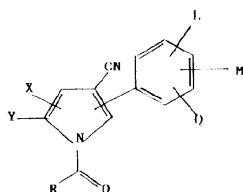


**Descriere:**

Invenția se referă la compuși noi, derivați ai arilpirolului cu activitate insecticidă și la procedee de distrugere a dăunătorilor. Sunt cunoscuți derivați ai arilpirolului, care manifestă proprietăți insecticide și care au formula generală:



(I)

în care X reprezintă Cl, Br;

Y reprezintă Cl, Br sau trifluormetil; L reprezintă hidrogen sau halogen; M și Q fiecare independent reprezintă hidrogen sau halogen;

R reprezintă C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchil; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alchenil; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalchil; fenil substituit opțional prin 1-2 atomi de halogen, cu o grupă C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchilică, trifluormetil, nitro; grupa fenoxi sau furil [1].

Utilizarea acestor compuși în calitate de insecticide este uneori complectă de solubilitatea redusă a lor în diferiți solvenți organici, producând dificultăți la pregătirea formelor preparative pentru utilizare.

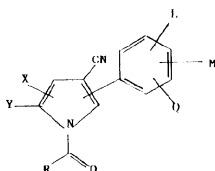
Pentru a mări solubilitatea arilpirolilor menționați se utilizează N-derivatizarea inelului pirolic, prin reacția de alchilare cu diferiți agenți de alchilare în prezența unei baze [2].

Soluția tehnică propusă poate servi ca analog proxim al prezentei invenții. Un dezavantaj al acestei soluții constă într-un spectru nu prea larg de activitate insecticidă.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea N-derivaților de arilpirol, cu un spectru larg de activitate insecticidă, totalmente solubili în solvenții organici.

Invenția prezintă înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că pentru N-derivatizare se utilizează N-acilarea în tetrahidrofuran anhidru, în prezența unei hidruri de metal alcalin în calitate de bază.

Utilizând diferiți agenți de acilare s-au obținut derivați N-acilați ai arilpirolului cu formula generală:



(II)

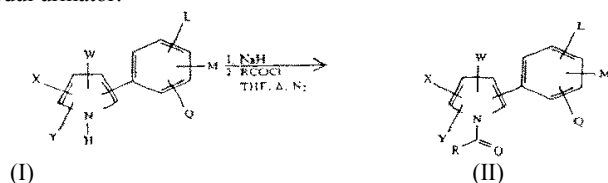
în care substituenții L, M, Q, X și Y au semnificațiile definite mai sus pentru formula (I), iar R reprezintă C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchil; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alchenil; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalchil; fenil substituit opțional prin 1-2 atomi de halogen, cu o grupă C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchilică, trifluormetil, nitro; grupa fenoxi sau furil.

Rezultatul tehnic obținut constă în ameliorarea solubilității în solvenții organici și extinderea spectrului de activitate insecticidă a compuşilor obținuți.

Acilarea arilpirolului cu formula (I) poate fi realizată prin reacția dintre arilpirolul indicat și hidrura unui metal alcalin, cu agentul de acilare RCOCl, unde R corespunde sensurilor descrise mai sus.

Pe parcursul desfășurării reacției hidrura metalului alcalin sau terț-butilatul metalului alcalin, de regulă, se dispersează într-un solvent organic anhidru, cum este tetrahidrofuranul, dimetoxietanul, dimetilformamida, dimetilsulfoxidul sau analogic ai acestora și amestecul format astfel se încălzește ulterior până la temperatura de reflux. Apoi amestecul reactant se răcește până la 20°C...30°C, și în el se adaugă agentul de acilare RCOCl, unde R are același sens descris anterior.

După aceasta amestecul format astfel se încălzește până la temperatura de deflegmație, atingând momentul formării arilpirolului N-acilat. De preferință este ca reacția să se efectueze în atmosferă de gaz inert, de ex. azot sau argon. Reacțiile pot fi ilustrate în modul următor:



(I)

(II)

Arilpirolii N-acilați din formula (I), conform invenției sunt utili pentru distrugerea dăunătorilor de plante diferite (inclusiv culturi agricole de câmp, culturi furajere, bumbac, cucurbitacee, granulee, culturi decorative, crustacee, tufari (arborot) și alte culturi similare).

Unde din acești dăunători sunt insectele ce se hrănesc cu frunze, ramuri, fructe, flori și suc de plante. Aceste insecte și acarieni, de regulă fac parte din ordinele: *Coleptera*, *Diptera*, *Tizanoptera*, *Gomoptera*, *Gimenoptera*, *Lepidoptera* și *Ortoptera*.

Pentru distrugerea dăunătorilor indicați mai sus și/sau asigurarea protecției antiatac a plantelor, a fost descoperit că arilpirolii N-acilați din prezenta invenție pot fi obținuți sub formă de preparat apos sau lichid și aplicați pentru tratarea sau irigarea, plantelor și/sau a solului sub formă de spray apos sau lichid, care conține de la 10 până la 10000 ppm și preferabil de la 50 ppm până la 4000 ppm de arilpirol N-acilat cu formula (I).

Aceste compoziții lichide, de regulă se aplică în cantități suficiente pentru asigurarea de la 0.1 kg/ha până la 4.0 kg/ha de ingredient activ pe locul tratat.

De asemenea, ei pot fi pregătiți și sub formă de preparate solide cum sunt granulele compact presate, prafurile, prafurile concentrate și preparatele sub formă de momeală aruncată în sol sau aplicate pe frunzele plantelor în cazurile utilizării pulberilor sau pulberilor concentrate.

Compozițiile apoase sau lichide utile pentru aplicarea în practică a invenției prezente pot fi inițial obținute sub formă de concentrat solid sau lichid dispers în apă sau alt solvent nu prea costitor, de regulă la locul de aplicare pentru a fi folosit pe cale de irigare sau pulverizare.

Concentratele folosite pentru pregătirea sprayului sau a preparatelor pentru irigare pot avea formă de praf umectabil, concentrat emulsionat, preparat granulat apos curgător sau dispers în apă.

Forma tipică a concentratului de suspensie poate fi preparată prin măcinare comună a cca 5-25 % mas. de arilpirol N-acilat cu formula (II), cca 3-20 % mas. de agent anionic tensio activ așa ca acidul dodecilbenzolsulfonic, aproximativ 1-5 % mas. de substanță neionică tensio activă, așa cum este copolimerul bloc al etilen oxidului, conținând cca 8-11 moli ai etoxilării, aproximativ 1-5 % mas. de condensat alchilfenolului și oxidului polietilenei cu 9-10 moli de etoxilare și cât este necesar până la 100 %, cu solvent aromatic petrolifer.

Grupul preferențial al copolimerilor bloc oxietilenici/oxipropilenici pentru utilizare în compozițiile, conform invenției, reprezintă butil- $\omega$ -hidroxipoli (oxipropilenă)-polimer bloc cu poli(oxietilenă), cuo masa moleculară medie în intervalul de 2400-3500, totodată copolimeri bloc  $\alpha$ -butil- $\omega$ -hidroxii-oxietilenic-acidopropilenice, cu HLB 12 și viscozitatea la 25°C de 2000 spz: (Toksimum 8320, Stepan Kemikal Ko) sunt reprezentanți de preferință din clasa prezentă de emulgatori.

Produsele de condensare preferate ale alchilfenolului și ale polietilenoxidului pentru includerea în compozițiile invenției reprezintă nonilfenoletoxilați, reprezentantul preferabil al clasei date de emulgatori fiind nonilfenoletoxilatul (9-10 moli ai etilenoxidului) FLO MO® 9N, (DeCoto, Inc Seller Kemikal Div.)

La solventii aromatici petroliferi preferați utili la pregătirea concentratelor de suspensii, ce conțin arilpiroli N-acilați cu formula (I), se referă:

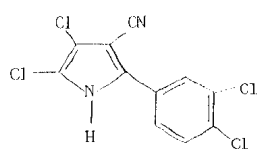
1. Amestecul de hidrocarburi aromatice (C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromatică, cu intervalul de distilare 183-210°C) (Aromatic®) 150, Exon).
2. Amestecul de hidrocarburi aromatice (C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> aromatică, cu intervalul de distilare 155-173°C) (Aromatic®) 100, Exon).
3. Amestecul de hidrocarburi aromatice (C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> aromatică, cu intervalul de distilare 226-279°C) (Aromatic®) 200).
4. Amestecul de hidrocarburi aromatice (C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> aromatică, punctul de fierbere 148.9°C (TENNEKO® T500/100) amestecul de hidrocarburi aromatice (TENNERO® T400), amestec de hidrocarburi, cu intervalul de distilare 177-277°C) (HAN®) Exon).
5. Amestecul de hidrocarburi aromatice (cu intervalul de distilare 210-288°C) (HAHASOL®) AN-3N, Amoko).
6. Amestecul de hidrocarburi aromatice (cu intervalul de distilare 179-210°C) (Chell TICLO SOL® 63).

Formele fluide pot fi preparate prin amestecare a cca 5-50% și preferabil cca 10-25 % mas. arilpirolului N-acilat cu formula (I) cu aproximativ 2-3 % mas. de condensat naftalinsulfonic, aproximativ 0.1-0.5% mas. nonilfenoxipolietoxietanol neionic, aproximativ 0.1-0.5 % rășină xantonată, aproximativ 0.1-0.5 % argilă umflată, așa ca bentonitul, aproximativ 5-10 % mas. propilenglicol, aproximativ 0.1-0.5 % mas. de antispumant silicios, circa 0.1-0.3 după masa de soluție dispropilenglicolică apoasă a 1,2 benzotiazolin-3-onă (conservant) și apă restul până la 100 %.

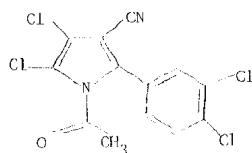
Praful umectabil poate fi pregătit prin mărunțire comună a aproximativ 5-25 % mas. de arilpirol N-acilat cu formula (I), aproximativ 3-15 % mas. de agent anionic tensioactiv, astfel ca acidul dodecilbenzolsulfonic, cca 3-10 % copolimer bloc oxietilenic neionic, cca 1-3% mas. Nonilfenoletoxilat, cu 8-10 moli de etoxilare și cca 47-88% mas. de solvent dur inert, cum este monteolonit, attapulgitul, pământul de diatomec, talcul sau analogii lor.

Ca suplimente la concentratele de suspensie pot fi pregătite și utilizate pentru protecția anti atac a plantelor preparatele apoase fluide și prafurile umectabile, descrise mai sus, alte forme preparative finite, astfel ca granulele hidrodispersabile, concentratele emulsionate și formele preparative granulate presate.

În optica utilității și datorită diferitor piroli acilați insecticizi descriși aici poate fi obținută o serie de avantaje. În unele cazuri N-derivatizarea duce la îmbunătățirea solubilității produsului în solvenți organici, asigurând astfel simplitatea pregătirii formelor preparative ale produsului pentru utilizare. În cazurile când pirolul inițial aproape sau deloc nu manifestă acțiune fitotoxică față de culturile agricole aproape nu este necesar de a atrage atenția asupra stabilității hidrolitice a derivatului obținut, dacă stabilitatea permite pregătirea formei preparative în mediu anhidru, iar stabilitatea la amestecul în vas se menține timp suficient de îndelungat pentru a asigura posibilitatea utilizării. Așa caz, de exemplu, are loc în compusul A. În cazul dat compusul nu are o influență negativă asupra plantelor. Însă ca rezultat al caracteristicilor negative ale solubilității A, cum este menționat mai jos, pregătirea formei preparative este mai dificilă. Când însă, A se acilează, formând B, solubilitatea în solvenți organici se ameliorează, asigurând astfel posibilități mai mari în alegerea purtătorului mai convenabil pentru aplicarea produsului. Așa forme preparative pot să se disperseze în apă, cum are loc în practica obișnuită, și să se aplice cu succes, deși pirolul acilat B într-o mare măsură se retransformă în A inițial dacă el rămâne timp de câteva zile într-un amestec omogen cu apă și amestecat cu un solvent, așa cum este acetona.



A

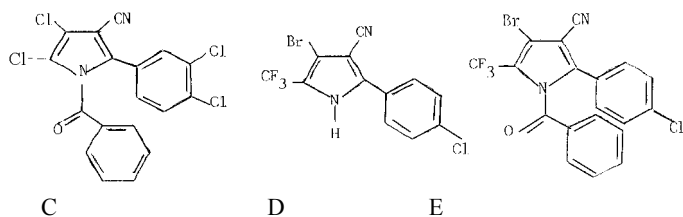


B

Dacă pirolul, asemeni A, se benzoilează formând produsul C, caracteristicile solubilității, de asemenea, se ameliorează. Dar totuși, A și C au o activitate insecticidă relativă față de stadiul larvar al speciilor buha de sud și buha tutunului, C fiind la fel de eficient contra căpușei cu două pete a păianjenului la concentrația de 100 ppm, iar compusul A fiind inactiv chiar și la 300 ppm. De asemenea, a fost descoperit că pirolul benzoilați astfel ca C dispune de o stabilitate hidrolitică cu mult mai mare decât compușii produși din acizii carbonici alifatici. Acest moment de divergență aproape că nu are importanță, când pirolul inițial nu dispune de calități fitotoxice, și o cantitate mai mică de compus inițial, format în rezultatul hidrolizei, nu manifestă acțiune negativă asupra plantelor. Însă într-o serie de cazuri am găsit piroli, care au o acțiune insecticidă foarte amplă dar sunt dăunătoare plantele lor pentru care au fost prezentate. Drept exemplu este compusul D, un insecticid foarte eficient cu un spectru larg de acțiune, care nu poate fi

aplicat datorită acțiunii negative asupra plantelor. Deoarece chiar și o concentrație neînsemnată a pirolului dat în formă preparativă este inadmisibilă, derivatul trebuie să manifeste calități nefitotoxice și să dispună de o stabilitate hidrolitică. În cazul dat produsul benzoilat E oferă un produs nepericulos pentru plante.

Pericolul formațiunii hidrolitice în locul compusului fitotoxic inițial este mic, deoarece cum a fost descoperit, E are o perioadă de dezintegrare într-un amestec omogen hidroacetoneitril măsurată în ani. În cazul dat se adaugă o altă caracteristică favorabilă cum este toxicitatea scăzută față de mamifere, care pentru compusul inițial D alcătuieste 31 mg/kg comparativ cu 54 mg/kg pentru compusul E, ce oferă doza necesară pentru a distruge 50% de șoareci prin infectare bucală.



Aceste și alte avantaje ale invenției prezente pot fi mai evidente pe baza exemplurilor, prezentate mai jos. Aceste exemple sunt prezentate drept ilustrare, însă nu limitează volumul invenției.

### EXEMPLUL 1

#### Obținerea 1-benzoil-4-brom-2-(p-clorfenil)-5-trifluormetil-pirol-3-carbonitrilului

Într-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 250 ml, dotată cu un agitator magnetic și condensator cu adaptor pentru azot se adaugă 0.60 g hidrură de sodiu (60 %). Hidrura de sodiu se spală cu cca 50 ml hexan, hexanul se decantează și se substituie cu 75 ml tetrahidrofuran (THF). După adăugarea THF are loc eliminarea unui emite volum al bulelor de gaze, prin urmare THF nu este absolut dehidrogenat. Balonul se răcește în baia de apă-gheață adăugându-se dozat 2.04g 4-brom-2-(p-clorfenil)-5-trifluormetil-pirol-3-carbonitril cu degajarea hidrogenului. Amestecul reactant se refluxează timp de 20 min. se răcește până la temperatura camerei, apoi se adaugă 2,3 ml benzoilclorură și amestecul reactant se refluxează timp de o noapte. Amestecul reactant se răcește și se toarnă în cca 100 ml apă rece și se extrage cu cca 100 ml ester. Extrasul eteric se spală cu 100 ml apă, 10 ml bicarbonat de sodiu saturat, se usucă pe  $K_2CO_3$ , se filtrează și se concentrează în vaporizator rotativ la o presiune scăzută. Surplusul de clorură de benzoil se înlătură prin distilare utilizând aparatul Kugeliror, la 100°C și -5 mm Hg. Apoi reziduul se refluxează în 100 ml hexan și se filtrează în stare caldă pentru înlăturarea părții celei mai mari de 4-brom-2-(n-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, ce nu a intrat în reacție. Produsul reactant apoi se supune cromatografierii «flash» în coloană cu silicagel cu parametri de cca "1x12", eluat cu 10 % etilacetat și 90 % hexan. Apoi se colectează 100 ml din fracție, fracțiile 3 și 4 se combină și se concentrează în vaporizator rotativ la o presiune scăzută. Apoi se adaugă 50 ml hexan, amestecul se refluxează în scopul transferului produsului în soluția, soluție se lasă pentru cristalizare lentă peste noapte. După filtrare se separă 1.58 g cristale de 1-benzoil-4-brom-2-(n-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril. Punctul de topire - 105-107°C.

### EXEMPLUL 2

#### Obținerea 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-pivaloil-5-(trifluormetil)-pirol-3-carbonitrilului

Într-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 250 ml, dotat cu un agitator magnetic și condensator cu receptor pentru azot se adaugă 1.20 g hidrat de sodiu (60 %). Hidrura de sodiu se spală în cca 50 ml hexan, hexanul se decantează și se substituie cu 75 ml tetrahidrofuran (THF). După adăugarea THF are loc o oarecare eliminarea unei anumit volum de bule de gaz, prin urmare THF nu este absolut dehidrogenat. Balonul se răcește în baia de apă-gheață adăugându-se dozat 4.08g 4-brom-2-(n-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril cu degajarea hidrogenului. Amestecul reactant se refluxează timp de 20 min. se răcește până la temperatura camerei, apoi se adaugă 5.0 ml clorura de pivaloil și amestecul reactant se refluxează peste noapte. Desfășurarea reacției se controlează cu HPLC analizând alicvota substanței. HPLC indică că reacția a decurs în proporție de 20 %. Apoi se adaugă 2 ml hexametilfosforamidă (HMFA) în scopul accelerării reacției și amestecul reactant se refluxează repetat în decursul unei nopți. Amestecul reactant se răcește, se toarnă în cca 100 ml apă rece și se extrage cu cca 100 ml eter și 100 ml hexan. Stratul organic se spală de 3 ori cu 100 ml apă, apoi cu 100 ml soluție saturată clorură de sodiu, se usucă pe carbonat de calciu, se filtrează și se concentrează în vaporizator rotativ la o presiune scăzută. Apoi la cantitatea restantă se adaugă 100 ml hexan. Amestecul se refluxează, se răcește, apoi se filtrează, obținându-se 3.54 g de pulbere roșcat-cafenie. Pulberele se cristalizează de două ori din 50 ml metilciclohexan, obținându-se 2.75g 4-brom-2-(4-clorfenil)-1-pivaloil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril sub formă de ace roșcat-cafenii. Temperatura de topire - 177-183°C.

Urmând procedura descrisă mai sus, însă substituind 4-brom-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitrilul cu arilpiroli corespunzători și clorura de pivaloil și cu acilhalogenura RCOCl corespunzătoare s-au obținut compușii următori:

- 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-metacriloil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 132.5-134°C;
- 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-o-toluoil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 131.5-134.5°C;
- 4-brom-1-(m-clorbenzoil)-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 88-90°C;
- 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(2-furoil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 152-156°C;
- 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-p-toluoil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 113-116.5°C;
- 4-brom-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)-1- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-toluoil(pirol-3-carbonitril, p.t. 110-118°C;
- 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(p-nitrobenzoil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 128-132°C;
- fenil 3-brom-5-(p-clorfenil)-4-ciano-2-(trifluormetil)pirol-1-carboxilat, p.t. 116-120°C;
- 4-brom-1-(p-clorbenzoil)-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 115-117°C;
- 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(ciclohexilcarbonil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 141-142°C;
- 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-pivaloil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 177-183°C;
- 1-acetil-4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril, p.t. 150°C;
- fenil 2,3-dibrom-4-ciano-5-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-1-carboxilat, p.t. 148-149°C;

4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(1-naftoil-5-)trifluormetil(pirol-3-carbonitril, p.t. 101-108°C;  
 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(m-fluorbenzoi)-5-(trifluormetil)-pirol-3-carbonitril, p.t. 111-118°C;  
 4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(3,4-diclorbenzoi)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 135-144°C;  
 1-benzoi-4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril, p.t. 141-144°C;  
 4-brom-1-(p-tret-butylbenzoi)-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 113-115°C; sau  
 1-benzoi-4-brom-2-(p-bromfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 112-117°C.

### EXEMPLUL 3

#### Evaluarea insecticidă și acaricidă a arilpirolilor N-acilați

În experiențele date evaluarea se efectuează prin utilizarea materialului tehnic, dizolvat într-un amestec de acetonă-apă 50/50. Concentrațiile indicate aici sunt aplicate după ingredientul activ. Toate probele se efectuează în laborator, unde se menține temperatura de cca 27°C. Este aplicat următorul sistem de apreciere:

0 = lipsa efectului	5 = 56-65% exterminare
1 = 10-25% exterminare	6 = 66-75% exterminare
2 = 26-35% exterminare	7 = 76-85% exterminare
3 = 36-45% exterminare	8 = 86-95% exterminare
4 = 46-55% exterminare	9 = 100% exterminare

Când unul și același compus se testează în două sau mai multe experiențe, sunt comunicate rezultatele medii ale experiențelor. Speciile de insecte folosite la această evaluare paralel cu procedurile concrete ale experiențelor sunt indicate mai jos.

***Heliothis virescens***, faza a treia de maturizare, buha tutunului.

Cotilidoanele bumbacului se cufundă în soluția experimentală, apoi se usucă în dulapul de ventilare. După uscare fiecare din ele se taie în sferturi și zece bucăți individual se plasează în cești medicinale din masă plastică cu volumul de 30 ml, care conțin câte un tampon pentru dinți cu lungimea de 5-7 mm. În fiecare cutie se introduce câte o omidă în stadiul trei de maturizare și cutia se acoperă cu un capac de carton. După 3 zile se calculează indicele mortalității și se apreciază diminuarea daunei.

***Spodoptera eridania***, faza a treia de maturizare, buha de sud.

O frunză de fasole de Lima, de o lungime de 7-8 cm, se cufundă în soluția experimentală și se amestecă timp de 3 s se plasează în dulapul de ventilație pentru uscare. Apoi frunza se introduce într-o cutie Petri cu dimensiunile 100x10 mm, care conține pe fund o hârtie de filtru umedă și 10 omizi în faza a treia de maturizare. Cutia se păstrează timp de 5 zile, apoi se determină mortalitatea, micșorarea hrăni și abateri de la năpârlirea normală.

***Spodoptera eridania***, rămășița de 7 zile.

Plantele tratate în modul descris mai sus se păstrează în seră timp de 7 zile fiind iluminate cu lămpi de o intensitate înaltă. Aceste lămpi majorează de două ori efectul unei zile cu soare în New Jersey din luna iunie și se menține în decursul zilei timp de 14 ore. Peste 7 zile, se colectează mostrele de frunze și se efectuează aprecierea în modul descris mai sus.

***Diabrotica undecimpunctata howardi***, faza a treia de maturizare, puricele de sud cu antenele lungi.

Un cm<sup>3</sup> de talc fin dispersat se plasează într-un borcan cu volumul de 30 ml, dotat cu capac ce se înșurubează și cu un orificiu larg. 1 ml soluție corespunzătoare de acetonă se picură cu pipeta peste talc, pentru a obține doza de 1.25 și 0.25 mg ingredient activ la borcan. Borcanele se lasă sub acțiunea unui flux ușor de aer până se va evapora toată acetona. Talcul uscat se afânează, se adaugă 1 cm<sup>3</sup> semințe de mei în calitate de hrană pentru insecte și în fiecare borcan se adaugă câte 25 ml de sol umed. Borcanul se închide cu capacul și se agită minuțios cu un agitator turbionar. Apoi în fiecare borcan se introduc câte 10 purici în faza a treia de maturizare și borcanele se lasă puțin întredeschise, astfel ca să fie asigurat schimbul de aer pentru larve. Experiența cu tratarea se prelungește timp de 6 zile, apoi se fac calcule în scopul determinării mortalității. Numărul de larve ce lipsesc se consideră moarte, deoarece ele rapid se descompun și este imposibil de a le descoperi. Concentrațiile utilizate în experiența dată corespund aproximativ cu 50 și 10 kg/ha, respectiv.

***Empasca abreipta***, indivizii maturi, cicada de vest a cartofului.

O frunză de fasolă de Lima de o lungime cca de 5 cm se cufundă în soluția experimentală timp de 3 secunde malaxând-o, apoi se lasă la uscare în dulapul de ventilație. Frunza se plasează într-o cutie Petri cu dimensiunile 100x10 cm, ce conține o hârtie de filtru umedă pe fund. În fiecare cutie se adaugă cca 10 cicade mature, și experiența continuă 3 zile, apoi se fac calculele mortalității.

***Blattella germanica***, restul experienței, masculi maturi ai gândacului roșcat de bucătărie.

Un ml de soluție de acetonă cu 100 ppm de material experimental se introduce lent cu pipeta pe fundul ceștii Petri cu dimensiunile 150x15 mm, pentru a asigura acoperirea uniformă a fundului. După ce precipitatul se va usca, în fiecare cutie se introduc 10 masculi maturi ai gândacului roșcat de bucătărie și se acoperă cu capacul. Calculele mortalității se efectuează peste 3 zile.

În aceste aprecieri

- x reprezintă că experiența nu a fost terminată,
- reprezintă că experiența nu are posibilitate de a se petrece,
- spațiul indică că experiența nu a fost efectuată, și
- \* reprezintă că datele încă nu sunt prezentate.

Datele obținute sunt indicate mai jos în tabelul 1.

Compușii testați în aceste experiențe:

Nr. Compusului	Denumirea compusului
1.	1-benzoil-4-brom-2-(n-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 105-107°C
2.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-metacriloil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 132.5-134°C;
3.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-o-toluoil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 131.5-134.5°C;
4.	4-brom-1-(m-clorbenzoil)-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 88-90°C;
5.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(2-fuioil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 152-156°C;
6.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-p-toluoil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 113-116.5°C;
7.	4-brom-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)-1-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-toluoil)pirol-3-carbonitril, p.t. 110-118°C;
8.	4-brom-2-(p-clorfenil)1-(p-nitrobenzoil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 123-132°C;
9.	fenil-3-brom-5-(p-clorfenil)-4-ciano-2-(trifluormetil)pirol-1-carboxilat, p.t. 116-120°C;
10.	4-brom-1-(p-clorbenzoil)-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 115-117°C;
11.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(ciclohexilcarbonil)-5(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 141-142°C;
12.	1-benzoil-4-brom-2-clor-5-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril, p.t. 179-181°C;
13.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-pivaloil-5(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 177-183°C;
14.	1-acetil-4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril, p.t. 150°C T desc.;
15.	fenil 2,3-dibrom-4-ciano-5-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-3-carboxilat, p.t. 148-149°C;
16.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(1-niftoil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 101-108°C;
17.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(m-fluorbenzoil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 111-118°C;
18.	4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(3,4-diclorbenzoil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 135-144°C;
19.	4-brom-1-(p-tert-butilbenzoil)-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 113-115°C; sau
20.	1-benzoil-4-brom-2-(p-bromfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril, p.t. 112-117°C.

Nr. compusului	Molia frunzelor faza a treia	Buhă ziua 3	ziua 5	Purice de pământ cu antene lungi	Cicadă	Gândac, test rezidual
	1	1 R	1 R			1
	1	01 E	01 E		1	01
	001	001 S	001 S	51	01	001
	000	000 i	000 i	001	001	000
1	998	9999	9999	954	996	997
2	999	9999	9999	95-	990	999
3	001	9999	9999	998	990	993
4	996	9999	9999	970	990	966
5	997	9999	9999	960	990	998
6	995	9999	9999	980	990	996
7.	999	9999	9999	950	980	990
8.	998	9999	9999	940	999	970
9.	995	9999	9999	985	90	870
10.	95	9999	9999	995	00	20
11.	999	9999	9999	970	995	99
12.						
13.	2	9 9x	9 9x	92	40	30
14.	990	9999	9999	0	0	90
15.	990	9979	9989	97	0	5
16.						
17.						
18.	999	9999	999*	99*	990	950
19.	992	9999	999*	99*	994	940

Pentru aprecierea și compararea activității compușilor de pirol complet substituiți din invenția prezentă cu compușii de pirol cunoscuți parțial substituiți complet a fost realizat următorul experiment.

#### EXPERIMENTUL A

##### Evaluarea insecticidă

Se prepară soluțiile cu ajutorul dizolvării compusului cercetat în amestec 50:50 de acetonă-apă. Concentrațiile menționate sunt obținute pe calea diluării soluției cercetate cu amestec 50:50 de acetonă-apă.

*Spodoptera cridania*, larvele fiind în faza a trei de maturizare, buha de sud.

Frunza de fasole de Lima Siera cu lungimea de 7-8 cm este cufundată în soluția cercetată amestecând-o timp de 3 și este plasată într-un dulap de ventilație pentru uscarea. Apoi frunza este plasată în cutia Petri 100x10 mm, ce conține pe fund hârtie de filtru umedă și 10 omizi în stadiul a trei de dezvoltare. Cutia este menținută în cursul a 5 zile înainte de cercetări și este determinată mortalitatea, hrana scăzută sau ceva abateri de la năpărlirea normală.

Sistemul de apreciere - mortalitatea, %

0 efect nu există	5. 56-65%
1. 10-25%	6. 66-75%
2. 26-35%	7. 76-85%
3. 36-45%	8. 86-99%
4. 46-55%	9. 100%

Tabelul 2

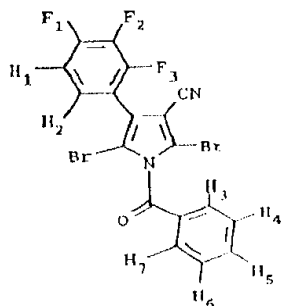
**Evaluarea insecticidă a compușilor 1-acil-4-arilpirolici**

Compusul cercetat	Buha de sud		
	1000ppm*	300ppm	100ppm
1-acetil-4-(2,3,4-trifluorfenil)pirol-3-carbonitril	3	1	0
1-benzoil-4-(2,3,4-trifluorfenil)pirol-3-carbonitril	0	0	0
1-benzoil-2,5-dibrom-4-(2,3,4-trifluorfenil)pirol-3-carbonitril	9	9	9

\* părți / milion

Anexă la tabelul 2

1-benzoil-2,5-dibrom-4-(2,3,4-trifluorfenil)pirol-3-carbonitril



<sup>1</sup>H- RMN

δ 7.06-7.24: H<sub>1</sub> u H<sub>2</sub>

δ 7.55-7.84: H<sub>3</sub> - H<sub>7</sub>

19 F-RMN

δ -130: F<sub>1</sub> u F<sub>2</sub>

δ -158: F<sub>3</sub>

spectrul IR

2234 CM<sup>-1</sup>: CN

1733 CM<sup>-1</sup> C=O

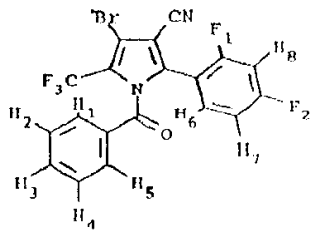
Tabelul 3

**Evaluarea compușilor 1-acil-2-arilpirolici**

Compusul cercetat	Buha de sud 10 ppm
1-benzoil-2-(2,4-difluorfenil)-5-(trifluorometil)pirol-3-carbonitril	0
1-benzoil-4-brom-2-(2,4-difluorfenil)-5-(trifluorometil)pirol-3-carbonitril (invenție)	9
1-benzoil-4-brom-2-(p-clorfenil)-5-(trifluorometil)pirol-3-carbonitril (invenție)	9

Anexă la tabelul 3

1- benzol - 4 - brom-2-(2,4-difluorfenil)-5-(trifluormetil) pirol-3-carbonitril



$^1\text{H}$

$\delta$  7. 1-8. 1: hidrogeni aromatici :  $\text{H}_1$  -  $\text{H}_8$

$\delta$  2. 49: dimetilsulfoxid

$\delta$  3. 33:  $\text{H}_2\text{O}$

$^{19}\text{F}$  - RMN

$\delta$  - 54.2:  $\text{F}_1$  u  $\text{F}_2$

spectrul IR

2240  $\text{CM}^{-1}$ : CN

1740  $\text{CM}^{-1}$ : C=O

Compușii invenției sunt compuși 1-acilpirolici, care sunt complet substituiți în inelul de pirol. Compușii, descriși în nivelul cunoscut al tehnicii, sunt complet substituiți în inelul de pirol. Din datele aduse mai sus este clar că compușii invenției posedă neașteptat o activitate insecticidă înaltă în comparație cu compușii cunoscuți.