

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :

2 572 40

à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction

②1 N° d'enregistrement national :

85 1589

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 D 231/06, 405/10, 405/12; A 01 N 43/

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

②2 Date de dépôt : 25 octobre 1985.

③0 Priorité : US. 25 octobre 1984, n° 664,674; 8 mars 1985, n° 709,626; 24 septembre 1985, n° 779,721.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOP1 « Brevets » n° 18 du 2 mai 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : FMC CORPORATION
US.

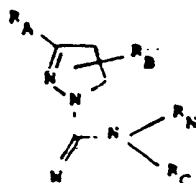
⑦2 Inventeur(s) : Angéline Joy Duggan.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Société de Protection des

⑤4 Insecticides de la pyrazoline.

⑤7 1. Pyrazoline insecticide caractérisée par la formule



dans laquelle R_A répond à la formule



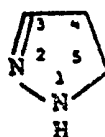
dans laquelle R'_A est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, alcymyloxy inférieur et haloalkyle inférieur.

FR 2 572 400 - A1

INSECTICIDES DE LA PYRAZOLINE

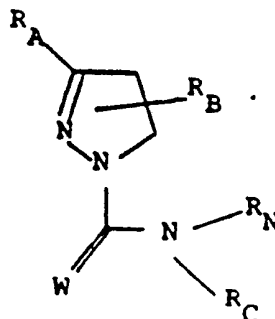
Cette invention concerne le domaine des compositions chimiques affectant la vie ; elle concerne plus particulièrement de nouveaux insecticides de la pyrazoline, des procédés et des intermédiaires pour ceux-ci, des compositions insecticides contenant les pyrazolines, et l'utilisation des pyrazolines pour lutter contre les insectes.

Les pyrazolines sont des composés hétérocycliques à cinq maillons présentant la formule et le schéma de numérotation des atomes du cycle suivants :



Il est connu, dans la technique des insecticides, que certains dérivés de la 1-carbamoyl pyrazoline sont des insecticides. Par exemple, le brevet des E. U. A. n° 4 174 393 révèle l'activité insecticide de 1-carbamoyl pyrazolines portant également des substituants phényle aux positions 3 et 4 du noyau pyrazoline.

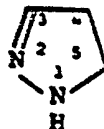
La présente invention fournit des pyrazolines présentant la formule développée ci-dessous, qui possèdent une activité insecticide prononcée :



Cette demande de brevet est une continuation partielle de la demande de brevet américain n° 709,626, déposée le 9 mars 1985, qui est une continuation partielle de la demande de brevet américain n° 664,674 déposée le 25 octobre 1984.

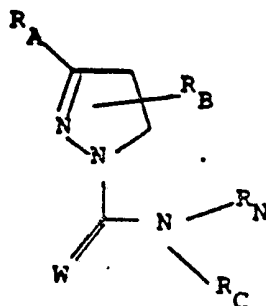
L'invention appartient au domaine des compositions chimiques affectant la vie ; elle concerne plus particulièrement de nouveaux insecticides de la pyrazoline, des procédés et des intermédiaire pour ceux-ci, des compositions insecticides contenant les pyrazolines et l'utilisation des pyrazolines pour lutter contre les insectes.

Les pyrazolines sont des composés hétérocycliques à cinq maillons présentant la formule et le schéma de numérotation des atomes du cycle suivant



Il est connu dans la technique des insecticides que certains dérivés de la 1-carbamoyl pyrazoline sont des insecticides. Par exemple, le brevet des E. U. A. n° 4 174 393 révèle l'activité insecticide de 1-carbamoyl pyrazolines portant également des substituants phényle aux positions 3 et 4 du noyau pyrazoline.

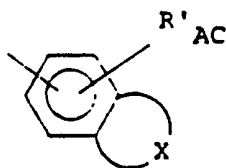
On a trouvé à présent que des pyrazolines présentant la formule développée suivante possédaient une activité insecticide prononcée :



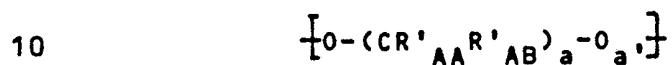
Dans cette formule,
 R_A répond à la formule



dans laquelle R'_A est choisi parmi l'hydrogène, un
 5 halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, alcynyloxy inférieur
 et haloalkyle inférieur ; ou



où X est un pont répondant à la formule



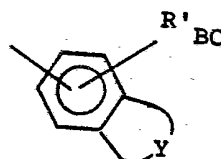
dans laquelle a est 1-3, a' est 0 ou 1, $a+a'$ est au
 moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{AA} et R'_{AB} sont
 choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène
 et un radical alkyle inférieur, et R'_{AC} est choisi
 15 parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle

inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

R_B est un substituant en 4- ou 5- répondant à la formule :



- 5 dans laquelle R'_B est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un alkyle inférieur, un alcoxy inférieur et un haloalkyle inférieur ; ou

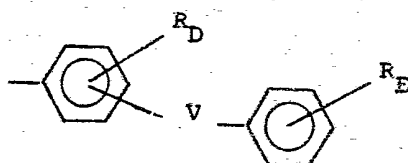


dans laquelle Y est un pont répondant à la formule

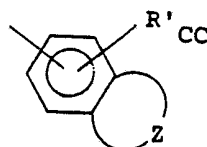
$$10 \quad \text{---} O - (CR'_{BA} R'_{BB})_b - O_{b'} \text{---}$$

dans laquelle b est 1-3, b' est 0 ou 1, $b+b'$ est au moins 2 mais non supérieur à 3, R'_{BA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, et R'_{BC} est choisi
15 parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

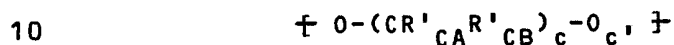
R_C répond à la formule



dans laquelle R_D est choisi parmi l'hydrogène et un radical alkyle inférieur, et R_E est choisi parmi un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, haloalkyle inférieur, cyano, nitro, $-NR_F R_G$ où R_F et R_G sont indépendamment un radical alkyle inférieur, et $-SO_n R_H$ où R_H est un radical alkyle inférieur et n est 0-2 ; ou



où Z est un pont répondant à la formule



dans laquelle c est 1-3, c' est 0 ou 1, $c+c'$ est au moins 2 mais non supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, dans certains composés R'_{CA} et R'_{CB} ne sont pas tous les deux de l'hydrogène lorsque c est 1 et c' est 1, et R'_{CC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, et haloalkyle inférieur ;

R_N est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ;

et

V et W sont indépendamment l'oxygène ou le soufre.

Les termes "halo" et "halogène" désignent ici le fluor, le chlore ou le brome. Le terme "inférieur" modifiant "alkyle", "alcoxy", "alcynyloxy", etc., désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 à C_6 , de préférence en C_1 à C_4 , "halo" associé à un autre terme signifie qu'un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par des halogènes.

Parmi les pyrazolines ci-dessus, les composés dans lesquels W est l'oxygène sont préférés pour la plupart des applications, en particulier lorsque R'_A est un substituant en 4-, de préférence un halogène, par exemple le chlore ou le fluor, ou un radical haloalcoxy inférieur, par exemple difluorométhoxy. Les pyrazolines dans lesquelles R_B est un substituant en 4- sont généralement plus actives que les pyrazolines substituées en 5-, et les composés dans lesquels R_B est un radical phényle portant un substituant R'_B sont particulièrement intéressants. Dans ce contexte, on préfère que R'_B soit un substituant en 4-, en particulier un halogène, par exemple le chlore ou le fluor.

En ce qui concerne R_C, les insecticides les plus intéressants dérivent habituellement des composés avec soit un groupe 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yle, un 2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yle, un 2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-6-yle, un 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yle, soit un groupe 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yle, soit un groupe 4-phénoxyphényle. Dans ce dernier cas, on préfère que R_D soit l'hydrogène et que R_E soit un substituant en 4-, en particulier un haloalcoxy inférieur.

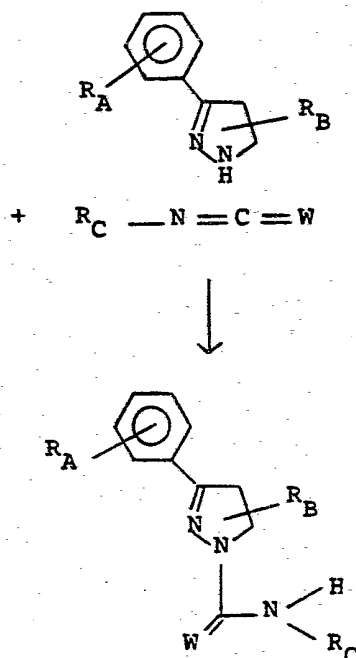
Les pyrazolines de l'invention ayant une activité insecticide notable comprennent par exemple le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, le 3,4-bis(4-fluorophényl)-N-2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-ylpyrazoline-1-carboxamide, le 3,4-bis(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, le N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide,

le N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluoro-
méthoxyphényl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxa-
mide, le 3,4-bis(4-chlorophényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-
benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, le N-(2,2-
5 difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-bis(4-fluorophényl)
pyrazoline-1-carboxamide, le 3-(4-chlorophényl)-N-
(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)
pyrazoline-1-carboxamide, le 3-(4-difluorométhoxy-
phényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-
10 5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, le
3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)
phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, le N-[4(4-
difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxy-
phényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, le
15 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-
dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)pyrazoline-
1-carboxamide, le 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-
fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzo-
furane-6-yl)pyrazoline-1-carboxamide, le 4-(4-chloro-
20 phényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-
3-phénylpyrazoline-1-carboxamide, le 3-(4-chlorophényl)-
4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzo-
furane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, le 3-(4-difluoro-
méthoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-
25 diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, et
le 4-(4-chlorophényl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-
(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-
1-carboxamide.

La présente invention envisage également
30 des compositions insecticides comprenant une quantité
efficace comme insecticide d'au moins une des pyrazo-
lines ci-dessus en mélange avec un support acceptable
en agriculture. En outre, cette invention couvre le
procédé de lutte contre les insectes qui consiste à
35 appliquer à l'emplacement où la lutte est désirée

une quantité efficace comme insecticide d'au moins une des pyrazolines ci-dessus.

Les pyrazolines de l'invention peuvent être préparées en couplant un isocyanate ou un isothiocyanate aromatique approprié avec une pyrazoline adéquatément substituée, procédé entrant dans le cadre de l'invention, à savoir :



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

Les pyrazolines adéquatément substituées utilisées comme matières de départ sont des matières généralement connues. Les isocyanates et isothiocyanates nécessaires peuvent se préparer à partir des amines correspondantes. Un certain nombre des amines existent dans le commerce. D'autres amines intéressantes peuvent être préparées par les procédés décrits dans les exemples suivants.

Exemple 13-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide

En atmosphère d'azote sec, on chauffe à
5 70°C pendant deux jours un mélange agité de 10,9 g
(0,077 mole) de 4-fluoronitrobenzène, 9,95 g
(0,077 mole) de 4-chlorophénol, et 11,8 g (0,085 mole)
de carbonate de potassium dans 175 ml de sulfoxyde de
diméthyle. On refroidit le mélange réactionnel et on
10 le filtre. On dilue le filtrat avec de l'eau jusqu'à
obtention d'un volume de 1 l. On extrait ce mélange
avec trois portions de 200 ml d'éther diéthylique.
On lave les extraits étherés réunis avec de l'eau
puis une solution aqueuse saturée de chlorure de
15 sodium. On sèche l'extrait lavé sur sulfate de sodium
anhydre et on le filtre. L'évaporation du filtrat sous
pression réduite donne 13,5 g de 4-(4-chlorophénoxy)
nitrobenzène (F = 67-70°C).

L'hydrogénation de 13,5 g (0,954 mole)
20 de 4-(4-chlorophénoxy)nitrobenzène avec une quantité
catalytique (0,015 g) d'oxyde de platine dans 250 ml
de tétrahydrofurane donne un rendement quantitatif
de 4-(4-chlorophénoxy)aniline.

A une solution agitée de 0,75 g (0,0034 mole)
25 de 4-(4-chlorophénoxy)aniline dans 25 ml de toluène,
on ajoute goutte à goutte une solution de 0,43 ml
(0,0036 mole) de chloroformiate de trichlorométhyle
dans 20 ml de toluène. Lorsque l'addition est termi-
née, on chauffe le mélange à 85°C pendant trois heures.
30 On refroidit ce mélange à la température ambiante, et
on fait évaporer le solvant sous pression réduite, ce
qui laisse un résidu. On dissout le résidu dans 25 ml
d'éther diéthylique. On ajoute cette solution goutte
à goutte à une bouillie agitée de 1,0 g (0,0034 mole)
35 de 3-(4-chlorophényl)-4-phénylpyrazoline dans de
l'éther diéthylique. On ajoute trois gouttes de triéthyl-
amine et on mélange à la température ambiante pendant

deux jours. On fait évaporer le solvant du mélange, ce qui donne 0,92 g de 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide (F = 158-161°C).

5 Composition

Calculé	C, 66,92 ; H, 4,22
Trouvé	C, 66,06 ; H, 4,94.

RMN : 8,06 ppm (CDCl₃).

Exemple 2

10 3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide

Sur une durée d'une heure, on ajoute un mélange refroidi à la glace de 43 ml d'acide nitrique et de 50 ml d'acide sulfurique concentré à 100,0 g (0,67 mole) de 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane, tout en maintenant la température à 5°C. Lorsque l'addition est terminée, on agite le mélange à 0°C pendant deux heures et demie. On verse le mélange réactionnel dans de l'eau glacée, et on extrait le tout avec de l'éther diéthylique. On sèche l'extrait sur du chlorure de magnésium anhydre et on le filtre. L'évaporation du filtrat sous pression réduite produit une huile noire. La purification de cette huile par chromatographie sur colonne sur gel de silice, en éluant avec du toluène : n-hexane (9:1), donne 50,0 g de 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-5-nitrobenzofurane sous forme d'un solide.

L'hydrogénation de 20,0 g (0,1 mole) de 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-5-nitrobenzofurane avec une quantité catalytique (0,2 g) d'oxyde de platine dans 50 ml de méthanol produit 16,6 g de 5-amino-2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane.

On ajoute goutte à goutte une solution de 0,43 ml (0,0036 mole) de chloroformate de trichlorométhyle dans 20 ml de toluène à une solution agitée de 0,56 g (0,0034 mole) de 5-amino-2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane dans 20 ml de toluène. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe le mélange sous reflux pendant trois heures. On refroidit le mélange à la température ambiante, et on fait évaporer le solvant sous pression réduite, ce qui laisse un résidu. On dissout le résidu dans 25 ml d'éther diéthylique sec, et on ajoute la solution goutte à goutte à un mélange agité de 1,0 g (0,0034 mole) de 3-(4-chlorophényl)-4-phénylpyrazoline et trois gouttes de triéthylamine dans 25 ml d'éther diéthylique. On agite le mélange réactionnel à la température ambiante pendant environ dix-huit heures, au bout desquelles on filtre un solide du mélange. On met en bouillie le gâteau de filtration dans de l'éthanol et on le recueille par filtration, ce qui donne 0,47 g de 3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide (F = 160-162°C).

Composition

	Calculé	C, 70,00 ; H, 5,43
25	Trouvé	C, 69,50 ; H, 3,36.

RMN : 9,00 ppm (DMSO-d₆).

D'autres membres de la série préparés par des techniques similaires sont représentés par les exemples supplémentaires suivants. Les points de fusion sont indiqués en degrés Celsius. Le singlet en RMN correspondant au proton = NH, caractéristique de ces composés, est également donné dans certains cas. Sauf indications contraires, le solvant de RMN est CDCl_3 . Les compositions élémentaires sont données dans certains cas.

- 5
- 10 Exemple 3
3,4-Diphényl-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 184-188. 9,17 ppm (DMSO-d_6)
- 15 Exemple 4
N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 146-149. 8,83 ppm (DMSO-d_6)
- 20 Exemple 5
3-(4-Chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 163-166. 8,03 ppm
- 25 Exemple 6
N-(4-Phénoxyphényl)-4-phényl-3-(4-trifluorométhylphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 188-190. 8,10 ppm
- 30 Exemple 7
3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 189-193. 8,20 ppm ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$)
- 35 Exemple 8
3-(4-Chlorophényl)-N-(3-méthyl-4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 151-157. 9,13 ppm (DMSO-d_6)
- 40 Exemple 9
3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(2-fluorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 153-155. 8,16 ppm

Exemple 10

3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(3-fluorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 173-175. 9,33 ppm (DMSO-d₆)

5

Exemple 11

N-[4-(3-Chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 169-174. 9,30 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 12

10 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-fluorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 164-167. 8,13 ppm

Exemple 13

15 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-trifluorométhylphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 161-164. 8,03 ppm

Exemple 14

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 103-107. 8,00 ppm

20

Exemple 15

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(3-méthyl-4-phénoxyphényl)-pyrazoline-1-carboxamide, F = 188-190. 9,23 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 16

25 3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(2-fluorophénoxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, F = 160-162. 8,10 ppm

Exemple 17

30 3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(3-fluorophénoxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, F = 144-146. 9,20 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 18

N-[4-(3-Chlorophénoxy)phényl]-3,4-bis(4-chlorophényl)-pyrazoline-1-carboxamide, F = 135-140. 9,30 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 19

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-fluorophénoxy)phényl]-
pyrazoline-1-carboxamide, F = 168-170. 9,23 ppm
(DMSO-d₆)

5

Exemple 20

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3,4-bis(4-chlorophényl)-
pyrazoline-1-carboxamide, F = 154-156. 9,30 ppm
(DMSO-d₆)

Exemple 21

10 3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-trifluorométhylphén-
oxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, F = 191-194.
9,30 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 22

15 3-(4-Chlorophényl)-4-phényl-N-(4-phénylthiophényl)pyra-
zoline-1-carboxamide, F = 157-162. 8,20 ppm

Exemple 23

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(4-phénylthiophényl)pyrazo-
line-1-carboxamide, F = 169-171. 8,20 ppm

Exemple 24

20 3,5-bis(4-Chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-
1-carboxamide, F = 168-170. 8,30 ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

Exemple 25

25 3-(4-Chlorophényl)-5-(4-trifluorométhylphényl)-N-(4-
phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 164-167.
8,00 ppm

Exemple 26

3,5-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(2-fluorophénoxy)phényl]-
pyrazoline-1-carboxamide, F = 174-178. 8,50 ppm

Exemple 27

30 3,5-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(3-fluorophénoxy)phényl]-
pyrazoline-1-carboxamide, F = 164-168. 9,00 ppm
(DMSO-d₆)

Exemple 28

35 3,5-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-fluorophénoxy)phényl]-
pyrazoline-1-carboxamide, F = 165-167. 9,16 ppm
(DMSO-d₆)

Exemple 29

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3,5-bis(4-chlorophényl)-
pyrazoline-1-carboxamide, F = 142-144. 9,20 ppm
(DMSO-d₆)

5

Exemple 30

3,5-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-trifluorométhylphén-
oxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, F = 155-158.
8,43 ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

Exemple 31

10 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-trifluorométhylphénoxy)-
phényl]-5-(4-trifluorométhylphényl)pyrazoline-1-carbox-
amide, F = 144-146. 8,06 ppm

Exemple 32

15 N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-5-(4-chlorophényl)-3-(4-
difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F =
66-70. 8,60 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 33

20 5-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-(4-phén-
oxyphényl)-pyrazoline-1-carboxamide, F = 125-128. 8,36
ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

Exemple 34

5-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-
3-(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 174-175.
8,06 ppm

25

Exemple 35

N-(2,3-Dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-3,4-di-
phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 139-143. 7,96 ppm

Exemple 36

30 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-di-
méthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carbo-
amide, F = 75-82. 7,96 ppm

Exemple 37

35 (+)-3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-di-
méthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carbox-
amide. F = 134-137. 7,93 ppm

Exemple 38

3,5-bis(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthyl-benzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 175-180.
8,86 ppm (DMSO-d₆)

5

Exemple 39

N-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-3-(4-chlorophényl)-4-phényl-pyrazoline-1-carboxamide, F = 112-115. 7,96 ppm

Exemple 40

10 N-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-3,4-bis(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 140-145. 7,96 ppm

Exemple 41

3-(4-Chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carbothioamide, F = 105-110. 10,30 ppm
(DMSO-d₆)

15

Exemple 42

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carbothioamide, F = 151-153. 9,26 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 43

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3,4-bis(4-chlorophényl)-pyrazoline-1-carbothioamide, F = 179-183. 9,10 ppm

20

Exemple 44

3-(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carbothioamide, F = 92-95. 10,12 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 45

25 3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carbothioamide, F = 149-154. 9,00 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 46

30 N-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-3,5-bis(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 83-85. 9,33 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 47

5-(4-Chlorophényl)-3-(4-trifluorométhylphényl)-N-[4-(4-trifluorométhylphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 183-185. 8,77 ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

Exemple 48N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide

5 Dans un flacon à pression, on introduit
15,0 g (0,086 mole) de 2-chloro-4-nitrophénol, 11,9 g
(0,086 mole) de carbonate de potassium, 1,5 g
(0,02 mole) de propanethiol, 33,7 g (0,13 mole) de
1,2-dibromotétrafluoréthane et 115 ml de N,N-diméthyl-
10 formamide. On scelle le flacon à pression, et on agite
le mélange à 50°C pendant quarante-huit heures. On
refroidit le flacon à pression à la température
ambiante, on l'ouvre, et on en verse le contenu dans
une ampoule à décanter. On introduit dans l'ampoule
15 à décanter environ 200 ml d'une solution 2N d'hydroxyde
de sodium. On extrait le mélange obtenu avec quatre
portions de 300 ml d'éther diéthylique. On rassemble
les extraits et on les lave avec deux portions de
100 ml d'une solution 2N d'hydroxyde de sodium. On
20 sèche l'extrait lavé sur sulfate de magnésium anhydre
et on le filtre. On fait évaporer le filtrat sous
pression réduite, ce qui laisse une huile. On répète
trois fois supplémentaires la réaction décrite ci-
dessus. On réunit les huiles résiduelles des quatre
25 expériences et on les purifie par chromatographie
sur une colonne de gel de silice en éluant avec du
n-heptane : toluène (95 : 5), ce qui donne 57,6 g
de 3-chloro-4-(2-bromo-1,1,2,2-tétrafluoréthoxy)nitro-
benzène sous la forme d'une huile.

30 Dans un flacon à pression, on introduit
10,0 g (0,028 mole) de 3-chloro-4-(2-bromo-1,1,2,2-
tétrafluoréthoxy)nitrobenzène, 9,0 g (0,14 mole) de
poudre de cuivre (0,074 mm), 0,45 g (0,0028 mole) de
2,2'-bipyridyle et 40 ml de sulfoxyde de diméthyle.
35 On scelle le flacon à pression et on agite le mélange

réactionnel à 190-195°C pendant deux heures. On refroidit le flacon à pression à la température ambiante, on l'ouvre et on en verse le contenu dans une ampoule à décanter. On ajoute dans l'ampoule à décanter environ
5 200 ml d'une solution 2N d'acide chlorhydrique, on extrait le mélange avec trois portions de 150 ml d'éther diéthylique. On rassemble les extraits et on les lave successivement avec 200 ml d'une solution 2N d'acide chlorhydrique, 200 ml d'une solution aqueuse
10 saturée de chlorure de sodium, et 200 ml d'une solution 2N d'hydroxyde de sodium. On sèche l'extrait lavé sur sulfate de magnésium anhydre et on le filtre. On fait évaporer le solvant sous pression réduite, ce qui laisse une huile. On répète six fois supplémentaires
15 la réaction décrite ci-dessus. On réunit les huiles résiduelles des sept expériences et on les soumet à une chromatographie sur colonne de gel de silice, en éluant avec du toluène, ce qui donne une huile jaune. On dissout cette huile dans 125 ml de méthylcyclo-
20 hexane, et on place la solution dans un congélateur pendant dix-huit heures environ. Des cristaux se forment, que l'on recueille par filtration, ce qui donne 20,7 g de 2,2,3,3-tétrafluoro-5-nitrobenzofurane. On fait évaporer le filtrat sous pression
25 réduite, ce qui laisse une huile. La distillation de cette huile sous pression réduite fournit 3,0 g supplémentaires de produit ($E_b = 75^\circ\text{C}/0,7\text{ mm de Hg}$). L'hydrogénation de 2,15 g (0,011 mole) de 2,2,3,3-tétrafluoro-5-nitrobenzène avec une quantité catalytique (0,25 g)
30 d'oxyde de platine dans 150 ml de méthanol produit 2,15 g de 5-amino-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane.

On ajoute goutte à goutte une solution de 0,75 g (0,0036 mole) de 5-amino-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane dans 109 ml de toluène à une solution
35 agitée de 8,0 ml de phosgène à 20 % dans du toluène. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe le mélange

sous reflux pendant deux heures. On refroidit le mélange et on élimine le solvant par évaporation sous pression réduite, ce qui laisse un résidu. On dissout ce résidu dans 15 ml d'éther diéthylique, et on l'ajoute à une solution agitée de 1,04 g (0,0036 mole) de 3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline et trois gouttes de triéthylamine dans 100 ml d'éther diéthylique. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe le mélange sous reflux pendant une heure, puis on le refroidit à la température ambiante et on l'agite pendant environ dix-huit heures. On élimine le solvant du mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite, ce qui laisse un résidu solide. La recristallisation dans de l'éthanol fournit 0,99 g de N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tetrafluorobenzofurane-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide (F = 155-159°C).

Composition

	Calculé	C, 58,58 ; H, 3,29
20	Trouvé	C, 57,81 ; H, 3,75.

RMN : 8,16 ppm.

Exemple 49

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

On ajoute goutte à goutte une solution de 1,18 g (0,0068 mole) de 5-amino-2,2-difluoro-1,3-benzodioxol, préparé par le procédé décrit dans la littérature et dissous dans 80 ml de tétrahydrofurane, à une

solution froide (5 à 10°C) de 24 ml de phosgène à 20 % dans du toluène. Lorsque l'addition est terminée, on agite le mélange à 2°C pendant une heure, puis sous reflux pendant deux heures. On fait évaporer le solvant sous pression réduite, ce qui laisse 1,4 g d'un résidu liquide. Dans un ballon à réaction propre, on ajoute lentement 0,68 g de ce résidu à une solution agitée de 0,93 g (0,0032 mole) de 3,4-bis-(4-chlorophényl)pyrazoline et trois gouttes de triéthylamine dans 20 ml d'éther diéthylique. Lorsque l'addition est terminée, on agite le mélange à la température ambiante pendant environ dix-huit heures. Une faible quantité de solides est présente dans le mélange réactionnel et est éliminée par filtration. On fait évaporer le filtrat sous pression réduite, ce qui laisse un résidu. La purification de ce résidu par chromatographie sur une colonne de gel de silice, en éluant avec du n-heptane : acétate d'éthyle (1 : 1) produit 1,3 g de 3,4-bis-4-chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide (F = 150-155°C).

Composition

	Calculé	C, 56,34 ; H, 3,08
25	Trouvé	C, 57,16 ; H, 2,89.

RMN : 8,10 ppm.

Le composé de l'exemple 50 est préparé de la même façon.

Exemple 50

N-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 135-138. 8,10 ppm.

5

Exemple 51

3-(4-Fluorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 187-191. 8,10 ppm.

Exemple 52

10 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 139-144. 8,10 ppm.

Exemple 53

15 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)-phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 170-174. 8,10 ppm.

Exemple 54

3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-nitrophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 187-189. 8,30 ppm.

20

Exemple 55

3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-méthoxyphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 159-160. 8,07 ppm.

Exemple 56

25 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)-phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 181-184. 8,07 ppm.

Exemple 57

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3-(4-trifluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 132-134.
8,16 ppm

5 Exemple 58

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-4-phényl-3-[4-(2-propynyloxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 160-164.
8,13 ppm

Exemple 59

10 3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 220-223. 8,06 ppm

Exemple 60

4-(4-Chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 153-155. 8,16 ppm

15 Exemple 61

3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 194-198. 8,16 ppm

Exemple 62

20 N-[4-(2-Chlorophénoxy)phényl]-3,4-bis(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 182-186. 8,10 ppm

Exemple 63

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-méthoxyphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide. 8,20 ppm

Exemple 64

25 3-(4-Chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 178-179. 8,10 ppm

Exemple 65

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 143-145.
30 8,03 ppm

Exemple 66

3-(4-Chlorophényl)-4-(4-méthylphényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 165-168. 8,10 ppm

Exemple 67

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)-4-(4-méthoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 169-173. 8,07 ppm

Exemple 68

4-(4-Fluorophényl)-3-(4-méthoxyphényl)-N-(4-phénoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 184-187. 8,17 ppm

Exemple 69

N-[4-(4-Difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide. 8,10 ppm

Exemple 70

N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3-(4-chlorophényl)-4-phénylpyrazoline-1-thiocarboxamide, F = 179-183. 9,10 ppm

Exemple 71

3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-thiocarboxamide, F = 132-136. 9,13 ppm

Exemple 72

4-(4-Chlorophényl)-N-(4-phénoxyphényl)-3-phénylpyrazoline-1-thiocarboxamide, F = 131-133. 9,16 ppm

Exemple 73

N-[4-(4-Chlorophénylthio)phényl]-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 186-190. 8,20 ppm

Exemple 74

3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénylthio)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 178-181. 8,23 ppm

Exemple 75

3-(4-Difluorométhoxyphényl)-4-phényl-N-(4-phénylthio-phényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 135-140. 8,13 ppm

Exemple 76

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-fluorophénylthio)-phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 171-175. 8,20 ppm

Exemple 77

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénylthio)-phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 151-156. 8,13 ppm

Exemple 78

- 5 3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-[4-(3-chlorophénoxy)phényl]-pyrazoline-1-carboxamide, F = 135-140. 9,20 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 79

- 10 3-(4-méthoxyphényl)-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 188-192. 8,46 ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

Exemple 80

3-[4-(2-propynyloxy)phényl]-N-(4-phénoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 121-126. 8,10 ppm

Exemple 81

- 15 3-(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydrobenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 155-158. 7,93 ppm

Exemple 82

3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydrobenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide. 7,93 ppm

- 20 Exemple 83

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydrobenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 214-216. 7,93 ppm

Exemple 84

- 25 3-(4-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 156-160. 7,93 ppm

Exemple 85

- 30 3-(4-Méthoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 164-169. 8,00 ppm

Exemple 86

3-(4-Trifluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 81-83. 7,98 ppm

Exemple 87

N-(2,3-Dihydro-2,2-diméthylbenzofurane -5-yl)-4-phényl-
3-[4-(2-propynyloxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide,
F = 175-179. 8,00 ppm

5

Exemple 88

3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthyl-
benzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide,
F = 223-227. 8,90 ppm (DMSO-d₆)

Exemple 89

10 4-(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzo-
furane-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide. 8,00 ppm

Exemple 90

15 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthyl-
benzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 161-166.
7,93 ppm

Exemple 91

3-(4-Chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-
2,2-diméthylbenzofurane -5-yl)pyrazoline-1-carboxamide,
F = 169-171. 7,96 ppm

20

Exemple 92

3-(4-Chlorophényl)-4-(4-méthylphényl)-N-(2,3-dihydro-
2,2-diméthylbenzofurane -5-yl)pyrazoline-1-carboxamide,
F = 137-139. 7,96 ppm

Exemple 93

25 3-(4-Chlorophényl)-4-(4-méthoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-
2,2-diméthylbenzofurane -5-yl)pyrazoline-1-carboxamide,
F = 182-186. 7,93 ppm

Exemple 94

30 4-(4-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzo-
furane-5-yl)-3-(4-méthoxyphényl)pyrazoline-1-carbox-
amide, F = 179-182. 7,93 ppm

Exemple 95

35 4-(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzo-
furane-5-yl)-3-(4-méthoxyphényl)pyrazoline-1-carbox-
amide, F = 157-160. 7,96 ppm

Exemple 96

3-(4-Difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 169-172. 7,93 ppm

5

Exemple 97

4-(4-Chlorophényl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 90-95. 7,93 ppm

Exemple 98

10 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-6-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 152-157. 8,33 ppm

Exemple 99

15 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-6-yl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 110-114. 8,33 ppm

Exemple 100

20 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 155-159. 8,20 ppm

Exemple 101

3-(4-Chlorophényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 182-186.
7,96 ppm

25

Exemple 102

3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 148-150.
7,93 ppm

Exemple 103

30 3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-pyrazoline-1-carboxamide, F = 168-169.
7,93 ppm

Exemple 104

35 N-(1,4-Benzodioxane-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide. 7,93 ppm

Exemple 105

N-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluoro-méthoxyphényl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 110-114.

5

Exemple 106

4-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-(4-phénoxyphényl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 195-197. 8,03 ppm

Exemple 107

10 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-[4-(1,1-diméthyléthyl)phénoxy]phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 192,5-194. 8,03 ppm

Exemple 108

15 3-(4-Chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-(4-méthylphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 162-164. 8,03 ppm

Exemple 109

3-(4-Chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-[4-(1,1-diméthyléthyl)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 188-198. 8,03 ppm

20

Exemple 110

3-(4-Chlorophényl)-N-[4-[4-(1-méthyléthyl)phénoxy]phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 181-182,5. 8,06 ppm

Exemple 111

25 3-(4-Chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-[4-(1-méthyléthyl)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 186-187. 8,60 ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

Exemple 112

30 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-méthylphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 150-151. 8,06 ppm

Exemple 113

3-(4-Chlorophényl)-N-[4-[4-(1-méthyléthoxy)phénoxy]phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 158-160,5. 8,06 ppm

Exemple 114

3-(4-Chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-[4-(1-méthyléthoxy)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 213-216. 8,66 ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

5

Exemple 115

3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-[4-[4-(1-méthyléthoxy)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 134-136. 8,06 ppm

Exemple 116

10 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 197-198,5. 8,70 ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

Exemple 117

15 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-[4-[4-(1,1-diméthyléthyl)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 189-192. 8,70 ppm (CDCl₃/DMSO-d₆)

Exemple 118

3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-[4-(4-cyanophénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 198-200. 8,13 ppm

20

Exemple 119

3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-[4-[4-(N,N-diméthylamino)phénoxy]phényl]pyrazoline-1-carboxamide, F = 148-150. 8,02 ppm

Exemple 120

25 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-cyanophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, F = 170-172. 8,16 ppm

Exemple 121

N-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-4-(4-chlorophényl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 124-128.

30 7,93 ppm

Exemple 122

3,4-bis(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzodioxane-5-yl)-N-méthylpyrazoline-1-carboxamide, F = 150-155.

Exemple 123

N-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-diphényl-pyrazoline-1-carboxamide, F = 214-216. 8,83 ppm
(CDCl₃/DMSO-d₆)

5

Exemple 124

N-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-bis(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 178-180. 8,10 ppm

Exemple 125

10 3-(4-Chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide,
F = 147-151. 8,06 ppm

Exemple 126

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

Exemple 127

3-(4-Chlorophényl)-4-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane -5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, F = 155-159. 7,96 ppm

20

Exemple 128

3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-difluorobenzofurane -5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 129

25 4-(4-Chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide. 8,06 ppm

Exemple 130

30 4-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-fluorométhoxyphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 131

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

Exemple 132

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

Exemple 133

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

5

Exemple 134

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

Exemple 135

10 4-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphén-
oxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-
carboxamide.

Exemple 136

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

Exemple 137

4-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodi-
oxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-
carboxamide.

20

Exemple 138

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

Exemple 139

25 4-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-
N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-
1-carboxamide.

Exemple 140

30 4-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthyl-
benzofurane-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 141

4-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétra-
fluorobenzofurane-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carbox-
amide.

Exemple 142

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

Exemple 143

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

Exemple 144

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

Exemple 145

10 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 146

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

Exemple 147

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

Exemple 148

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

Exemple 149

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

Exemple 150

30 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 151

35 N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 152

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

Exemple 153

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

Exemple 154

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

Exemple 155

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

Exemple 156

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

Exemple 157

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

Exemple 158

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

Exemple 159

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

Exemple 160

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

Exemple 161

35 4-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-N-[4-(4-chlorophényle)phényl]-3-(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 162

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

Exemple 163

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

Exemple 164

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

Exemple 165

- 15 4-(1,4-Benzodioxane -6-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphén-oxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 166

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

Exemple 167

- 20 4-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 168

- 25 4-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane -5-yl)-pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 169

- 30 4-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 170

4-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphén-oxy)phényl]-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 171

- 35 4-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 172

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

Exemple 173

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

Exemple 174

- 10 4-(1,4-Benzodioxane -6-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 175

3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphén-oxy)phényl]-4-(4-fluorophényl)-N-méthylpyrazoline-1-carboxamide.

15

Exemple 176

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

Exemple 177

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

Exemple 178

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

25

Exemple 179

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

Exemple 180

- 30 3-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphén-oxy)phényl]-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 181

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

Exemple 182

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

5

Exemple 183

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

Exemple 184

10 3-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 185

15 3-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphén-oxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 186

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

Exemple 187

20 3-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 188

25 3-(1,4-Benzodioxane-6-yl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 189

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

Exemple 190

30 N-[4-(4-Difluorométhoxyphén-oxy)phényl]-3-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 191

35 N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-3-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 192

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

5

Exemple 193

N-(2,3-Dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-3-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

10

Exemple 194

3,N-bis(2,3-Dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 195

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

Exemple 196

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

Exemple 197

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

Exemple 198

25 4-(4-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 199

4-(4-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-N-méthyl-3-(méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

30

Exemple 200

N-4-(4-Difluorométhoxyphénoxy)phényl-4-(3-fluorophényl)-N-méthyl-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 201

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

Exemple 202

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

Exemple 203

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

Exemple 204

- 10 4-(3-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 205

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

Exemple 206

- 15 N-[4-(4-Chlorophénoxy)phényl]-4-(3-fluorophényl)-N-méthyl-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 207

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

Exemple 208

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

Exemple 209

- 25 4-(2-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 210

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

- 30 Exemple 211

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

Exemple 212

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

Exemple 213

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

5

Exemple 214

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

Exemple 215

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

Exemple 216

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

Exemple 217

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

Exemple 218

20 3-(2-Fluorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-N-méthylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 219

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

Exemple 220

25 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3,7-pentafluorobenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 221

30 4-(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3,7-pentafluorobenzofurane-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 222

N-(2,3-Dihydro-2,2,3,3,7-pentafluorobenzofurane-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 223

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

5

Exemple 224

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

Exemple 225

10 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-(2,2,6-triméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 226

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

15

Exemple 227

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

Exemple 228

20 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(2,2,6-triméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 229

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

Exemple 230

25 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-(7-méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide:

Exemple 231

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

30

Exemple 232

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

Exemple 233

35 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(7-méthoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 234

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

Exemple 235

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

Exemple 236

10 4-(4-Chlorophényl)-N-[2,2-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 237

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

Exemple 238

15 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-[2,2-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 239

20 3-(4-Chlorophényl)-N-[2,2-diméthyl-7-(1-méthyléthyl)-1,3-benzodioxol-5-yl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 240

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

Exemple 241

25 4-(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-7-éthyl-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 242

30 N-(2,3-Dihydro-7-éthyl-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 243

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

Exemple 244

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

5

Exemple 245

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

Exemple 246

10 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-[4-(4-méthylsulfonylphénoxy)-phényl]pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 247

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

Exemple 248

15 3-(4-Chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-[4-(4-méthylsulfonylphénoxy)phényl]pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 249

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

20

Exemple 250

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

Exemple 251

25 4-(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-7-difluorométhoxy-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-3-(4-méthylphényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 252

30 N-(2,3-Dihydro-7-difluorométhoxy-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-3,4-diphénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 253

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

Exemple 254

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

5

Exemple 255

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

Exemple 256

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

Exemple 257

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

15

Exemple 258

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

Exemple 259

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

Exemple 260

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

Exemple 261

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

30

Exemple 262

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

Exemple 263

N-(2,3-Dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-3-(7-difluorométhoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

5

Exemple 264

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

Exemple 265

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

Exemple 266

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

Exemple 267

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

Exemple 268

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

Exemple 269

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

25

Exemple 270

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

Exemple 271

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

Exemple 272

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

Exemple 273

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

5

Exemple 274

N-(2,3-Dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-(7-difluorométhoxy-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide.

Exemple 275

10 4-(7-Chlorométhyl-2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,N-bis(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide.

Dans l'utilisation normale des pyrazolines insecticides de la présente invention, les pyrazolines ne seront habituellement pas utilisées sans mélange
15 ni dilution, mais elles seront ordinairement utilisées dans une composition convenablement formulée, compatible avec le procédé d'application et comprenant une quantité efficace comme insecticide de la pyrazoline. Les pyrazolines de l'invention, comme la plupart des
20 agents pesticides, peuvent être mélangées avec les agents tensio-actifs et supports acceptables en agriculture normalement utilisés pour faciliter la dispersion des ingrédients actifs, en tenant compte du fait accepté que la formule et le mode d'application d'un
25 insecticide peuvent affecter l'activité de la matière. Les pyrazolines de l'invention peuvent être appliquées par exemple sous forme de pulvérisations, de poussières ou de granulés sur la région dans laquelle on désire lutter contre les parasites, le type d'application
30 variant évidemment avec le parasite et l'environnement. Ainsi, les pyrazolines de l'invention peuvent être formulées sous forme de granulés de fortes tailles de particules, sous forme de poussières pulvérulentes telles que des poudres mouillables, sous forme de
35 concentrés émulsionnables, sous forme de solutions, etc.

Les granulés peuvent comprendre des particules poreuses ou non poreuses telles que de l'argile attapulгите et du sable, par exemple, qui servent de supports pour les pyrazolines. Les particules de granulés sont relativement grandes, en général d'un diamètre d'environ 400 à 2 500 microns. Les particules sont soit imprégnées de la pyrazoline à partir d'une solution, soit revêtues de la pyrazoline, un adhésif étant parfois utilisé. Les granulés contiennent en général 0,05-10 %, de préférence 0,5-5 % d'ingrédient actif comme quantité efficace comme insecticide.

Les poussières sont des mélanges des pyrazolines avec des solides finement divisés tels que le talc, l'argile attapulгите, le kieselguhr, la pyrophyllite, la craie, les terres de diatomées, les phosphates de calcium, les carbonates de calcium et de magnésium, le soufre, des farines et d'autres solides minéraux et organiques qui agissent comme supports pour l'insecticide. Ces solides finement divisés ont une taille moyenne de particules inférieure à environ 50 microns. Une formule de poussière typique utilisable pour lutter contre les insectes contient 1 partie d'une pyrazoline, telle que le 3-(4-chlorophényl)-N-[4-(4-chlorophénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, et 99 parties de talc.

Les pyrazolines de la présente invention peuvent être transformées en concentrés liquides par dissolution ou émulsification dans des liquides appropriés, et en des concentrés solides par mélange avec du talc, des argiles, et d'autres supports solides connus utilisés dans la technique des pesticides. Les concentrés sont des compositions contenant, comme quantité efficace comme insecticide, environ 5-50 % d'une pyrazoline, telle que le 3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, et 95-50 % de matière inerte qui

comprend des agents tensio-actifs, dispersants, émulsionnants et mouillants, mais on peut utiliser expérimentalement des concentrations encore plus élevées d'ingrédient actif. Les concentrés sont dilués avec
5 de l'eau ou d'autres liquides pour l'application pratique sous forme de pulvérisations, ou avec un solide supplémentaire pour l'utilisation comme poussières.

Des supports typiques pour les concentrés solides (également appelés poudres mouillables)
10 comprennent la terre de diatomées, des argiles, des silices et d'autres diluants minéraux hautement absorbants, aisément mouillés. Une formule de concentré solide utilisable pour lutter contre les insectes contient 1,5 partie de lignosulfonate de sodium et
15 1,5 partie de laurylsulfate de sodium comme agents mouillants, 25 parties de 3-(4-chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-(4-chlorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, et 72 parties d'argile attapulgite.

20 Les concentrés de fabrication sont utiles pour l'expédition des produits de l'invention à bas point de fusion. Ces concentrés sont préparés en fondant les produits solides à bas point de fusion avec 1 % ou davantage d'un solvant pour produire un concentré qui ne se solidifie pas par refroidissement au
25 point de congélation du produit pur ou au-dessous.

Des concentrés liquides utilisables comprennent les concentrés émulsionnables, qui sont des compositions sous forme de liquides homogènes ou
30 de pâtes, aisément dispersés dans l'eau, ou d'autres supports liquides. Ils peuvent être constitués entièrement de la pyrazoline avec un agent émulsionnant liquide ou solide, ou ils peuvent aussi contenir un support liquide tel que le xylène, des naphthas aromatiques lourds, l'isophorone et d'autres solvants
35 organiques relativement non volatils. Pour l'application, ces concentrés sont dispersés dans l'eau ou

d'autres supports liquides, et normalement appliqués sous forme de pulvérisations sur les régions à traiter.

Des agents tensio-actifs mouillants, dispersants et émulsionnants, utilisés dans les formules de pesticides comprennent par exemple les alkyl et alkyl-aryl sulfonates et sulfates et leurs sels de sodium ; les alkylamide sulfonates, y compris les méthyl taurides gras, les alkylaryl polyéther alcools, les alcools supérieurs sulfatés, les alcools polyvinyliques ; les oxydes de polyéthylène ; les huiles animales et végétales sulfonées ; les huiles de pétrole sulfonées ; les esters d'acide gras de polyalcools et les produits d'addition à l'oxyde d'éthylène de ces esters ; et les produits d'addition de mercaptans à chaîne longue et d'oxyde d'éthylène. De nombreux autres types d'agents tensio-actifs utilisables sont disponibles dans le commerce. L'agent tensio-actif, lorsqu'il est utilisé, comprend normalement environ 1 à 15 % en poids de la composition insecticide.

D'autres formules utilisables comprennent des solutions simples de l'ingrédient actif dans un solvant dans lequel il est complètement soluble à la concentration désirée, tel que l'acétone ou d'autres solvants organiques.

Une quantité efficace comme insecticide de pyrazoline dans une composition insecticide diluée pour l'application est normalement dans l'intervalle d'environ 0,001 % à environ 8 % en poids. De nombreuses variantes de compositions de pulvérisation et de saupoudrage connues dans la technique peuvent être utilisées en substituant les pyrazolines de l'invention dans des compositions connues ou évidentes dans la technique.

Les compositions insecticides de l'invention peuvent être formulées avec d'autres ingrédients actifs parmi lesquels d'autres insecticides, nématocides,

acaricides, fongicides, régulateurs de la croissance des plantes, engrais, etc. Lorsqu'on utilise les compositions pour lutter contre les insectes, il suffit d'appliquer une quantité de pyrazoline efficace
5 comme insecticide sur l'emplacement où l'on désire lutter. Cet emplacement peut par exemple être les insectes eux-mêmes, les plantes dont les insectes se nourrissent, ou l'habitat de l'insecte. Lorsque l'emplacement est le sol, par exemple un sol
10 dans lequel des récoltes agricoles sont ou seront plantées, le composé actif peut être appliqué au sol et, si on le désire, incorporé à celui-ci. Pour la plupart des applications, une quantité efficace comme insecticide sera d'environ 75 à 4 000 g par hectare,
15 de préférence de 150 à 3 000 g par hectare.

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

Les composés ont été essayés dans des appli-
20 cations foliaires à diverses concentrations dans des solutions aqueuses contenant 10 % d'acétone et 0,25 % d'octyle phénoxy-polyéthoxy éthanol. Des plants de haricots "Pinto" ont été placés sur une table tournante dans une hotte, et les solutions d'essai ont
25 été appliquées avec un pulvérisateur. Les solutions d'essai ont été appliquées sur les faces supérieure et inférieure des feuilles de la plante jusqu'à écoulement. On a alors laissé sécher les plantes puis on les a coupées à la base de la tige. Chaque tige a été
30 insérée à travers un gobelet de papier dans de l'eau. Dix individus de l'espèce d'insecte appropriée ont été placés dans chaque gobelet et le gobelet a été recouvert. L'évaluation a utilisé le ver militaire du Sud (Spodoptera eridania), le coléoptère du haricot mexicain (Epilachna varivestis), le ver militaire de la betterave (Spodoptera exigua), et l'arpenteuse du choux (Trichoplusia ni). Au bout de quatre jours à 26°C,

et 50 % de HR, la mortalité a été lue. Les résultats des essais sont donnés dans le tableau 1. La mortalité des insectes est généralement inférieure si les essais sont lus beaucoup plus tôt.

- 5 Un certain nombre des pyrazolines étaient également actives contre le ver des racines du maïs du Sud (Diabrotica undecimpunctata howardi Barber) lorsqu'elles étaient appliquées au sol, et celles essayées étaient également très efficaces sur le
- 10 coléoptère de la pomme de terre du Colorado (Leptinotara decemlineata Say).

TABLEAU 1

<u>Evaluation foliaire</u>						
	<u>Composé</u>	<u>Taux (ppm)</u>	<u>Insectes (% de tués)</u>			
			<u>MBB</u>	<u>SAW</u>	<u>BAW</u>	<u>CL</u>
5	1	500	100	100		
	2	500	100	100		
	3	500	100	100		
	4	500	100	100		
	5	250	100	87		100
10	6	500	70	65		90
	7	500	100	50		90
	8	500	100	85		
	9	500	90	70		
	10	500	100	35		
15	11	500	85	15		
	12	500	100	100		
	13	500	93	50		90
	14	500	100	100		
	15	500	100	90		
20	16	500	100			
	17	500	100	35		
	18	500	90	55		
	19	500	100	100		
	20	500	80	40		
25	21	500	70	15		
	22	500	100	100		

Tableau 1 (Suite)

Evaluation foliaire

	Composé	Taux (ppm)	Insectes (% de tués)			
			MBB	SAW	BAW	CL
5	23	500	40	30		
	24	250	95			100
	25	500	30	75		
	26	500	80	65		
	27	500	75	95		
10	28	500	95	90		
	29	500	10	90		
	30	500	5	64		60
	31	500	5	65		70
	32	500	100	50		
15	33	500	100	80		
	34	500	10	75		
	35	500	100	100		
	36	8	100	98	45	90
	37	32	98	98	97	100
20	38	500	95	80		
	39	500	100	25		
	40	500	100	100		
	41	128	95	70		
	42	128	95	100		

Tableau 1 (Suite)

Evaluation foliaire

	Composé	Taux (ppm)	Insectes (% de tués)			
			MBB	SAW	BAW	CL
5	43	500	100	100		
	44	500	100	100		
	45	32	100	100	100	100
	46	500	30	40		
	47	500	5	10		
10	48	8	100	100	100	95
	49	500	100	100		
	50	500	100	100		
	51	100	40	60		
	52	500	100	95		
15	53	500	100	10		
	54	500	100	85		
	55	500	100	80		
	56	500	100	100		
	57	250	100	100		
20	58	500	100	40		
	59	500	100	100		
	60	200	100	60		
	61	32	45	100	55	90
	62	500	95	95		
25	63	500	100	95		
	64	500	100	100		

Tableau 1 (Suite)

Evaluation foliaire

	<u>Composé</u>	<u>Taux (ppm)</u>	<u>Insectes (% de tués)</u>			
			<u>MBB</u>	<u>SAW</u>	<u>BAW</u>	<u>CL</u>
5	65	500	100	100		
	66	500	100	100		
	67	500	85	95		
	68	500	100	0		
	69	8	100	60	5	100
10	70	500	100	100		
	71	200	60	10		
	72	200	100	30		
	73	500	100	90		
	74	500	100	80		
15	75	200	100	45		
	76	200	95	100		
	77	500	80			
		200	0	95		
	78	500	90	55		
20	79	200	95	60		
	80	500	100	100		
	81	250	100	100		
	82	128	100	90		
	83	250	85	100		
25	84	100	100	90		
	85	200	100	100		

Tableau 1 (Suite)

Evaluation foliaire

	<u>Composé</u>	<u>Taux (ppm)</u>	<u>Insectes (% de tués)</u>			
			<u>MBB</u>	<u>SAW</u>	<u>BAW</u>	<u>CL</u>
5	86	16	95	95	40	100
	87	500	100	100		
	88	100	100	25	10	85
	89	200	100	100		
	90	16	100	100	100	90
10	91	32	100	100	100	100
	92	500	100	100		
	93	500	100	100		
	94	500	100	100		
	95	200	100	90		
15	96	32	100	100	85	95
	97	8	100	100	85	
	98	16	100	40	35	80
	99	16	100	100	90	85
	100	32	100	100	100	100
20	101	1000	100	100		
	102	128	100	100		
	103	16	90	95	15	100
	105	16	100	100		
	106	256	100	70		
25	107	1000	45	0		
	108	1000	100	75		

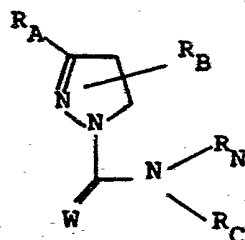
Tableau 1 (Suite)

<u>Evaluation foliaire</u>						
	<u>Composé</u>	<u>Taux (ppm)</u>	<u>Insectes (% de tués)</u>			
			<u>MBB</u>	<u>SAW</u>	<u>BAW</u>	<u>CL</u>
5	109	1000	0	0		
	110	1000	70	0		
	111	1000	0	0		
	112	1000	100	90		
	113	1000	100	10		
10	114	1000	100	30		
	115	1000	100	15		
	116	500	100	100		
	117	500	55	0		
	118	500	100	100		
15	119	500	100	95		
	120	500	100	100		
	121	500	95	100		
	122	64	100	100		
	123	64	15	0		
20	124	64	100	100		
	125	64	100	100		

MBB = Coléoptère du haricot mexicain
 SAW = Ver militaire du Sud
 BAW = Ver militaire de la betterave
 CL = Arpenteuse du choux.

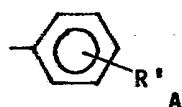
REVENDICATIONS

1. Pyrazoline insecticide caractérisée par la formule



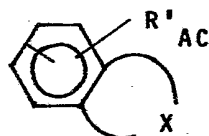
dans laquelle

5. R_A répond à la formule



dans laquelle R'_A est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, alcynyloxy inférieur et haloalkyle inférieur ; ou

10



dans laquelle X est un pont répondant à la formule

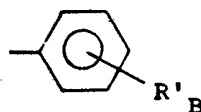


dans laquelle a est 1-3, a' est 0 ou 1, a+a' est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{AA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, et R'_{AC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

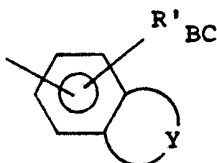
15

20

R_B est un substituant en 4- ou 5- répondant à la formule



5 dans laquelle R'_B est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ; ou

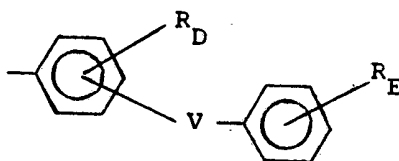


dans laquelle Y est un pont répondant à la formule :

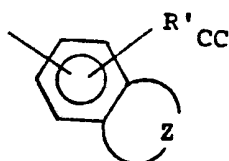


10 dans laquelle b est 1-3, b' est 0 ou 1, $b+b'$ est au moins 2, mais non supérieur à 3, $R'_B A$ et $R'_B B$ sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur et $R'_B C$ est
 15 alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

R_C répond à la formule



- dans laquelle R_D est choisi parmi l'hydrogène et un radical alkyle inférieur ; R_E est choisi parmi un radical alkyle inférieur, un halogène, un radical alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, haloalkyle inférieur, cyano, nitro, $-NR_F R_G$, où R_F et R_G sont indépendamment un radical alkyle inférieur, et $-SO_n R_H$, où R_H est un radical alkyle inférieur et n est 0-2 ; ou



- 10 dans laquelle Z est un pont répondant à la formule



- dans laquelle c est 1-3, c' est 0 ou 1, $c+c'$ est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, sous réserve que R'_{CA} et R'_{CB} ne soient pas tous deux l'hydrogène lorsque c est 1 et c' est 1, et R'_{CC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;
- 15
- 20 R_N est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ; et

V et W sont indépendamment l'oxygène ou le soufre.

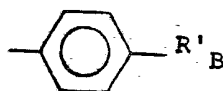
2. Composé de la revendication 1, caractérisé en ce que W est l'oxygène.
- 25

3. Composé de la revendication 1, caractérisé en ce que R'_A est un halogène ou un radical haloalcoxy inférieur.

4. Composé de la revendication 1, caractérisé en ce que R_B est un substituant en 4-.

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

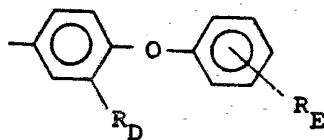
5



6. Composé de la revendication 5, caractérisé en ce que R'_B est un halogène.

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

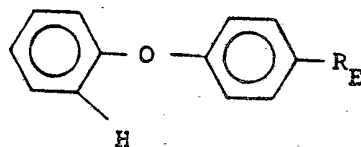
10



ou est choisi parmi le 2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yle, le 2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yle, le 2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-6-yle, le 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yle et le 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yle.

15

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



9. Composé de la revendication 8, caractérisé en ce que R_E est un radical haloalcoxy inférieur.

20

10. 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
- 5 11. 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
12. 3,4-bis(4-Fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
- 10 13. N-(2,3-Dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
14. N-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
- 15 15. 3,4-bis(Chlorophényl)-N-(2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
16. N-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-3,4-bis-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
- 20 17. 3-(4-Chlorophényl)-N-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-yl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
- 25 18. 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)-N-méthyl-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
19. 3-(4-Chlorophényl)-N-[4-(4-difluorométhoxyphénoxy)phényl]-4-phénylpyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
- 30 20. N-[4-(4-Difluorométhoxyphénoxy)phényl]-3-(4-difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
21. 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.
- 35

22. 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2,3,3-tétrafluorobenzofurane-6-yl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.

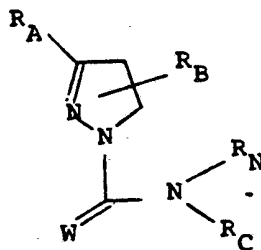
5 23. 4-(4-Chlorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)-3-phénylpyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.

24. 3-(4-Chlorophényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.

25. 3-(4-Difluorométhoxyphényl)-4-(4-fluorophényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.

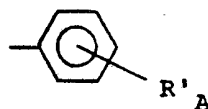
15 26. 4-(4-Chlorophényl)-3-(4-difluorométhoxyphényl)-N-(2,3-dihydro-2,2-diméthylbenzofurane-5-yl)pyrazoline-1-carboxamide, composé de la revendication 1.

27. Composition insecticide, caractérisée en ce qu'elle contient, en mélange avec un support acceptable en agriculture, une quantité efficace comme insecticide d'au moins une pyrazoline insecticide répondant à la formule



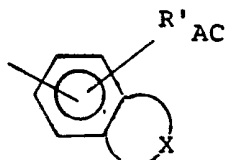
dans laquelle

25 R_A répond à la formule



dans laquelle R'_A est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, alcynyloxy inférieur et haloalkyle inférieur ; ou

5



dans laquelle X est un pont répondant à la formule



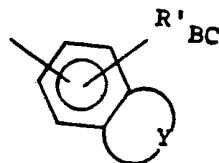
dans laquelle a est 1-3, a' est 0 ou 1, a+a' est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{AA} et R'_{AB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, et R'_{AC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle ; inférieur.

15 R'_B est un substituant en 4- ou 5- répondant à la formule



dans laquelle R'_B est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ; ou

20

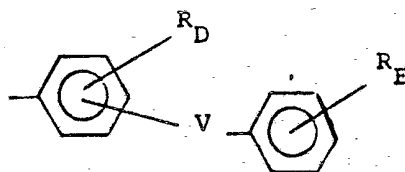


dans laquelle Y est un pont répondant à la formule

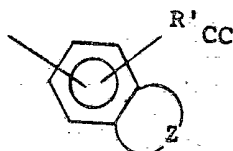


dans laquelle b est 1-3, b' est 0 ou 1, $b+b'$ est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{BA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, et R'_{BC} est
 5 choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

R_C répond à la formule



10 dans laquelle R_D est choisi parmi l'hydrogène et un radical alkyle inférieur ; R_E est choisi parmi un radical alkyle inférieur, un halogène, un radical alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, haloalkyle inférieur, cyano, nitro, $-NR_F R_G$ où R_F et R_G sont
 15 indépendamment un radical alkyle inférieur, et $-SO_n R_H$ où R_H est un radical alkyle inférieur et n est 0-2 ;
 ou



dans laquelle Z est un pont répondant à la formule

20 $[O-(CR'_{CA}R'_{CB})_c-O]_c$

dans laquelle c est 1-3, c' est 0 ou 1, $c+c'$ est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, sous réserve que R'_{CA}
 25 et R'_{CB} ne soient pas tous deux l'hydrogène lorsque

c est 1 et c' est 1, et R'_{CC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

5 R_N est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ; et

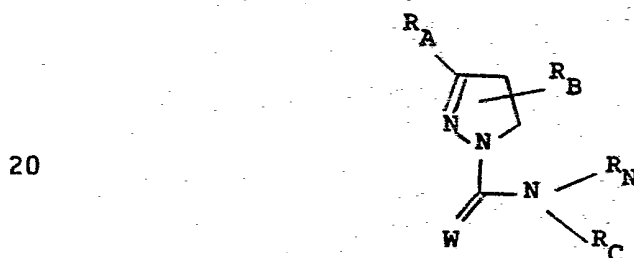
V et W sont indépendamment l'oxygène ou le soufre.

10 28. Composition de la revendication 27, caractérisée en ce que W est l'oxygène.

29. Composition de la revendication 27, caractérisée en ce que R'_A est un halogène ou un radical haloalcoxy inférieur.

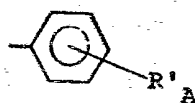
15 30. Composition de la revendication 27, caractérisée en ce que R_B est un substituant en 4-.

31. Procédé de lutte contre les insectes, caractérisé en ce qu'on applique à l'emplacement où l'on désire lutter une quantité efficace comme insecticide d'une pyrazoline répondant à la formule

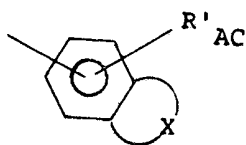


dans laquelle

R_A répond à la formule



25 dans laquelle R'_A est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, alcynyloxy inférieur et haloalkyle inférieur ; ou



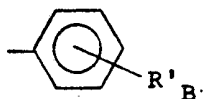
dans laquelle X est un pont répondant à la formule



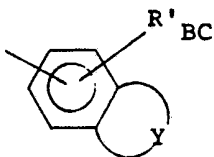
5 dans laquelle a est 1-3, a' est 0 ou 1, $a+a'$ est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{AA} et R'_{AB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, et R'_{AC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy

10 inférieur et haloalkyle inférieur ;

R_B est un substituant en 4- ou 5- répondant à la formule



15 dans laquelle R'_B est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ; ou



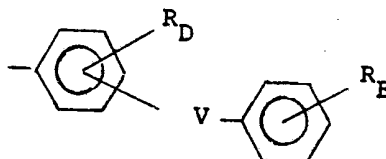
dans laquelle Y est un pont répondant à la formule



20 dans laquelle b est 1-3, b' est 0 ou 1, $b+b'$ est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{BA} et R'_{BB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène

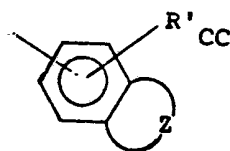
et un radical alkyle inférieur, et R'_{BC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

5 R_C répond à la formule



dans laquelle R_D est choisi parmi l'hydrogène et un radical alkyle inférieur ; R_E est choisi parmi un radical alkyle inférieur, un halogène, un radical
10 alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, haloalkyle inférieur, cyano, nitro, $-NR_F R_G$, où R_F et R_G sont indépendamment un radical alkyle inférieur, et $-SO_n R_H$, où R_H est un radical alkyle inférieur et n est 0-2 ; ou

15



dans laquelle Z est un pont répondant à la formule

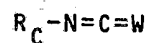


dans laquelle c est 1-3, c' est 0 ou 1, $c+c'$ est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont
20 choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, sous réserve que R'_{CA} et R'_{CB} ne soient pas tous deux l'hydrogène lorsque c est 1 et c' est 1, et R'_{CC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur,
25 alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

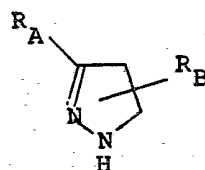
R_N est l'hydrogène ou un radical alkyle ;
et

V et W sont indépendamment l'oxygène et le soufre.

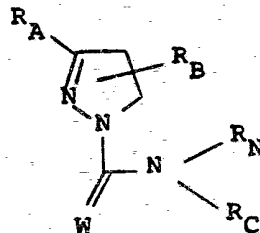
- 5 32. Procédé de production d'une pyrazoline insecticide, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé répondant à la formule



- 10 avec un composé répondant à la formule



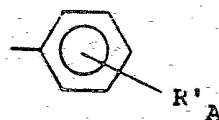
et, si on le désire, en ce qu'on alkyle le produit pour produire une pyrazoline insecticide répondant à la formule



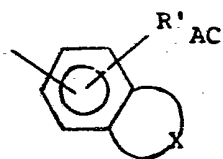
15

dans laquelle

R_A répond à la formule



- 20 dans laquelle R'_A est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, alcynyloxy inférieur et haloalkyle inférieur ; ou

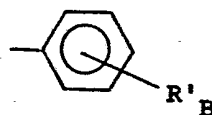


dans laquelle X est un pont répondant à la formule

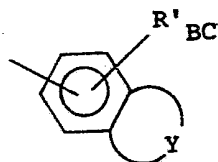


- 5 dans laquelle a est 1-3, a' est 0 ou 1, a+a' est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'AA et R'BB sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, et R'AC est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur
- 10 et haloalkyle inférieur ;

R_B est un substituant en 4- ou 5- répondant à la formule



- 15 dans laquelle R'B est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ; ou



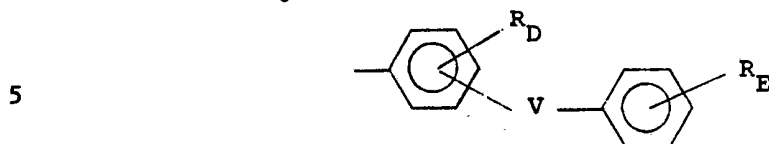
dans laquelle Y est un pont répondant à la formule



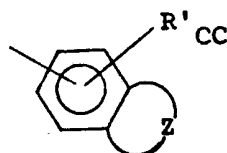
- 20 dans laquelle b est 1-3, b' est 0 ou 1, b+b' est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'BA et R'BB sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un radical alkyle inférieur, et R'BC est choisi

parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

R_C répond à la formule



dans laquelle R est choisi parmi l'hydrogène et un radical alkyle inférieur ; R_E est choisi parmi un radical alkyle inférieur, un halogène, un radical alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur, haloalkyle inférieur, cyano, nitro, $-NR_F R_G$, où R_F et R_G sont indépendamment un radical alkyle inférieur, et $-SO_n R_H$ où R_H est un radical alkyle inférieur et n est 0-2 ; ou



15 dans laquelle Z est un pont répondant à la formule



dans laquelle c est 1-3, c' est 0 ou 1, $c+c'$ est au moins 2, mais non supérieur à 3, R'_{CA} et R'_{CB} sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène, un halogène et un alkyle inférieur, sous réserve que R'_{CA} et R'_{CB} ne soient pas tous deux l'hydrogène lorsque c est 1 et c' est 1, et R'_{CC} est choisi parmi l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle inférieur, alcoxy inférieur, haloalcoxy inférieur et haloalkyle inférieur ;

R_N est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ; et

V et W sont indépendamment l'oxygène ou le soufre.