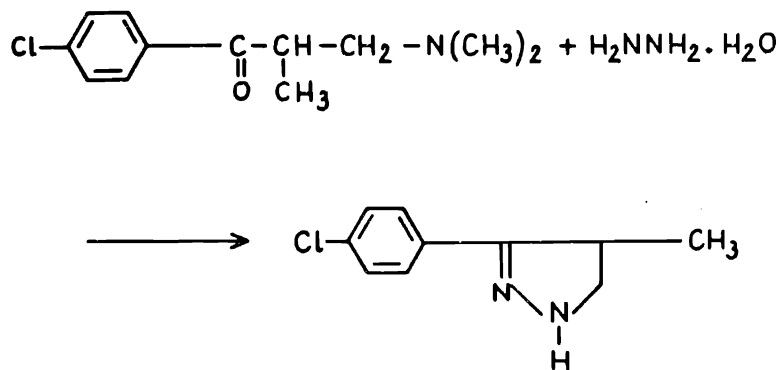
SCHEMAT 3



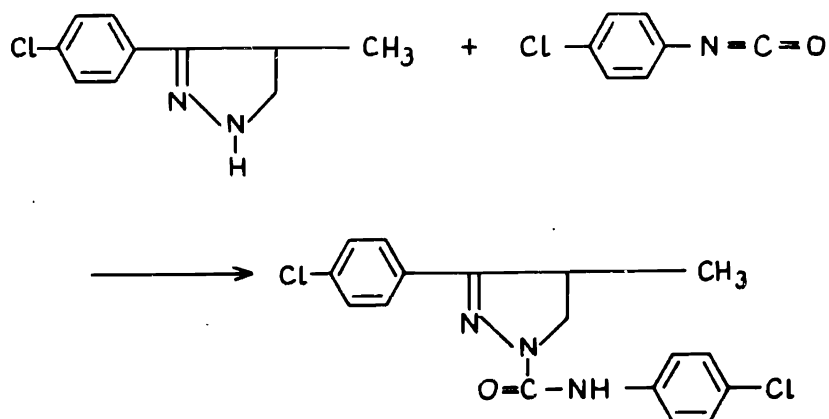
SCHEMAT 4



SCHEMAT 5



SCHEMAT 6



SCHEMAT 7