

Prezenta invenție se referă la unii derivați noi ai arilpirolului cu activitate insecticidă, acaricidă, nematocidă înaltă, utilizați pentru combaterea insectelor, căpușelor și nematozilor dăunători și pentru protecția culturilor agricole în perioada cultivării și strângerii roadei de ravagiile dăunătorilor agricoli menționați. Invenție se referă de asemenea la procedeele de obținere a derivaților arilpirolului.

Sunt cunoscuți numeroși derivați ai pirolului care posedă o activitate biologică și multiple procedee de sinteză a lor. De exemplu, sunt cunoscuți derivații 3-cian-4-pirolului care au o activitate fungicidă [1, 2, 3].

Acești derivați se obțin prin diferite procedee. De exemplu, un procedeu bine cunoscut include interacțiunea tosil-metil-izocianatului cu nitrilul acidului cinamic în prezența unei baze tari [1]. Un alt procedeu prevede interacțiunea 3-trifluormetil-4-fenil-pirolului cu amoniac sub presiune la temperaturi ridicate [2].

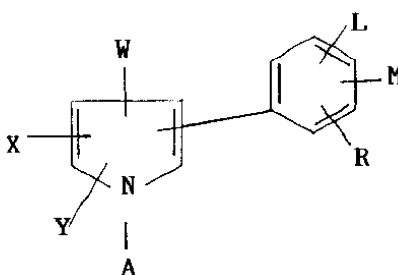
Mai sunt cunoscuți derivați substituiți ai pirolului care se obțin în prezența unei baze, pornind de la fenilacilamine și derivați de acrilonitril substituit [3].

Însă procedeele menționate de obținere a acestor derivați au un randament sumar relativ redus. În procedee se utilizează compuși inițial potențial explozivi la temperaturi ridicate sau care au o acțiune nocivă asupra organismului uman - irită pielea și ochii.

Produsele finale au o activitate biologică limitată.

Problema pe care o soluționează prezenta invenție constă în extinderea numărului de derivați ai pirolului, care au o activitate biologică vastă.

Prezenta invenție înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că se propun derivați noi ai arilpirolului cu formula I:



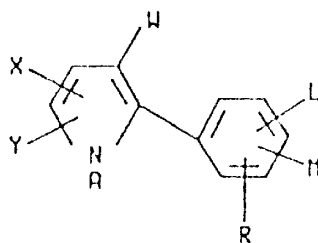
(I)

în care X reprezintă F, Cl, Br, I sau CF<sub>3</sub>; Y reprezintă F, Cl, Br, I, CF<sub>3</sub> sau CN; W reprezintă CN sau NO<sub>2</sub> și A reprezintă H; (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alchil, opțional substituit cu 1 ... 3 atomi de halogen, un hidroxil, o grupă (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alcoxi sau o grupă (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alchiltio, un fenil, opțional substituit cu (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil sau (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alcoxi sau cu 1...3 atomi de halogen; o grupă fenoxi opțional substituită cu 1...3 atomi de halogen sau cu o grupă benziloxi opțional substituită cu un halogen; (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) carbalcoximetil; C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub> alchenil, opțional substituit cu 1...3 atomi de halogen; ciano; (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) alchinil, opțional substituit cu un atom de halogen; di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alchil aminocarbonil; sau (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>) cicloalchil-aminocarbonil; L reprezintă H, F, Cl sau Br; și M și R, fiecare independent, reprezintă H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alcoxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchiltio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchilsulfonil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchilsulfonil, ciano, F, Cl, Br, I, nitro, CF<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>CF<sub>2</sub> Z, R<sub>2</sub>CO sau NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, și în cazul în care M și R se află în poziții adiacente, luați împreună cu atomii de carbon, cu care ei sunt cuplați, ei pot forma un ciclu în care MR reprezintă:

- OCH<sub>2</sub>O -, - OCF<sub>2</sub>O - sau - CH=CH -CH=CH -;

Z reprezintă S(O)<sub>n</sub> sau O; R<sub>1</sub> reprezintă H, F, CHF<sub>2</sub>, CHFCl sau CF<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> reprezintă (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alcoxi, sau NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>; R<sub>3</sub> reprezintă H sau (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil; R<sub>4</sub> reprezintă H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil sau R<sub>5</sub>CO; R<sub>5</sub> reprezintă H sau (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil; și n este un număr întreg egal cu 0, 1 sau 2.

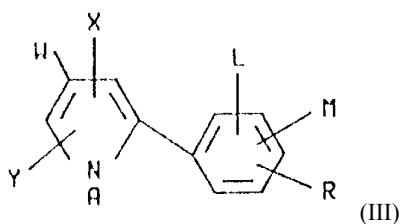
Termenul (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>) cicloaminocarbonil înseamnă o grupă formată dintr-un ciclu (C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>) legat direct cu grupa carbonil prin atomul de azot. altă grupă potrivită de derivați noi ai arilpirolului, conform prezentei invenții, sunt compușii cu formula II:



(II)

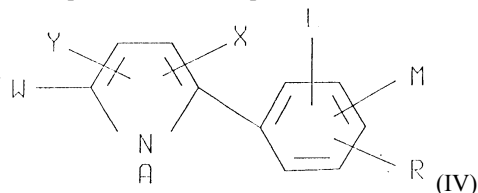
în care A, L, M, R, W, X și Y au semnificațiile definite anterior.

O altă grupă potrivită de derivați noi ai arilpirolului, conform prezentei invenții, sunt compușii cu formula III



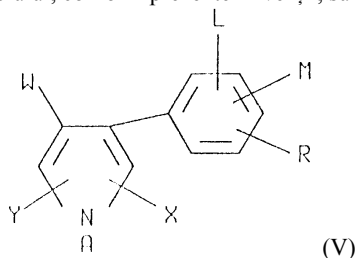
în care A, L, M, R, W, X și Y au semnificațiile definite anterior.

O altă grupă potrivită de derivați noi ai arilpirolului, conform prezentei invenții, sunt compușii cu formula IV:



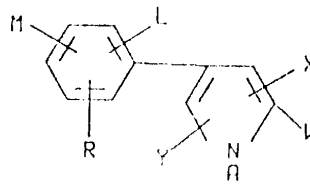
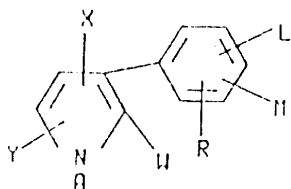
în care A, L, M, R, W, X și Y au semnificațiile definite anterior.

Încă o grupă potrivită de derivați ai arilpirolului, conform prezentei invenții, sunt compușii cu formula V:



în care A, L, M, R, W, X și Y au semnificațiile definite anterior.

Sunt cunoscuți și alți derivați potriviți ai arilpirolului, conform prezentei invenții, de exemplu, compușii cu formulele VI și VII:



în care A, L, M, R, W, X și Y au semnificațiile definite anterior.

Sunt potriviți, conform prezentei invenții, compușii cu formula I în care A reprezintă hidrogen sau (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoximetil; W reprezintă CN sau NO<sub>2</sub>; L reprezintă H sau F; X și Y fiecare reprezintă Cl, Br sau CF<sub>3</sub>; M reprezintă H, F, Cl sau Br și R reprezintă F, Cl, Br, CF<sub>3</sub> sau OCF<sub>3</sub>.

Sunt preferați, de asemenea, acei compuși cu formula II, cu o deosebită activitate insecticidă, acaricidă și/sau nematocidă, în care A reprezintă hidrogen sau (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoximetil; L reprezintă hidrogen; M reprezintă hidrogen, F, Cl sau Br; R reprezintă F, Cl, Br, CF<sub>3</sub> sau OCF<sub>3</sub>; W reprezintă CN și X și Y fiecare independent reprezintă Cl, Br sau CF<sub>3</sub>.

Un alt compus cu formula II, care manifestă o eficiență înaltă ca insecticid, acaricid și/sau nematocid, este compusul în formula căruia A reprezintă hidrogen sau (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoximetil; L reprezintă hidrogen; M reprezintă hidrogen, F, Cl sau Br; R reprezintă F, Cl, Br, CF<sub>3</sub> sau OCF<sub>3</sub>; W reprezintă NO<sub>2</sub> și X și Y fiecare independent reprezintă Cl, Br sau CF<sub>3</sub>.

Ilustrativi, în calitate de derivați ai arilpirolului cu activitate insecticidă, acaricidă și nematocidă, conform prezentei invenții, sunt următorii compuși:

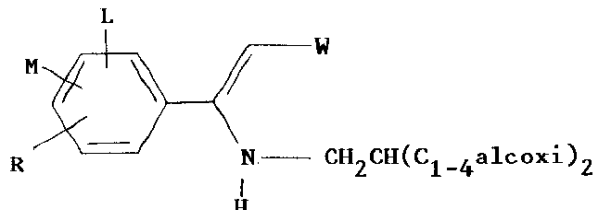
- 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)piro-3-carbonitril;
- 4,5-diclor-2-[p-(trifluorometoxi)fenil]pirol-3-carbonitril;
- 4-brom-5-clor-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril;
- 5-brom-4-clor-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril;
- 4,5-diclor-2-(o-clorfenil)pirol-3-carbonil;
- 2-(p-bromfenil)-4,5-diclorpirol-3-carbonitril;
- 4,5-diclor-2-(α,α,α-trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril;
- 4,5-dibrom-2-(α,α,α-trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril;
- 4,5-dibrom-2-(o-clorfenil)pirol-3-carbonitril;
- 4,5-dibrom-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril;
- 4,5-diclor-2-(2,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril;
- 4,5-dibrom-2-(2,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril;

2,3- dibrom-4-nitro-5-fenilpirol;  
2-(p-bromfenil)-4,5-diclor-3-nitropirol;  
2,3-diclor-4-nitro-5-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)-pirol;  
4,5-diclor-2-(m-clorfenil)pirol-3-carbonitril;  
4,5-diclor-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril;  
4,5-diclor-2-fenilpirol-3-carbonitril;  
2,3-diclor-5-(p-clorfenil)-4-nitropirol;  
2-brom-3-clor-5-(p-clorfenil)-4-nitropirol;  
2,3-brom-5-(p-clorfenil)-4-nitropirol;  
2,3-diclor-4-nitro-5-fenilpirol;  
3-brom-2-clor-4-nitro-5-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)-pirol;  
5-clor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(metoximetil)-4-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
5-brom-2-(m-fluorfenil)-3-nitro-4-(trifluormetil)pirol;  
2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
3-brom-5-(m-fluorfenil)-4-nitro-2-(trifluormetil)pirol;  
4-brom-2-(p-clorfenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluormetil) pirol-3-carbonitril;  
4-clor-2-(3,5-diclor-4-metilfenil)-3-nitro-5-trifluormetil)pirol;  
2-(2-brom-4-clorfenil)-1-(2-propenil)-4,5-bis-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
2-(2,5-difluorfenil)-3-nitro-4,5-bis-(trifluormetil)pirol;  
5-[p-(trifluormetoksi)fenil]pirol-2,4-dicarbonitril;  
5-(p-dimetilaminofenil)-4-nitropirol-2-carbonitril;  
3-brom-5-(p-clorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
4-brom-2-(p-clorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril;  
5-(p-metiltiofenil)-3-(trifluormetil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
1-alil-4-nitro-5-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)-3-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
4-clor-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril;  
2-(m-metansulfonilfenil)-4-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
2-(3-clor-4-metilfenil)-1-metil-3-nitro-4- (trifluormetil)pirol;  
2-fenilpirol-3,4-dicarbonitril;  
5-(p-etansulfonilfenil)-4-nitropirol-3-carbonitril;  
2-brom-5-fenilpirol-3,4-dicarbonitril;  
2-clor-5-(3,5-diclorfenil)-4-nitropirol-3-carbonitril;  
1-benzil-4-nitro-5-(p-clorfenil)-2-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
2-clor-5-(m-bromfenil)pirol-3-carbonitril;  
2-brom-1-(p-clorfenoksi)metil-5-(p-clorfenil)-3-nitropirol;  
2,4-dibrom-5-fenilpirol-3-carbonitril;  
5-(p-bromfenil)- 2,4-diclor-3-nitropirol;  
2-brom-5-(3-brom-4-metilfenil)-1-(n-propiloksi)metil-4-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
2-brom-5-(p-clorfenil)-3-nitro-4-(trifluormetil)pirol;  
5-[ m-(difluormetoksi)fenil]-2-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
5-(2,3-diclorfenil)-1-metoximetil-3-nitro-2-(trifluormetil)pirol;  
4-clor-5-( $\beta$ -naftil)-2-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
3-brom-2-(3,4 -diclorfenil)-4-nitro-5-(trifluormetil)pirol;  
5-(2-brom-5-etilfenil)-2,4-bis-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
1-etil-2-(p-fluorfenil)- 4-nitro-3,5-bis-(trifluormetil)pirol;  
1-[(2,6-diclorfenoksi)metil]-5-(m-clorfenil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
3-nitro-5-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-2-carbonitril;  
4-clor-5-(4-clor-2-metilfenil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
4-brom-5-(3,4-dibromfenil)-2-nitropirol-3-carbonitril;  
1-[(4-metoksi)etil]-5-(p-clorfenil)- 4-(trifluormetil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
5-(p-izopropilfenil)-2-nitro-4-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
4-clor-5-(3,4-difluormetilendioxifenil)pirol-3-carbonitril;  
3-brom-2-(3-clor-4-cianofenil)-4-nitropirol;  
1-[(3,4-diclorbenziloksi)metil]-2-(m-bromfenil)pirol-4-carbonitril;  
2-(3,5-diclor-4-metilfenil)-4-nitro-3-trifluormetilpirol;  
2-fenilpirol-3,4-dicarbonitril;  
2-(2-brom-4-clorfenil)-4-nitropirol-3-carbonitril;  
2-brom-5-fenilpirol-3,4-dicarbonitril;  
5-clor-2-(3,4-dibromfenil)-1- metil-4-nitropirol-3-carbonitril;  
2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3,4-dicarbonitril;  
2-(o-bromfenil)-4-nitro-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
3-brom-5-(3-clor-4-metoksi)pirol-2-carbonitril;  
3-brom-5-(m-bromfenil)-2-nitropirol;  
3,4-dibrom-5-(3,4-diclorfenil)pirol-2-carbonitril;  
2-(3-clor-4-cianofenil)-5-nitro-3,4 -diclorpirol;  
3-clor-1-(p-metoxibenzil)-5-(3,4-difluorfenil)- 4-(trifluor-metil) pirol- 2-carbonitril;  
3-brom-5-(3,5-dibrom-p-tolil)-2-nitro-4-( trifluor-metil)pirol;  
1-(2,3,3 -tricloralil)-5-(p-clorfenil)-3-(trifluor-metil)pirol- 2-carbonitril;

2-(p-1-iodfenil)-5-nitro-4-(trifluormetil)pirol;  
4-clor-5-(m-izopropilfenil)-3-(trifluormetil)-pirol-2-carbonitril;  
3-brom-1-metil-2-(3-fluor-4-metilfenil)-2-nitro-3-(trifluormetil)pirol;  
5-(p-bromfenil)-1-izopropil-3,4-bis-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
2-(3,4-diclor-4-metil)-5-nitro-3,4-bis-(trifluormetil)pirol;  
5-(m-difluorometoxifenil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
5-(3-brom-4-cianofenil)-2-nitropirol-3-carbonitril;  
4-clor-1-metoximetil-5-(p-bromfenil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
4-brom-5-(2,6-diclor-4-metil)-2-nitropirol-3-carbonitril;  
1-[(p-bromfenoksi)-metil]-5-(m-trifluormetil)-4-(trifluormetil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
5-( $\alpha$ -naftil)-2-nitro-4-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
4-brom-5-(3-brom-4-trifluormetilfenil)pirol-2-carbonitril;  
3-clor-2-(2,3-diclorfenil)-5-nitropirol;  
5-(m-cianofenil)-3-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
2-(3-brom-4-izopropoksi)-5-nitro-3-(trifluormetil)pirol;  
5-(p-clorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
2-(3,4-diclorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril;  
3-brom-5-(3,4-diclorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
4-brom-2-(3,4-diclorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril;  
5-(3,4-dibromfenil)-3-(trifluormetil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
2-(m-clorfenil)-5-nitro-4-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
5-brom-3-(3,5-diclor-4-difluorometoxifenil)pirol-2-carbonitril;  
2-brom-4-(2,5-dibromfenil)-5-nitropirol;  
2,3-dibrom-4-(p-clorfenil)pirol-5-carbonitril;  
2,3-diclor-4-(3,5-difluorfenil)-5-nitropirol;  
5-brom-3-(p-clorfenil)-1-hidroxi-4-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
2-clor-5-nitro-3-(trifluormetil)-4-(m-trifluormetilfenil)pirol;  
3-(3-brom-4-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
3-(3-clor-4-fluorfenil)-2-nitro-5-(trifluormetil)pirol;  
4-brom-3-(p-clorfenil)-1-metilmetil-5-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
3-(4-brom-3-cianofenil)-4-clor-2-nitro-5-(trifluormetil)pirol;  
4-(p-clorfenil)-2,3-bis-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
3-(2,3-diclorfenil)-2-nitro-4,5-bis-(trifluormetil)pirol;  
3-(3,4-diclorfenil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
4-(2-brom-4-metilfenil)-5-nitropirol-2-carbonitril;  
3-brom-4-(3,5-diclor-4-metilfenil)pirol-2,5-dicarbonitril;  
4-(m-bromfenil)-3-clor-5-nitropirol-2-carbonitril;  
3-(p-acetamidofenil)-4-(trifluormetil)pirol-2,5-dicarbonitril;  
4-(m-bromfenil)-5-nitro-3-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
4-clor-3-(3,4-diclorfenil)-1-(1-propenil)pirol-2-carbonitril;  
3-brom-4-(p-dimetilaminofenil)-5-nitropirol;  
1-(3,4-diclorbenzil)-3-(p-clorfenil)-4-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
2-nitro-3-(p-tetrafluoretokifenil)-4-(trifluormetil)pirol;  
3-(3-brom-4-izopropilfenil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
4-(p-etilsulfonilfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril;  
5-brom-1-(2-metoksi-4-(2,4,6-triclorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril);  
2-clor-4-(2,3-diclorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril;  
3-(p-fluorfenil)-5-(trifluorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
4-(p-iodfenil)-5-nitro-2-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
5-clor-4-[p-(N-metilacetamido)fenil]pirol-2-carbonitril;  
5-brom-4-(o-bromfenil)-1-propargilpirol-2-carbonitril;  
2-brom-3-(o-bromfenil)-5-nitropirol;  
4-(p-clorfenil)-3,5-diclor-1-(2,3,3-tricloralil)pirol-2-carbonitril;  
3-brom-5-clor-4-(p-clorfenil)-2-nitropirol;  
5-brom-4-[p-(2,2-diclor-1,1-difluoretoksi)fenil]-3-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
2-clor-3-(2-brom-4-etilfenil)-5-nitro-4-(trifluormetil)pirol;  
3-(3-brom-4-acetilfenil)-5-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
1-ciano-3-(3,4-dibromfenil)-5-nitro-2-(trifluormetil)pirol;  
3-brom-1-metoximetil-4-(m-trifluormetil)-5-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
3-(p-clorfenil)-4-iod-5-nitro-2-(trifluormetil)pirol;  
4-(p-bromfenil)-1-[(1-etoksi)etil]-3,5-di-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
3-(2-brom-4-metoxifenil)-5-nitro-2,4-di-(trifluormetil)pirol;  
3-(p-clordifluorometoxifenil)pirol-2,5-dicarbonitril;  
2-(p-izobutirilaminofenil)-5-nitropirol-2-carbonitril;  
3-brom-4-(3,4-dimetoxifenil)pirol-2,5-dicarbonitril;  
4-clor-3-(p-clorfenil)-1-izopropiloxycarbonilmetil-5-nitropirol-2-carbonitril;  
3-(o-bromfenil)-4-(trifluormetil)pirol-2,5-dicarbonitril;  
1-(2-cloretile)-3-(3,4-diclorfenil)-4-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;

4-(4-brom-3-trifluorometoxifenil)-3-clorpirol-2-carbonitril;  
 3-brom-4-(2,4-diclorfenil)-1-izopropil-2-nitropirol;  
 4-(3-metoxi-4-cianfenil)-3-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
 1-(3,4-diclorbenzil)-4-(2-metil-4-iodfenil)-2-nitro-3-trifluormetilpirol;  
 1-metil-4-[3,5-di(trifluormetil)fenil]pirol-2,3-dicarbonitril;  
 4-(3,4-diclorfenil)-2-nitropirol-3-carbonitril;  
 4-(m-bromfenil)-1-carbometoxifenil-5-clorpirol-2,3-dicarbonitril;  
 5-brom-4-(2,6-diclor-4-metansulfonilfenil)-2-nitropirol-3-carbonitril;  
 4-(p-clorfenil)-1-(2,2,2-trifluoretil)-5-(trifluormetil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
 4-(3,5-diclorfenil)-2-nitro-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
 2-clor-4-(3-clor-4-N-metilacetamidofenil)pirol-3-carbonitril;  
 2-brom-4-(3-brom-4-n-propilfenil)-3-nitropirol;  
 2,5-diclor-4-(3,5-diclor-4-metiltiofenil)pirol-3-carbonitril;  
 2,5-dibrom-1-(2,4-dibromfenoximetil)-3-(p-clorfenil)-4-nitropirol;  
 4-(3-brom-4-cianofenil)-2-clor-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
 2-brom-1-metil-3-nitro-4-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol;  
 4-(p-clorfenil)-1-(n-butiloximetil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
 4-(3,4-metilendioxiifenil)-3-nitro-2-(trifluormetil)pirol;  
 5-clor-4-(3-clor-4-trifluorometoxifenil)-2-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
 2-brom-3-(3,4-diclorfenil)-1-etiltiometil-4-nitro-5-(trifluormetil)pirol;  
 4-[p-(tetrafluoretoxi)fenil]-2,5-di-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
 3-(3-brom-4-acetoxifenil)-1-(3,4-diclorfenoximetil)-4-nitro-2,5-di-(trifluormetil)pirol;  
 4-(p-bromfenil)-1-[(2-metoxi)etil]pirol-2,3-dicarbonitril;  
 4-(m-izopropionamidofenil)-3-nitropirol-2-carbonitril;  
 5-brom-4-(2-clor-4-metiltio)pirol-2,3-dicarbonitril;  
 5-clor-4-(p-clorfenil)-1-hidroxietyl-3-nitropirol-2-carbonitril;  
 4-(3,5-dibrom-4-cianofenil)-5-(trifluormetil)pirol-2,3-dicarbonitril;  
 4-(4-clor-2-metilfenil)-1-izopropiltiometil-3-nitro-5-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
 5-brom-4-(3,4-diclorfenil)-1-(difluormetil)pirol-3-carbonitril;  
 2-clor-3-(m-difluorometoxifenil)-4-nitropirol;  
 1-(2,4-dibromfenoximetil)-4-(m-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril;  
 3-(3-brom-4-etoxi)-4-nitro-2-(trifluormetil)pirol;  
 3-(2,4,6-triclorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
 3-(4-brom-3-clorfenil)-1-(difluormetil)-4-nitropirol-2-carbonitril;  
 5-brom-3-(p-clorfenil)-1-(izobutiloximetil)pirol-3-carbonitril;  
 3-(4-brom-3-metilfenil)-5-clor-4-nitropirol-2-carbonitril;  
 3-(2-naftil)-5-(trifluormetil)pirol-2,4-dicarbonitril;  
 3-(3-ciano-4-metilfenil)-1-metil-4-nitro-5-(trifluormetil)pirol-2-carbonitril;  
 2,3-diclor-5-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirol;  
 2-(3,5-dibrom-4-metoxifenil)-4,5-diclorpirol-3-carbonitril;  
 2,3-diclor-4-nitro-5-(2,4,6-trifluorfenil)-4-nitropirol;  
 4,5-dibrom-2-(2,3,6-trifluorfenil)-3-carbonitril;  
 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(etoximetil)pirol-3-carbonitril;  
 4,5-dibrom-1-metil-2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril;  
 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-etilpirol-3-carbonitril;  
 2,3-diclor-4-nitro-5-[p-(trifluormetoxi)fenil]pirol;  
 4,5-diclor-2-[m-(trifluormetoxi)fenil]pirol-3-carbonitril;  
 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-metilpirol-3-carbonitril;  
 2,3-diclor-5-(p-clorfenil)-1-metil-4-nitropirol;  
 4-brom-5-clor-2-(p-clorfenil)-1-metilpirol-3-carbonitril;  
 5-clor-2-(3,4-diclorfenil)-4-fluorpirol-3-carbonitril;  
 2-brom-5-(p-clorfenil)-1-(etoximetil)-4-fluorpirol-3-carbonitril;  
 3-brom-5-(p-clorfenil)-2-fluor-4-nitropirol.

Prezenta invenție mai revendică compușii  $\alpha$ -[2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamino]- $\beta$ -cianostirenului și  $\alpha$ -[2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamino]- $\beta$ -nitrostirenului cu formula:



în care W reprezintă CN sau NO<sub>2</sub>; L reprezintă H, F, Cl sau Br; M și R fiecare independent reprezintă H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchiltio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) - alchilsulfonil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchilsulfonil, ciano, F, Cl, Br, I, nitro, CF<sub>3</sub>, R, CF<sub>2</sub>Z, R<sub>2</sub>CO sau NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> și în cazul în care M și R se află în poziții adiacente, luați împreună cu atomii de carbon, cu care sunt cuplați, ei pot forma un ciclu în care MR reprezintă:

-OCH<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-O- sau -CH=CH-CH=CH-;

Z reprezintă S(O)<sub>n</sub> sau O; R<sub>1</sub> reprezintă H, F, CHF<sub>2</sub>, CHFCl sau CF<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> reprezintă (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxi sau NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>3</sub> reprezintă H sau (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil; R<sub>4</sub> reprezintă H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchil sau R<sub>5</sub>CO; R<sub>5</sub> reprezintă H sau (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchil și n este un număr întreg egal cu 0, 1 sau 2

Grupa potrivită de compuși ai stirenilui β-(substituit) cu formula prezentată anterior, conform prezentei invenții, include acei compuși, în formula cărora W reprezintă CN; L reprezintă H, Cl sau Br; M reprezintă H, F, Cl, Br sau OCH<sub>3</sub>; R reprezintă H, F, Cl, Br, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, OCF<sub>3</sub> sau OCH<sub>3</sub>; sau în cazul în care M și R se află în poziții adiacente, fiind luați împreună cu atomii de carbon, cu care sunt cuplați, ei pot forma un ciclu în care MR reprezintă:

-CH=CH-CH=CH-

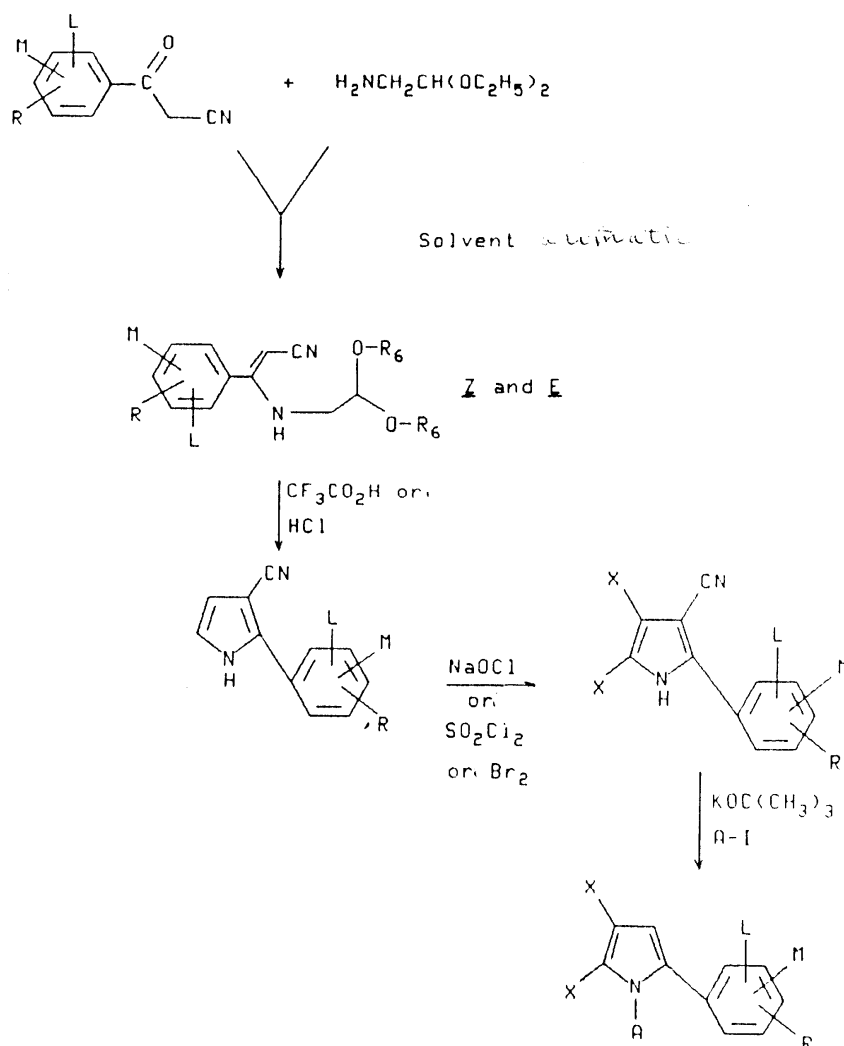
• O altă grupă preferată de compuși ai stirenilui β-(substituit), conform prezentei invenții, cu formula prezentată anterior, sunt compușii în formula cărora W reprezintă NO<sub>2</sub>, L reprezintă H, Cl sau Br; M reprezintă H, F, Cl, Br sau OCH<sub>3</sub>; R reprezintă H, F, Cl, Br, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, OCF<sub>3</sub> sau OCH<sub>3</sub> sau în cazul în care M și R se află în poziții adiacente, fiind luați împreună cu atomii de carbon, cu care sunt cuplați, ei pot forma un ciclu în care MR reprezintă:

-CH=CH-CH=CH-

În cazul în care compușii prezentei invenții se referă la β-cianostireni și la β-nitrostireni, ei se numesc, de asemenea, dialchilacetali.

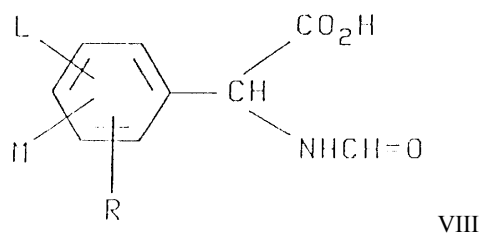
Exemplele de compuși dialchil acetali potriviți, conform prezentei invenții, includ: (E) și (Z) (1) p-clor-β-[(formilmetil)amino]cinamonitril dietilacetal; (2) β-[(formilmetil)amino]-3,4-dimetoxicinamonitril dietilacetal; (3) (Z)-metil-p-(2-ciano-1-[(formilmetil)-amino]-vinil)benzoat dietilacetal; (4) (Z)-β-[(formilmetil)-amino]-1-naftalenacrilonitril dietilacetal; (5) (Z)-β-[(formilmetil)amino]-p-metilcinamo nitril dietilacetal; (6) N-(formilmetil)-p-metil-α-(nitrometilen)benzilamin dietilacetal; (7) N-(formilmetil)-3,4-dimetoxi-α-(nitrometilen)benzilamino dietilacetal; (8) N-(formilmetil)-α-(nitrometilen)-2-naftalenmetilamino dietilacetal; (9) metil-p-α[(formilmetil)amino]-β-nitrovinil)benzoat-p-(dietilacetal); (10) N-(formilmetil)-3,4-dimetoxi-α-(nitrometilen)benzilamino dimetilacetal; (11) (E) și (Z) p-clor-β-[(formilmetil)amino]cinamonitril dimetilacetal; (12) β-[(formilmetil)amino]-3,4-dimetoxicinamonitril dimetilacetal; (13) 3,4-diclor-β-[(formilmetil)amino]-cinamonitril dietilacetal și (14) p-trifluormetil-β-[(formilmetil)amino]cinamonitril dietilacetal.

β-Cianostireniile menționate, care de asemenea se referă la cinamonitril dialchil acetali, se pot obține prin interacțiunea benzoilacetonitrilului substituit sau nesubstituit cu 2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamina în prezența unui solvent aromatic cu formarea de α-(2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)-etilamino)-β-ciano-(substituit)stiren care apoi poate fi transformat în 2-(fenil-substituit)-pirol-3-carbonitril prin interacțiunea compusului menționat β-3-ciano-(substituit)stiren cu acid trifluoracetic. Clorurarea cianofenilpirolului astfel obținut cu hipoclorit de sodiu sau cu clorură de sulfură într-un solvent inert conduce la formarea 4,5-diclor-2-(fenil-substituit)pirol-3-carbonitrilului cu activitate insecticidă, acaricidă și nematocidă. Transformarea până la pirol intermediar poate fi realizată, de asemenea, prin substituirea acidului clorhidric concentrat la o temperatură între circa 20°C și 40°C.

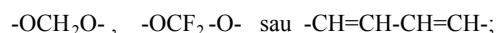


în care A reprezintă hidrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alchil opțional substituit cu o grupă (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alcoxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alchilio, cu 1...3 grupe de halogen, sau fenil opțional substituit cu una sau două grupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alchil, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi sau de halogeni; (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alchenil opțional substituit cu 1...3 grupe de halogen sau (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alchil; X reprezintă Cl sau Br; R<sub>6</sub> reprezintă (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alchil și L, R și M au semnificațiile definite anterior.

Unii derivați noi ai arilpirolului cu formula I, în care A reprezintă hidrogen; W reprezintă CN și X, Y, L, M și R au semnificațiile definite anterior, se pot obține prin interacțiunea N-formil-DL-fenilglicinei sau N-formilfenilglicinei substituite cu formula VIII:

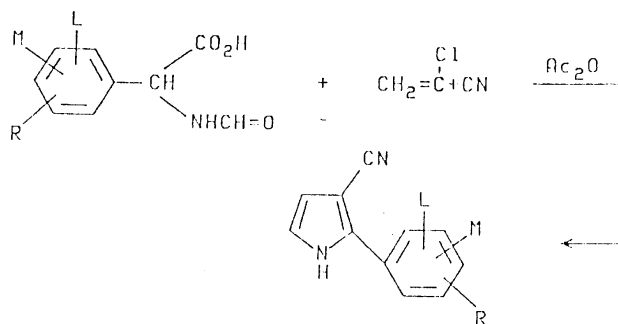


în care: L reprezintă H, F, Cl sau Br; R și M, fiecare independent, reprezintă H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchilio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchilsulfonil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchilsulfonil, ciano, F, Cl, Br, I, nitro, CF<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>CF<sub>2</sub>Z, R<sub>2</sub>CO sau N<sub>3</sub>R<sub>4</sub> și în cazul în care M și R se află în poziții adiacente, fiind luați împreună cu atomii de carbon, cu care sunt cuplați, ei pot forma un ciclu, în care MR reprezintă:

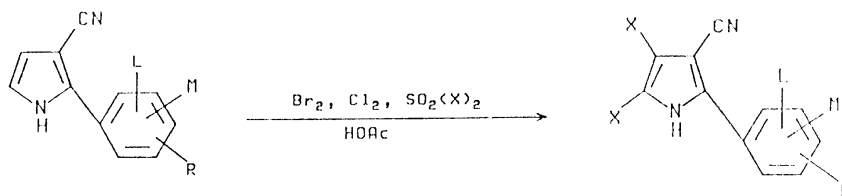


Z reprezintă S(O)<sub>n</sub> sau O; R<sub>1</sub> reprezintă H, F, CHF<sub>2</sub>, CHFCl sau CF<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> reprezintă (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchil, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxi sau NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>; R<sub>3</sub> reprezintă H sau (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alchil; R<sub>4</sub> reprezintă H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchil sau R<sub>5</sub>CO; R<sub>5</sub> reprezintă H sau (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alchil și n este un număr întreg egal cu 0, 1 sau 2; cu o cantitate cel puțin echivalentă de 2-cloracrilonitril și doi sau trei echivalenți de anhidridă acetică. Reacția se efectuează la o temperatură înaltă, de preferință, de la 70°C la 100°C.

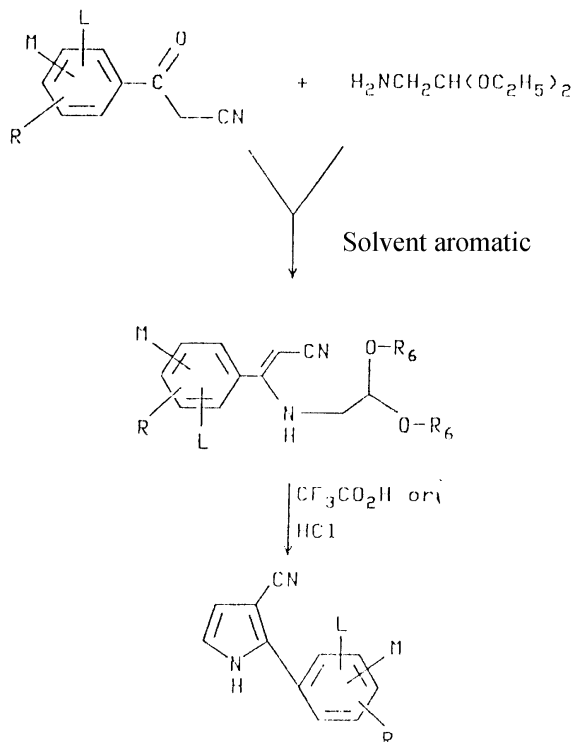
În mod grafic reacția poate fi prezentată astfel:



Conversia 2-fenil-pirol-3-carbonitrilului sau 2-(fenil substituit)pirol-3-carbonitrilului astfel obținuți în 4-halo, 5-halo sau 4,5-dihalo-2-(fenil substituit)pirol-3-carbonitril se efectuează ușor prin interacțiunea 2-fenilpirol-3-carbonitrilului sau a 2-(fenil substituit)pirol-3-carbonitrilului, menționați anterior, cu cel puțin 1 sau 2 echivalenți de halogenură, bromură sau clorură de sulfură în prezența unui solvent, cum este dioxanul, THF, acidul acetic sau a unui solvent hidrocarbonic clorurat. Pentru obținerea monohalo-pirol-3-carbonitrilului se utilizează circa un echivalent de agent de halogenare, în timp ce pentru obținerea dihalo-pirol-3-carbonitrilului sunt necesari 2...3 echivalenți de un astfel de agent de halogenare. În cazul în care se utilizează clorura de sulfură sau bromura de sulfură, în general, se realizează la o temperatură sub 40°C și mai potrivită fiind între 0 și 30°C, însă în cazul în care se utilizează bromura temperatura se menține la circa 30...40°C. Exemplele de alți agenți eficienți de halogenare, care pot fi utilizați în aceste reacții includ: hipoclorit de sodiu, t-butilhipoclorit, N-bromsuccinimidă, N-iodsuccinimidă, etc. Reacția poate fi prezentată astfel:



Compușii carbonitrilului cu formula II, conform prezentei invenției, se pot obține prin interacțiunea benzoil acetonitrilului substituit sau nesubstituit cu 2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamina în prezența unui solvent aromatic cu formarea α-(2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)-etilamino)-δ-ciano-(substituit)stirenului, care este apoi transformat în 2-(fenil-substituit)pirol-3-carbonitril cu formula II prin interacțiunea δ-3-ciano-(substituit)stirenului, menționat anterior, cu acid trifluoracetic sau cu HCl concentrat la o temperatură între 20°C și 40°C.

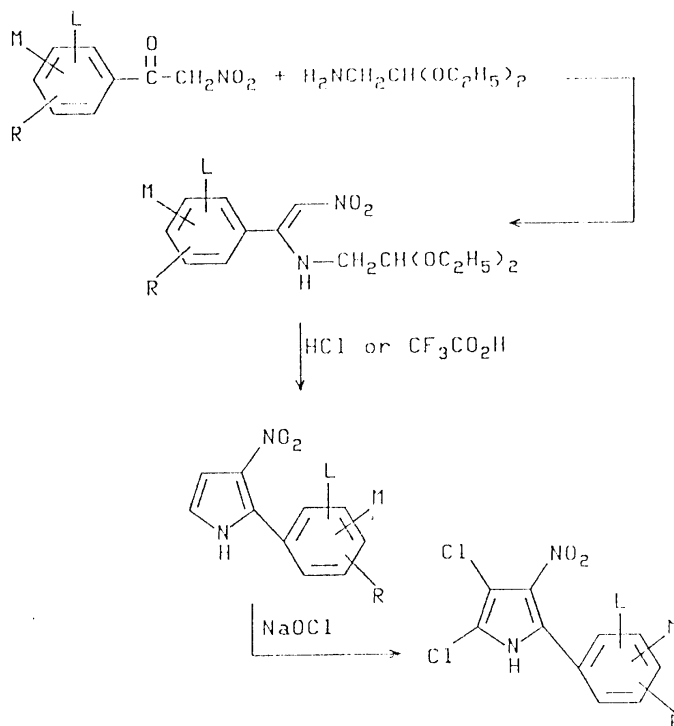


în care R<sub>6</sub> reprezintă (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alchil și L, R și M au semnificațiile definite anterior.

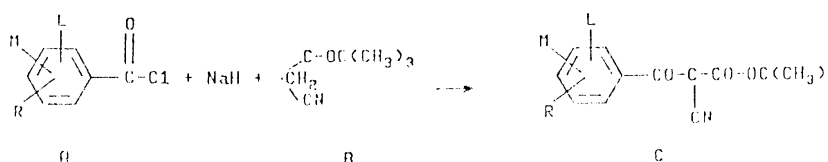


De asemenea, compușii 3-nitro-2-fenilpirolului și 3-nitro-2-(substituit)fenilpirolului cu formula II, conform prezentei invenții, se pot obține prin interacțiunea  $\alpha$ -nitroacetofenonei sau  $\alpha$ -nitroacetofenonei substituie cu 2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi) etilamină. În general, reacția se conduce în prezența unui solvent organic, mai potrivit fiind un solvent aromatic, la temperatură înaltă cu obținerea  $\alpha$ -(2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamino)- $\beta$ -nitrostirenului sau a  $\alpha$ -(2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamino)- $\beta$ -nitrostirenului substituit, care apoi se transformă în 3-nitro-2-fenilpirolul sau 3-nitro-2-(substituit)fenilpirolul cu formula II prin tratare cu un acid mineral, de exemplu, cu acid clorhidric sau bromhidric. Prin interacțiunea nitrofenilpirolului astfel obținut cu hipoclorit de sodiu în prezența unui solvent organic inert la o temperatură joasă se obține 2,3-diclor-4-nitro-5-fenil sau 5-(substituit) fenilpirol cu formula II.

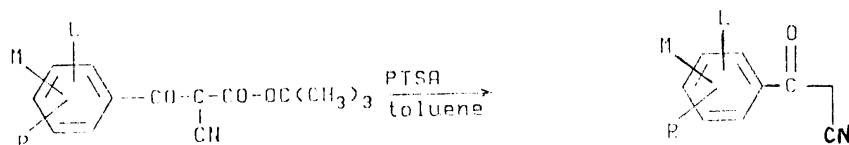
Reacțiile, descrise anterior, grafic pot fi ilustrate în modul ce urmează:



Adițional la multiplele procedee descrise în literatura de specialitate, pentru obținerea benzoil acetonitrililor substituiți sau nesubstituiți, surprinzător a fost determinat că ei se mai pot obține prin interacțiunea unei halogenuri de benzoil substituite potrivite cu alchilcianoacetat, de exemplu, cu t-butilcianoacetat cu formarea de t-butil(benzoil sau benzoil substituit)cianoacetat. Grafic, această reacție poate fi prezentată astfel:

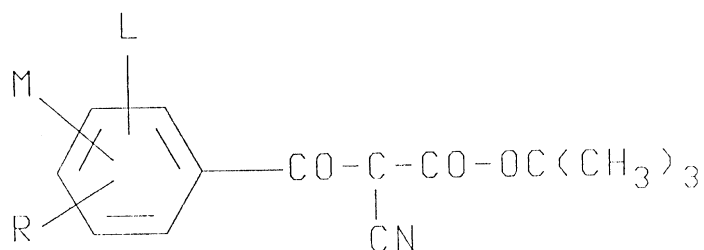


Esterul cianoacetic format poate fi ulterior transformat în benzoilacetonitril substituit sau nesubstituit prin încălzirea compusului în toluen cu conținut de acid p- toluen sulfonic. Grafic, reacția poate fi prezentată astfel:



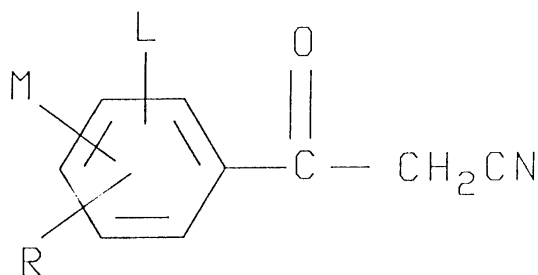
Exemplele de t-butil(benzil și benzoil substituit)acetonitrili utilizați în reacțiile descrise anterior sunt prezentate în tabelele ce urmează:

**t-butil(benzil și benzoil substituit)cianoacetați:**



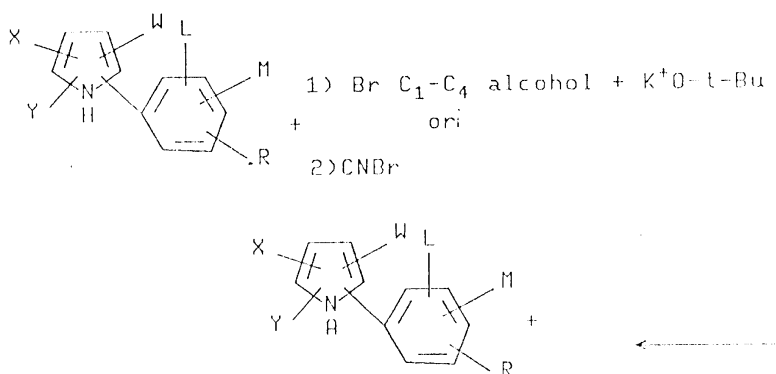
L	M	R	p.t. (°C)
H	3-Cl	4-Cl	91-94
H	H	4-OCF <sub>3</sub>	81-84
H	H	4-Br	113-115
H	H	4-CF <sub>3</sub>	146-147
H	H	4-F	98...100
H	H	4-CN	127...128
H	H	4-CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	136...139
H	H	4-CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	127...129
H	3-F	4-F	91...94
H	H	4-CH <sub>3</sub> S	117...119.5
H	H	4-CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> O	92...94
3-Cl	5-Cl	4-CH <sub>3</sub> O	-

#### Benzoil acetoniirli:



L	M	R	p.t. (°C)
H	H	4-Cl	128,5...129,5
H	3-Cl	4-Cl	105...107
H	H	2-C	153...155
H	H	4-OCF <sub>3</sub>	79...81
H	H	4-CF <sub>3</sub>	44...45
H	2-Cl	4-Cl	66...67
H	H	3-Cl	80...83
H	H	4-CN	126...128
H	H	4-F	78...80
H	H	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	129...132
H	3-F	4-F	74...75
H	H	3-CF <sub>3</sub>	58...60
H	H	4-CH <sub>3</sub>	103,5...124
H	H	4-NO <sub>2</sub>	119...124
3-Cl	5-Cl	4-OCH <sub>3</sub>	-

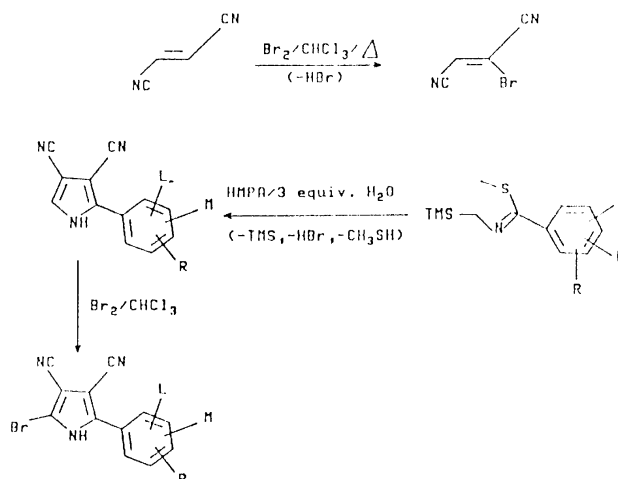
Arilpirolii substituiți cu formula I se pot obține prin interacțiunea arilpirolului substituit potrivit cu formula I, în care A reprezintă hidrogen și L, M, R, W, X și Y au semnificațiile definite anterior, cu un agent de alchilare potrivit și o bază potrivită, de exemplu, hidroxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alchil bromurat și t-butoxid de potasiu. Această reacție presupune că arilpirolul are aceiași substituenți ca și materialul initial, însă adițional un azot este substituit cu hidroxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alchil. Într-o reacție similară, cianobromura se substituie pentru bromurarea hidroxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alchilului cu formarea arilpirolului cu formula I și azotul substituit cu carbonitril. Grafic reacția poate fi prezentată astfel:



în care L, M, R, W, X și Y au semnificațiile definite anterior pentru formula I și A reprezintă: 1) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alcool sau 2) CN.

2-Fenilpirol-3,4-dicarbonitrilul, 2-brom-5-fenilpirol-3,4-dicarbonitrilul și derivații lor substituiți se pot obține prin interacțiunea fumaronitrilului cu brom în prezența unei hidrocarburi clorurate, de exemplu, în prezența cloroformului la o temperatură înaltă cu formarea bromfumaronitrilului. Acest bromfumaronitril obținut interacționează apoi cu N-(trimetilsilil)metil-5-metil-benzen-tioimidat sau cu un derivat substituit al acestuia, în prezența hexametilfosforamidei la o temperatură înaltă cu formarea 2-fenilpirol-3,4-dicarbonitrilului. Bromurarea 3,4-dicarbonitrilului astfel obținut conduce la formarea

2-brom-5-fenilpirol-3,4-dicarbonitrilului sau a derivatului lui fenil substituit, în cazul în care substituirea N-(trimetilsilil)-5-metil-benzen-tioimidatului se efectuează în reacția precedentă. Grafic reacția poate fi prezentată în modul ce urmează:



Exemplele prezentate în continuare pentru ilustrarea procedeelor cu utilizarea schemelor, examinate anterior, servesc ca bază pentru procedee de obținere a altor compuși, conform invenției, care nu sunt specificați în această descriere.

Arilpirolii, conform prezentei invenții, sunt eficienți pentru combaterea insectelor, căpușelor și nematozilor. Acești compuși sunt, de asemenea, eficienți pentru protecția culturilor agricole care cresc sau recoltate de atacul dăunătorilor agricoli menționați.

În practică, în general, se utilizează arilpirolul cu formula I în cantități de circa 10...10000 ppm, mai potrivită fiind cantitatea de 100...5000 ppm, care include toți izomerii arilpirolului cu formulele II, III, IV, V, VI și VII, dispersați în apă sau într-un alt purtător lichid ieftin, care este eficient în cazul aplicării pe plante, pe culturi sau pe solul în care cresc culturile menționate pentru protecția acestora de atacul insectelor, căpușelor și/sau nematozilor. Acești compuși sunt utili, de asemenea, pentru protecția gazoanelor, a ierburilor de pe gazoane de atacul insectelor dăunătoare, cum sunt larvele viermiforme, ploșnițele de câmp nord-americane ale grâului etc.

Arilpirolii cu formula I, conform prezentei invenții sunt, de asemenea, eficienți pentru combaterea insectelor, nematozilor și căpușelor în cazul în care ei se aplică pe frunzele plantelor și/sau în solul sau în apa, în care aceste plante cresc, într-o cantitate suficientă pentru a asigura o rată de 0,125 kg/ha cu conținut de circa 4.0 kg/ha de ingredient activ. Este evident că se pot utiliza și rate mai înalte de arilpirol pentru protecția culturilor de atacul insectelor, nematozilor și căpușelor, în acest caz procedura ar fi foarte costisitoare.

Deși arilpirolii, conform prezentei invenții, sunt eficienți pentru combaterea insectelor dăunătoare, nematozilor și căpușelor, ei mai pot fi utilizați în asociere cu alți compuși chimici biologic activi, incluzând alte insecticide, nematocide și acaricide. De exemplu, arilpirolii, conform prezentei invenții, pot fi utilizați eficient conjugat sau asociat cu fosfați, carbamați, piretroide, formamidine, hidrocarburi clorurate, halobenzoilureaze etc.

2-Aril-3-ciano-4,5-dihalopirolii, obținuți din derivații β-cianostirenului, conform prezentei invenții, sunt eficienți pentru combaterea insectelor dăunătoare, căpușelor și nematozilor. Acești compuși sunt de asemenea eficienți pentru protecția culturilor agricole care cresc sau recoltate de atacul dăunătorilor menționați anterior.

În practică, de obicei, sunt potrivite cantități de arilpiroli halogenați de circa 10...10000 ppm și mai potrivite fiind de 100... 5000 ppm, dispersate în apă sau într-un alt purtător lichid ieftin, eficiente la aplicarea pe plantele, pe culturile, sau pe solul în care culturile menționate cresc, protejând aceste culturi de atacul insectelor dăunătoare, căpușelor și/sau nematozilor.

Arilpirolii halogenați, menționați anterior, sunt de asemenea eficienți pentru combaterea insectelor, nematozilor și căpușelor la aplicarea lor pe frunzele plantelor și/sau pe solul și în apa în care aceste plante cresc. Acești arilpiroli halogenați, de obicei, se aplică într-o cantitate suficientă pentru asigurarea ratelor de circa 0,125 kg/ha la circa 4,0 kg/ha de ingredient activ. Evident, aplicarea unor rate mai înalte de arilpiroli halogenați menționați este posibilă pentru protejarea culturilor de atacul insectelor, nematozilor și căpușelor, însă ele ar fi foarte costisitoare.

Este convenabilă formularea arilpirolilor, menționați anterior, în granule compacte deshidratate, compoziții fluide, formulări granulare, prafuri umectabile, concentrate emulsionate, prafuri fin mărunțite, concentrate de prafuri fin mărunțite, microemulsii etc, toate aceste formulări pot fi aplicate separat pe sol, în apă și/sau pe frunze și asigură protecția necesară a plantei. Asemenea formulări includ compușii, conform prezentei invenții, în amestec cu diluanți inerti solizi sau lichizi farmaceutic acceptabili.

De exemplu, prafurile umectabile, prafurile fin mărunțite și formulările concentrate de prafuri fin mărunțite, conform invenției, pot fi obținute prin triturarea a circa 3...20% din greutate de compus arilpirolic cu formula I împreună cu circa 3...20% din greutate de substanță tensioactivă solidă anionică. Exemplu de substanță tensioactivă solidă anionică este esterul dioctilic al acidului sodiu sulfosuccinic, în special, aerosolul OTB<sup>R</sup> - o substanță tensioactivă solidă anionică - marcă de produs a firmei American Cyanamid Company. În așa formulări se includ circa 60...94% din greutate de diluant solid inert, de exemplu, montmorillonit, atapulgit, cretă, talc, caolină, diatomit, calcaruri, silicații etc.

Granulele compacte, în special, utile pentru aplicare pe sol și în apă, se pot prepara prin triturarea unor părți egale, de obicei, circa 3...20 părți de arilpirol și de substanță tensioactivă solidă, împreună cu circa 60...94 părți de ghips. În continuare amestecul se compactează în particule granulare mici de circa 24/48 mesh sau mai mult.

Exemplele de substanțe tensioactive solide potrivite, utile în formulările prezente, includ nu numai esterul dioctilic al acidului sodiu sulfosuccinic, dar și bloc copolimeri neionici ai oxidului de etilenă și oxidului de propilenă. Asemenea bloc copolimeri sunt marcați de firma BASF Wyandotte Corporation: Pluronic 10R<sup>R</sup>, 17R<sup>R</sup>, 25R<sup>R</sup>, F38<sup>R</sup>, F68<sup>R</sup>, F77<sup>R</sup> sau F87<sup>R</sup> și sunt deosebit de eficienți pentru prepararea granulelor compacte.

Adițional la aceste prafuri și formulări concentrate, examinate anterior, pot fi utilizate și prafurile umectabile și fluide, deoarece ele dispersează în apă. Este potrivită utilizarea fluidelor, care vor fi aplicate pe locul afectat, cu compoziții apoase care pot fi pulverizate pe frunzișul plantelor pentru a le proteja. Asemenea pulverizări pot fi aplicate și pe locurile de depunere a ouălor, precum și pe sectoarele unde se alimentează sau locuiesc insectele dăunătoare și căpușele, care trebuie nimicite.

În cazul în care formulările solide ale arilpirolilor sunt utilizate în tratamente asociat cu alte pesticide, formulările pot fi aplicate sub formă de amestecuri de componente sau pot fi aplicate succesiv.

În mod similar, formulările lichide ale arilpirolului în combinație cu alte pesticide pot fi fuzionate sau se pot aplica separat, succesiv ca aerosoli lichizi. Formulările lichide pulverizante ale compușilor prezentei invenții trebuie să conțină circa 0,001...0,100% din greutate de arilpirol activ.

Exemplele ce urmează sunt prezentate pentru ilustrarea prezentei invenții.

#### EXEMPLUL 1

##### 2-Fenilpirol-3-carbonitril

Procedul este similar procedului descris în *Códifre Ídáfriç-Íñéiê Öëççç*, 43, 4273 - 6 (1978). Amestecul din 30,00 g de N-formil-fenilglicină se agită cu un malaxor magnetic cu 1-clor-acrilonitrilul și se încălzește la temperatura de 90°C timp de 1-1,5 ore. Soluția de culoare galbenă transparentă obținută se concentrează în vid și se obțin 42,5 g de substanță semisolidă uleioasă de culoare cafenie-portocalie. Parțial materialul se purifică prin cromatografia pe gel de silice și în spectrul RNM se identifică prezența amestecului din 73% de 2-fenilpirol-3-carbonitril și 27% de 2-fenil-3-ciano-5-metilpirol. O singură recristalizare din cloroform și două din 1,2-diclorețan conduc la formarea a 1,69 g de substanță solidă de culoare albicioasă, care în RMN protonică se identifică ca prezentând 96% 2-fenilpirol-3-carbonitril, p.t. 148...152 °C.

Microanaliza (M.M. 168,19):

Calculat: C, 78,55%; H, 4,79%; N, 16,66%

Determinat: C, 78,52%; H, 4,73%; N, 16,54%

#### EXEMPLUL 2

##### 4,5-Diclor-2-fenilpirol-3-carbonitril și 5-clor-2-fenilpirol-3-carbonitril

În soluția din 2,00 g (11,9 mmol) de 2-fenil-3-cianopirol în 80 ml de clorură de metilen răcită cu apă cu gheață, agitată cu un malaxor magnetic, se adaugă cu o seringă în picături, timp de 5 minute, 1,9 ml (3,19 g; 23,6 mmol) clorură de sulfură. În timpul adărierii temperatura se menține între 5°C și 10°C. Agitarea la 5...10°C continuă 90 minute. Amestecul obținut se filtrează în vid pentru eliminarea substanței solide precipitate (1,28 g), identificate ca 5-clor-2-fenilpirol-3-carbonitril, p.t. 192,5...195°C. Filtratul se diluează cu 400 ml acetat de etil, se spală repetat cu 200 ml apă, se usucă (sulfat de sodiu), se tratează cu cărbune activat, se filtrează și apoi se concentrează în vid. Se obțin (după lichefierea rezidului cu hexan) 0,60 g (randamentul 21,3%) de substanță solidă de culoare roz - purpurie. Această substanță solidă se recristalizează din 5 ml de acetonă fierbinte și se obțin 0,32 g (randamentul 9%) de 4,5-diclor-2-fenilpirol-3-carbonitril sub formă de substanță solidă de culoare cafeniu-portocalie, p.t. 254...255 °C.

Max. (mul, Nujol): 3165 (singlet vast), 3120 (singlet), 2245 (singlet), 1570 (multiplet), 1513 (multiplet), 1440 (singlet), 1252 (multiplet), 1069 (multiplet), 996 (multiplet), 920 (multiplet), 768 (singlet), 698 (singlet), 665 (singlet) cm<sup>-1</sup>.

H-RNM (DMSO): δ 7,73 (duplet, J=6,6 Hz; 1,97 H, 2 protoni fenilici la C - 2,6), δ 7,52 (triplet, J=7,3 Hz, 2,04 H, 2 protoni fenilici la C - 3,5), δ 7,44 (triplet, J=7,3 Hz, 1,02 H, un proton fenilic la C - 4).

C-RMN (DMSO): δ 137,51 (C-2 carbon al pirolului), δ 129,25 (C-4 carbon al fenilului), δ 129,04 (C-3,5 carbon ai fenilului), δ 128,37 (C-1 carbon al fenilului), δ 125,88 (C-2, 6 carboni ai fenilului), δ 114,32 (sau C-5 pirol sau carbon al nitrilului), δ 114,14 (sau C-5 pirol sau carbon al nitrilului), δ 110,72 (C-4 carbon al pirolului), δ 89,78 (C-3 carbon al pirolului).

Microanaliza (M.M. 237,09):

Calculat: C, 55,72%; H, 2,55%; N, 11,89%; Cl 29,91%

Determinat: C, 55,78%; H, 2,59%; N, 11,12%; Cl 29,74%

#### EXEMPLUL 3

##### p-Clor-β-[(formilmetil)amino]cinamonitril, dietilacetat

Soluția din 250, 00 g (1,39 mol) de p-clorbenzoilacetonitril, 203 ml (185,95 g; 1,39 mol) de 2,2-dietoxietilamină și 1300 ml de toluen uscat, agitată cu un malaxor magnetic, se încălzește în reflux timp de 20 ore. Apa se colectează în dispozitivul de captare Dean-Stark (23,8 ml; 95,2% din cantitatea teoretică). Soluția fierbinte opalescentă de culoare cafeniu-închisă, care conține o cantitate semnificativă de substanțe solide insolubile se filtrează printr-un filtru adițional din diatomit. După diluare cu 200 ml de EtOAc, soluția se filtrează prin coloana cu gel de silice de 7 cm x 13,5 cm.

Filtratul se concentrează în vid și se obțin 354,38 g (randamentul produsului brut 86,4%) de ulei întunecat, care se solidifică lent. Această substanță solidă se recrystalizează din ciclohexan fierbinte și se obțin 324,26 g (randamentul 79,1%) de substanță solidă asemănătoare cu ceara de culoare portocalie.

RMN a acestui produs indică prezența unui amestec din 78% (Z) și 23% (E) izomeri de p-clor-β-[(formilmetil)amino]cinamonitril dietilacetat, p.t. 60...72° C.

Datele analitice ce urmează sunt pentru o altă mostră preparată similar:

Max. IR (suspensie, Nujol): 3325 (singlet), 3065 (multiplet), 2197 (singlet), 1600 (singlet), 1530 (singlet), 1314 (multiplet), 1265 (multiplet), 1173 (multiplet), 1154 (multiplet), 1128 (singlet), 1100 (singlet), 1160 (singlet), 1022 (singlet), 939 (multiplet), 895 (multiplet), 844 (singlet), 768 (multiplet), 730 (multiplet) cm<sup>-1</sup>.

H-RMN (cloroform): δ 7,47 (duplet, J = 8,6 Hz, 2,12 H, doi protoni aromatici), δ 7,37 (duplet, J = 8,6 Hz, 2,12 H, doi protoni aromatici), δ 5,10 (E) și δ 4,86 (Z) [triplet vast; 1,25 H, un proton N-H], δ 4,69 (Z) și δ 4,60 (E) [triplet, J = 5,1 Hz, 1,05 H, un proton al carbonului din acetal], δ 4,07 (E) și δ 4,05 (Z) [singlet; 0,83 H, proton de β-enamină], δ 3,71 (E) și δ 3,68 (Z) [cvartet, J = 7,1 Hz; 2,22 H, doi protoni de metilenă ai uneia din două grupe etoxi], δ 3,56 (Z) și δ 3,53 (E) [cvartet, J = 7,1 Hz, 2,22 H, doi protoni de metilenă ai uneia din două grupe etoxi]; δ 3,18 (triplet, J = 5,1 Hz; 1,77 H, doi protoni de metilenă ai grupei etilacetat), δ 1,20 (triplet, J = 7,1 Hz; 4,90 H, șase protoni de metil a două grupe etoxi).

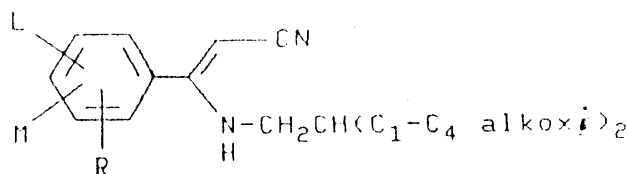
C-RMN (cloroform): δ 161,21 (carbonul α-enaminei); δ 136,29 (Z) și δ 134,60 (E) (sau C-1 sau C-4 al ciclului fenilic), δ 129,34 (Z) și δ 129,89 (E) [sau C-2,6 sau C-3,5 ai ciclului fenilic], δ 128,94 (Z) și δ 128,63 (E) [sau C-2,6 sau C-3,5 ai ciclului fenilic], δ 121,19 (Z) și δ 119,50 (E) [carbonul nitrilului], δ 99,43 (Z) și δ 100,63 (E) (carbonul β-enaminei), δ 61,88 (Z) și δ 63,25 (E) [carbonul metin al grupei acetal]; δ 62,64 (Z) și δ 63,03 (E) [carbonii metilenei ai grupelor etoxi], δ 46,32 (Z) și δ 47,33 (E) [carbonul metilenei al grupei etilamino], δ 15,26 (carbonul metilului grupelor etoxi).

Microanaliza (MM 294,78):

Calculat: C, 61,11%; H, 6,50%; N, 9,51%; Cl, 12,03%.

Determinat: C, 61,25%; H, 6,25%; N, 9,34%; Cl, 12,35%.

Prin acest procedeu, însă substituind benzoilacetonitrilul potrivit cu p-clorbenzoilacetonitril și/sau 2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alcoxi)etilamina potrivită cu 2,2-dietoxietilamină se obțin compuși următori:



M	R	((C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) alcoxi) <sub>2</sub>	p.t., °C
H	H	p-CH <sub>3</sub> OCO (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	68...73
H	p-CH <sub>3</sub>	H (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	59...69
H	m-OCH <sub>3</sub>	p-OCH <sub>3</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	semisolid roșu-portocaliu
H	-CH=CH-CH=CH-	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	62...70
(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			p-Cl H H
H	p-CH <sub>3</sub>	H (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
H	m-Cl	p-Cl (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	
H	H	p-OCF <sub>3</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	
H	H	p-CF <sub>3</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	

#### EXEMPLUL 4

##### 2-(p-Clorfenil)-pirol-3-carbonitril

La 108 ml de acid trifluoracetic, agitat la temperatura de 23°C, se adaugă 54,00 g (0,183 mol) p-clor-β-[(formilmetil)amino]cinamonitril solid, dietil acetal solid timp de 45 minute. Această adiție produce o reacție exotermă cu ridicarea temperaturii la 38°C și peste 32 minute începe să se sedimenteze o substanță solidă. După agitare la temperatura camerei pentru 30 minute, amestecul de reacție se filtrează în vid și substanța solidă colectată se spală inițial cu acid trifluoracetic, apoi cu amestecul acetat de etil - hexan și în final - cu hexan. Se obțin 16,83 g (45,4%) de substanță solidă de culoare albicioasă, t. top. 165-166°C. Datele analitice sunt prezentate pentru mostrele preparate similar.

Max. IR (susp., Nujol): 3275 (singlet vast), 2225 (singlet), 1502 (singlet), 1410 (multiplet), 1275 (multiplet), 1200 (multiplet), 1108 (singlet), 1023 (multiplet), 999 (multiplet), 908 (multiplet), 843 (singlet), 752 (singlet), 722 (singlet), 695 (singlet), 620 (singlet) cm<sup>-1</sup>.

H-RMN (acetona): β 11,22 (un singlet foarte vast, 0,99 H, un proton N-H al pirolului); β 7,82 (duplet, J=8,9 Hz, 2,46 H, doi protoni ai fenilului aromatic), β 7,51 (duplet, J=8,9 Hz, 2,46 Hz, doi protoni ai fenilului aromatic), β 7,02 (triplet, J=2,6 Hz, 1,01 H, un proton al pirolului la C-5), β 6,58 (triplet, J=2,6 Hz, 0,77 H, un proton al pirolului la C-4).

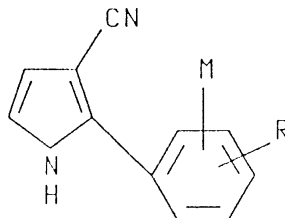
C-RMN (acetonă):  $\beta$  137,73 (al pirolului la C-2),  $\beta$  134,42 (p-clorfenilic la C-4),  $\beta$  129,93 (carbonii ai metinei la C-3,5 ai ciclului fenilic),  $\beta$  128,07 (carbonii metinei la C-2,6 ai ciclului fenilic),  $\beta$  121,21 (al pirolului la C-5),  $\beta$  117,93 (carbonul nitrilului),  $\beta$  113,78 (carbonul pirolului la C-4),  $\beta$  90,86 (carbonul pirolului la C-3).

Microanaliza (MM 202,64):

Calculat: C, 65,19%; H, 3,48%; N, 13,83%; Cl, 17,50%.

Determinat: C, 64,18%; H, 3,52%; N, 13,63%; Cl, 17,74%.

Utilizând procedeele descrise anterior sau substituind acidul clorhidric concentrat cu acid trifluoroacetic se obțin următorii compuși:



M și/sau R	p.t., °C	Acidul utilizat
4-Cl	165...166	HCl concentrat, CF <sub>3</sub> COOH
3,4-di-Cl	216...221	CF <sub>3</sub> COOH
2-Cl	156...157	CF <sub>3</sub> COOH
4-OCF <sub>3</sub>	143...145	CF <sub>3</sub> COOH
4-CF <sub>3</sub>	179...180	CF <sub>3</sub> COOH
2,4-di-Cl	197...199	CF <sub>3</sub> COOH
3-Cl	150...156	CF <sub>3</sub> COOH
4-CN	210...212	CF <sub>3</sub> COOH
4-F	167...170	HCl concentrat
4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	221...221,5	CF <sub>3</sub> COOH
3,4-di-F	173...175,5	CF <sub>3</sub> COOH
3-CF <sub>3</sub>	166...168	CF <sub>3</sub> COOH
4-COOCH <sub>3</sub>	155,5...158	CF <sub>3</sub> COOH
4-CH <sub>3</sub>	117...137	CF <sub>3</sub> COOH
4-NO <sub>2</sub>	174...177	CF <sub>3</sub> COOH

#### EXEMPLUL 5

##### 4,5-Diclor-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril

La soluția, agitată cu un malaxor mecanic, din 16,83 g (81,3 mol) de 2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril în 450 ml de acid acetic glacial la temperatura de 36°C se adaugă în picături 14,7 ml (24,70 g, 183,0 mol) clorură de sulfuri timp de 18 minute.

Adiția produce o reacție exotermă ușoară cu ridicarea temperaturii la 39°C. Peste încă 16 minute amestecul de reacție se filtrează în vid. Substanțele solide se colectează, se spală inițial cu acid acetic, apoi cu apă. După recristalizare din acetat de etil fierbinte se obține o substanță solidă care se topește la 259...261°C. Prin procedee similare se obțin alte mostre de acest produs și datele analitice pentru un astfel de produs sunt prezentate în continuare.

Max. IR (susp., Nujol): 3170 (singlet vast), 3100 (multiplet), 2225 (singlet), 1508 (multiplet), 1097 (multiplet), 825 (singlet), 717 (multiplet), 660 (multiplet) cm<sup>-1</sup>.

H-RMN (DMSO):  $\delta$  7,72 (duplet, J=8,6 Hz, 2,00 H, doi protoni aromatici),  $\delta$  7,56 (duplet, J=8,6 Hz, 2,00 H, doi protoni aromatici).

C-RMN (DMSO):  $\delta$  136,01 (carbonul C-2 pirolic),  $\delta$  133,92 (carbonul C-4 al p-clorfenilului),  $\delta$  129,09 (C-3,5 carbonii p-clorfenilului),  $\delta$  127,41 (C-4 carbonul p-clorfenilului),  $\delta$  127,11 (C-1 carbonul p-clorfenilului),  $\delta$  114,49 (carbonul nitrilului),  $\delta$  114,10 (carbon C-5 al pirolului),  $\delta$  110,92 (carbonul C-4 al pirolului),  $\delta$  90,09 (carbonul C-3 al pirolului).

Microanaliza (MM 271,54):

Calculat: C, 48,65%; H, 1,86%; N, 10,32%; Cl, 39,17%.

Determinat: C, 49,22%; H, 2,12%; N, 9,85%; Cl, 39,03%.

#### EXEMPLUL 6

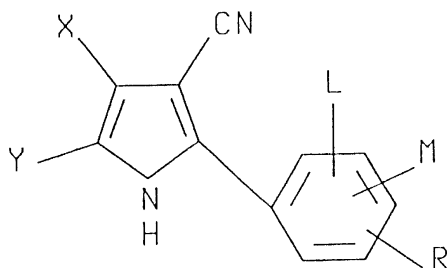
##### 4,5-Dibrom-2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril

La amestecul agitat din 0,8 g de 2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril în 70 ml de cloroform se adaugă 2 ml de brom. Amestecul se agită peste noapte, se sedimentează o substanță solidă de culoare albă care se colectează prin filtrare. Cromatografia în strat subțire (1:1 acetat de etil - hexan) identifică prezența unui singur component: p.t. > 230°C.

Analiza: calculată pentru C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 36,55; H, 1,27; N, 7,11; Br, 40,61.

Determinată: C, 36,40; H, 1,08; N, 6,99; Br, 40,55.

Utilizând procedeele exemplului 5 și 6, substituind respectiv fenil-pirol-3-carbonitrilul cu 2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril, se obțin următorii compuși:



L	M	R	X	Y	p.t., °C
H	H	4-NO <sub>2</sub>	Cl	Cl	274...277
H	H	4-F	Br	Br	> 220
H	H	4-F	Cl	Cl	> 220
H	H	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	> 230
H	3-F	4-F	Cl	Cl	> 230
H	3-F	4-F	Br	Br	> 220
2-Cl	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	
2-Br	3-Br	4-Br	Br	Br	
H	H	4-OCF <sub>3</sub>	Cl	Cl	222...225
H	H	4-OCF <sub>3</sub>	Br	Br	231...232
H	H	4-OCF <sub>3</sub>	Cl	H	
H	H	4-CN	Br	Br	> 230
H	H	4-CN	Cl	Cl	> 240
H	H	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Br	Br	> 230
H	H	4-NO <sub>2</sub>	Cl	Cl	246...249
H	3-Cl	4-Cl	Br	Br	> 260
H	H	3-CF <sub>3</sub>	Cl	Cl	> 230
H	H	4-COCH <sub>3</sub>	Cl	Cl	251...254
H		2,3-CH=CH-	Cl	Cl	244...247
H	H	4-CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	215...217
H	2-Cl	4-Cl	Br	Br	> 230
H	H	3-Cl	Cl	Cl	> 230
H	2-Cl	4-Cl	Cl	Cl	> 230
H	H	4-Cl	Br	Br	273...274
H	H	2-Cl	Br	Br	> 230
H	H	4-CF <sub>3</sub>	Cl	Cl	> 230
H	H	4-Br	Cl	Cl	> 235
H	H	2-Cl	Cl	Cl	> 230
H	3-Cl	4-Cl	Cl	Cl	> 235
H	H	H	Cl	Cl	254...255
H	H	4-Cl	Cl	Cl	255...257
H	H	4-CF <sub>3</sub>	Br	Br	> 230
H	H	4-Cl	Cl	Br	262...263 (desc.)
H	H	4-Cl	Br	Cl	250...258 (desc.)
H	3-Cl	5-Cl	Cl	Cl	> 230
H	3-Cl	4-Cl	Cl	Br	> 230
2-Cl	4-Cl	5-F	Cl	Cl	207...210

## EXEMPLUL 7

**3-Nitro-2-fenilpirol**

La alfa-nitroacetofenonă (5,7; 0,0345 mol) în 100 ml toluen se adaugă 4,6 g (0,0345 mol) de amino acetaldehidă dietil acetal. Reactivetele se transferă într-un balon cu fundul rotund cu capacitatea de 250 ml, înzestrat cu captorul Dean-Stark. Captorul se înzestrează cu site moleculare 4A și amestecul se încălzește în reflux 18 ore. După eliminarea toluenului în vid se obțin 8,36 g de  $\alpha$ -(2,2-dietoxietilenamino)- $\beta$ -nitrostiren sub formă de ulei de culoare cafenie. La acest ulei se adaugă 50 ml de acid clorhidric concentrat. La rotirea balonului cu mișcări circulare uleiul se transformă într-o suspensie de culoare galbenă. Peste 10 minute substanța solidă se filtrează și se obțin 2,48 g de substanță solidă de culoare galbenă. La recristalizare din eter/ acetat de etil/ hexan se obține un produs din 2 fracții, 2,08 g, p.t. 190...192 °C (31%).

Max. IR: 1485 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>), H-RMN (CDCl<sub>3</sub>/DMSO)  $\delta$  6,73 (multiplet, 2H), 7,46 (multiplet, 5H).

## EXEMPLUL 8

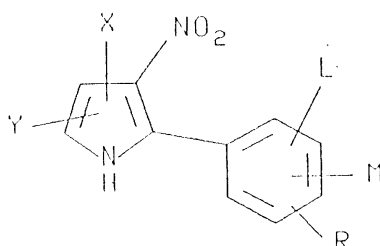
**2,3-Diclor-4-nitro-5-fenilpirol**

Amestecul de 3-nitro-2-fenilpirol (1,56 g; 0,0083 mol) în 60 ml de dioxan se răcește într-o baie cu gheață cu adăția în picături a hipocloritului de sodiu comercializat. După agitare pentru 45 minute, amestecul se acidulează cu acid clorhidric concentrat. Se adaugă apă și eter dietilic. Straturile se separă și stratul superior organic se spală cu apă, se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru și se concentrează în vid, se obțin 2,21 g de substanță solidă de culoare galbenă. Purificarea prin cromatografia pe gel de silice și eluarea cu rații crescânde de etilacetat/ hexan după stratificare dă 0,77 g de substanță solidă de culoare galbenă (36%), p.t. 190...190,5 °C.

Analiza: calculată pentru  $C_{10}H_6N_2O_2Cl_2$  C, 46,72; H, 2,35; N, 10,90.

Determinată: C, 46,90; H, 2,86; N, 10,02.

Prin procedeele exemplelor 7 și 8, descrise anterior, însă utilizând  $\alpha$ -nitroacetofenona substituită potrivit și 2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamina se obține  $\alpha$ -(2,2-di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamino)- $\beta$ -nitrostirenul substituit, care se transformă apoi în 3-nitro-2-(substituit)fenilpirol prin tratare cu acid clorhidric, acid bromhidric sau CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. Prin reacția fenilpirolului substituit astfel obținut cu hipoclorit de sodiu în dioxan se obțin clor-analogi, în cazul în care fenilpirolul substituit interacționează cu brom în cloroform se obțin analogi de brom.



L	M	R	X	Y	p.t., °C
H	H	H	Cl	Cl	190...190,5
H	4-Cl	H	Cl	Cl	214...215
H	4-Cl	H	Br	Br	203...204 (desc.)
H	H	H	Br	Br	148,5...149
Cl	3-	4-Cl	C	Cl	219...220 (desc.)
H	4-Br	H	Cl	Cl	222...223 (desc.)
H	H	4-CF <sub>3</sub>	Cl	Cl	166...168

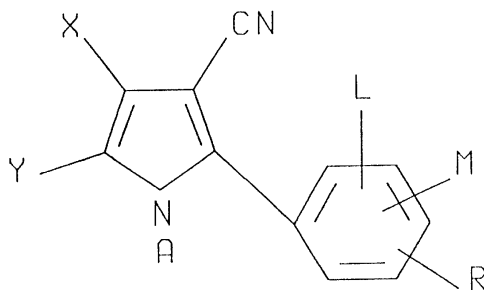
#### EXEMPLUL 9

##### 4,5-Diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-metilpirol-3-carbonitril

Într-un balon cu capacitatea de 100 ml se introduc 2 g de 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-pirol-3-carbonitril în 60 ml de tetrahidrofuran uscat și se obține o soluție transparentă de culoare cafenie. Concomitent cu agitarea se adaugă 1 echivalent de KO-t-Bu (butoxid de potasiu), peste câteva minute se obține o soluție transparentă. Se adaugă cu o seringă 1 echivalent de MeI și soluția se încălzește în reflux 4 ore. Apoi se agită în stânga peste noapte la temperatura camerei. A doua zi se adaugă 50 ml de apă și amestecul se extrage cu 4 x 50 ml de clorură de metilen. Fazele organice se combină, se usucă cu sulfat de magneziu și se concentrează. Substanța solidă de culoare albă obținută se purifică prin flash-cromatografia pe gel de silice, utilizând 50/50 acetat de etil/hexan în calitate de eluent. Se obțin 1,80 g de substanță solidă de culoare albă. Randamentul = 86%.

P.t. = 154...156 °C.

Prin această metodă, însă substituind fenilpirol-3-carbonitrilul substituit potrivit sau 3-nitro-2-(substituit)fenilpirolul cu 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril se obțin compușii prezentați în continuare



A	L	M	R	X	Y	p.t., °C
CH <sub>3</sub>	H	H	4-Cl	Cl	Cl	152...153
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	H	3-	4-Cl	Cl	Cl	128...130
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3-	4-Cl	Cl	Cl	137...138
CH <sub>3</sub>	H	3-	4-Cl	Cl	Cl	154...156



A	L	M	R	X	Y	p.t., °C
		Cl				
CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub> 4-	Br	Br	145...146
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub> 4-	Br	Br	145...147
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	95...96
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	69...70
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	147...148
CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub> 4-	Cl	Cl	
CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub> 4-	Cl	Cl	99...100
CH <sub>3</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	74...75
O CH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	118...120
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub> 4-	Cl	Cl	99...100
CH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub> 4-	Br	Br	112...115
CH <sub>3</sub>	H	H	4-Cl	Br	Br	197...201
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>2</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub> 4-	Cl	Cl	46...47
CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub> 4-	Cl	Cl	72...73
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub> 4-	Cl	Cl	ulei
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>2</sub>	H	H	4-Cl	Cl	Cl	-
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	143...146
NC	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	251...252
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	88...89
Cl O-CH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	118...120
IC=C-CH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	115...116
CH <sub>3</sub>	H	H	4-Cl	Br	CF <sub>3</sub>	126...129
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>2</sub>	H	H	4-Cl	Br	CF <sub>3</sub>	91...92
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Cl	Cl	118...120
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>2</sub>	H	H	4-Cl	Br	Br	104...105
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	H	H	4-Cl	Br	Br	81...82
CH <sub>3</sub>	H	H	4-Cl	Br	Br	197...201
CN	H	H	CF <sub>3</sub> 4-	Cl	Cl	138...139
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub> 4-	Br	CF <sub>3</sub>	104...105
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub> 4-	H	CF <sub>3</sub>	76...77
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	H	3- Cl	4-Cl	Br	CF <sub>3</sub>	80...81

## EXEMPLUL 10

**1-Benzil-4,5-dibrom-2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril**

Într-un balon cu capacitatea de 100 ml se introduc 1,5 g de 4,5-dibrom-2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril, se amestecă cu 50 ml de tetrahidrofuran uscat, se obține o soluție transparentă întunecată. Se adaugă cu agitare un echivalent de

KO-t-Bu. Peste câteva minute soluția devine transparentă. Cu o seringă se adaugă bromură de benzil (0,65 g). Amestecul se încălzește în reflux peste noapte. În ziua următoare cromatografia în strat subțire (50/50 acetat de etil/hexan) indică prezența ambelor materiale inițiale și a produsului. Amestecul de reacție se tratează în modul ce urmează: se adaugă 50 ml de apă și amestecul se extrage cu 4 x 50 ml de clorură de metilen. Fazele organice se combină și se spală cu 4 x 50 ml de 10% hidroxid de sodiu. Faza organică se usucă cu sulfat de magneziu și se evaporă. Se obține o substanță solidă de culoare cafenie, care se cristalizează din acetat de etil/hexan.

Randamentul= 0,75 g = 40,7%.

P.t. = 145...147 °C (descompunere).

#### EXEMPLUL 11

##### **4,5-Diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(etoximetil)-pirol-3-carbonitril**

● mostră de 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril (1,0 g; 0,003 mol) se dizolvă în 10 ml de tetrahidrofuran uscat. La această soluție se adaugă t-butoxid de potasiu (0,37 g; 0,0033 mol), urmată de clorometil etil eter (0,312 g; 0,033 mol). Amestecul se agită pentru circa o oră la temperatura camerei, apoi se toarnă într-un volum mare de apă, se precipită un produs. Substanța solidă se colectează, se usucă până la 1,0 g (91%), p.t. 128...130 °C.

#### EXEMPLUL 12

##### **4-clor-3-ciano-2-(p-clorfenil)pirol**

La soluția, agitată cu un malaxor magnetic la 20°C, din 17,87 g (88,2 mmol; 1,00 echivalenți) de 2-(p-clorfenil)-3-cianopirol în 800 ml de dioxan se adaugă în picături 250,15 g (13,13 g; 176,4 mmol; 2,00 echivalenți) 5,25% din greutate de hipoclorit de sodiu timp de 30 minute. După agitare timp de încă 30 minute la temperatura camerei, soluția obținută se toarnă în 2200 ml de apă. Amestecul obținut se filtrează în vid, se sedimentează o cantitate mică de substanță solidă de culoare neagră. Filtratul se acidulează până la pH 2 cu acid clorhidric concentrat, se obține o substanță solidă de culoare cafenie, care se filtrează în vid. Se colectează particulele solide, se spală cu apă și se obțin 22,41 g de substanță solidă de culoare cafenie, care se tratează cu 100 ml de 5% soluție apoasă de hidroxid de sodiu până la dizolvarea volumului de material și se separă o cantitate mică de substanță solidă insolubilă în apă de culoare neagră. Ea se dizolvă în 100 ml acetat de etil, se spală cu câte 75 ml de 5% soluție apoasă de hidroxid de sodiu, apă și soluție apoasă saturată de NaCl. Stratul de etilacetat se usucă (sulfat de magneziu), se tratează cu cărbune activat, se filtrează, apoi se evaporă în vid cu un evaporator rotativ și se obțin 1,10 g (randamentul 5,3%) de o substanță solidă de culoare portocaliu-cafenie, care se recristalizează din amestecul acetat de etil - cloroform și se obțin 0,51 g (randamentul 2,5%) de substanță solidă albicioasă, care reprezintă 4-clor-3-cian-(p-clorfenil)pirol, p.t. 251...253°C.

#### EXEMPLUL 13

##### **5-Brom-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril**

O mostră de 2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril (2,0 g; 0,008 mol) se dizolvă în 100 ml dioxan prin încălzire până la 40...50°C. Apoi soluția se răcește până la 30°C și se adaugă brom (1,3 g; 0,008 mol). După 1 oră de agitare la temperatura camerei soluția se toarnă în apă și se obține o substanță solidă de culoare sură (2,2 g; 88%), p.t. 233...236°C, descompunere.

În mod similar se poate prepara 5-brom-2-(3,4-diclor)-3-nitropirolul, compusul de start fiind 2-(3,4-diclorfenil)-3-nitropirolul.

#### EXEMPLUL 14

##### **5-Brom-4-clor-2-(3,4-diclorfenil)-pirol-3-carbonitril**

O mostră de 5-brom-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril (0,158 g; 0,005 mol) se dizolvă în tetrahidrofuran (5 ml), se adaugă o cantitate echivalentă de t-butil-hipoclorit și soluția se agită peste noapte. Soluția se toarnă în apă și se colectează precipitatul (0,052 g; 30%). P.t. > 275°C.

În mod similar se poate prepara 2-brom-3-clor-5-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirolul, ca substanță inițială fiind 2-brom-5-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirolul.

#### EXEMPLUL 15

##### **5-brom-4-clor-2-(p-clorfenil) pirol-3-carbonitril**

La soluția, agitată cu un malaxor agnetic la 22°C, din 0,17 g (0,67 mmol; 1,00 echivalent) de 4-clor-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril în 100 ml de cloroform se adaugă în picături timp de 30 minute soluția din 0,20 ml (0,62 g; 3,88 mmol; 5,79 echivalenți) de brom în 5 ml de cloroform. Adiția produce o reacție exotermă. După agitare la temperatura camerei timp de 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub> ore, soluția transparentă de culoare roșie se evaporă în vid și se obțin 0,28 g de substanță solidă albicioasă. Această substanță solidă se suspensionează într-un amestec hexan - clorură de metilen și după filtrare în vid se obțin 0,23 g de substanță solidă pufoasă de culoare albicioasă, p.t. 262...263°C (descompunere).

#### EXEMPLUL 16

##### **5-Clor-4-brom-2-(p-clorfenil)-pirol-3-carbonitril**

La soluția, agitată cu un malaxor magnetic la 45°C, din 1,00 g (4,22 mmol; 1,00 echivalent) de 5-clor-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril în 300 ml de cloroform se adaugă în picături timp de 30 minute soluția din 0,40 ml (1,24 g; 7,76 mmol; 1,84 echivalenți) de brom în 25 ml de cloroform. Adiția nu produce reacție exotermă și la finele adiției se inițiază precipitarea unei cantități mici de substanță solidă. După agitare la temperatura camerei timp de 19 1/2 ore amestecul de reacție se evaporă în vid și se obțin 1,49 g de substanță organică solidă de culoare portocaliu-albă. Această substanță solidă se suspensionează într-un amestec de hexan/ clorură de metilen și după filtrare în vid se obțin 1,33 g (randamentul 100%) de substanță solidă pufoasă de culoare albă, p.t. 250...258°C, descompunere.

#### EXEMPLUL 17

##### **5-Clor-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril**

La soluția, agitată cu un malaxor magnetic la 35°C, din 2,40 g (11,8 mmol, 1,00 echivalent) de 2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril și 65 ml de acid acetic glacial se adaugă cu seringă în picături 0,75 ml (1,26 g; 9,34 mmol; 0,79 echivalenți) de clorură de sulfuri, timp de 5 minute. Peste circa 5 minute după completarea adității, din soluție se precipită o substanță solidă. După agitare la temperatura camerei timp de 45 minute, amestecul de reacție se filtrează și substanța solidă colectată se spală minuțios cu acid acetic rece. Se obțin 2,08 g (randamentul produsului brut 74%) de substanță solidă de culoare albicioasă. Această substanță solidă se recrystalizează din 75 ml de acid acetic fierbinte și se obțin 1,63 g (randamentul 58%) de produs cu un grad de puritate de 97% din greutate. P.t. 258,5...261°C.

#### EXEMPLUL 18

##### **2-(3,4-Diclorfenil)-1-metilpirol-3-carbonitril**

Într-un balon de 100 ml, 2 g de 2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril se dizolvă în 50 ml tetrahidrofuran uscat și se adaugă 1 echivalent de t-butoxid de potasiu. Se obține o soluție ușor opalescentă, în care cu o pipetă se adaugă în picături 1 echivalent de iodură de metil și soluția devine mai transparentă. La balon se atașează un tub de uscare și soluția se agită în stânga la temperatură ambiantă peste noapte.

În dimineața următoare în balon se formează o cantitate nesemnificativă de precipitat ușor colorat. Se adaugă 50 ml de apă și soluția, după precipitarea substanței solide, devine transparentă. Această substanță solidă se filtrează din soluție și se compară cu materialele inițiale prin metoda de cromatografie în strat subțire (25% acetat de etil/hexan), care indică prezența unei singure pete noi, ce se deplasează cu o viteză ce depășește viteza materialului inițial. Substanța solidă obținută se usucă în vid la 50°C peste noapte, se obțin 1,31 g de produs (randamentul 62%), p.t. 140...142°C.

#### EXEMPLUL 19

##### **4,5-Diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-metilpirol-3-carbonitril**

Într-un balon cu fundul rotund se agită 0,5 g de 2-(3,4-diclorfenil)-1-metilpirol-3-carbonitril cu 35 ml de acid acetic glacial. Amestecul se încălzește ușor cu o sursă de raze infraroșii "Fen" până la dizolvarea completă a pirolului.

La această soluție transparentă se adaugă cu pipeta 2 echivalenți de clorură de sulfuri. Soluția se lasă să se agite la temperatura camerei pentru 12 ore.

Peste 12 ore soluția se toarnă în 50 ml de apă cu formarea unui precipitat de culoare albă, se filtrează și se usucă în vid la 50°C timp de 3 ore.

Substanța solidă obținută se identifică prin cromatografia în strat subțire (25% acetat de etil/hexan) și analiza în spectrul infraroșu ca fiind produsul din exemplul 9. Randamentul produsului constituie 0,36 (56%).

#### EXEMPLUL 20

##### **4,5-Diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(2-hidroxietil)-pirol-3-carbonitril**

La amestecul agitat din 2,0 g (6,5 mmol) de 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-pirol-3-carbonitril și 0,88 g (7,8 mmol) de terț-butoxid de potasiu, încălzit în reflux în 50 ml de dioxan se adaugă 0,98 g (7,8 mmol) de brometanol. Amestecul se agită în reflux timp de 12 ore, se răcește, se diluează cu 50 ml de apă și se extrage repetat cu cloroform. Extractele combinate cu cloroform se usucă deasupra sulfatului de magneziu și se concentrează în vid până la formarea unei substanțe solide, din care după încălzire și dizolvare în acetat de etil, în timpul se formează un precipitat constituit în mare parte din pirolul inițial. Concentrarea soluției materne și recrystalizarea substanței solide reziduale din 20% acetat de etil în hexan conduce la formarea a 0,31 g de substanță solidă de culoare albă, t.top. 143 - 145°C; analiza în spectrul infraroșu (IR) - 5077A.

Analiza calculată pentru C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>: C, 44,57; H, 2,29; N, 8,00; Cl, 40,57.

Determinată: (MM 331,39): C, 44,77; H, 2,29; N, 8,06; Cl, 40,14.

#### EXEMPLUL 21

##### **4,5-Diclor-2-(3,4-diclorfenil)-pirolul-1,3-dicarbonitril**

Terț-butoxidul de potasiu (617 mg, 55 mmol) se adaugă în porții la o soluție de 3-ciano-4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)pirol (1,52 g; 5 mmol) în tetrahidrofuran anhidru (20 ml). Peste 30 minute se adaugă soluția de cianobromură (583 mg; 5,5 mmol) în tetrahidrofuran (1 ml). Amestecul de reacție se menține la temperatura camerei peste noapte. Solventul se elimină într-un evaporator rotativ. Reziduul se tratează cu apă și se extrage cu acetat de etil. Stratul organic se spală cu apă și cu soluție saturată de clorura de sodiu și se usucă (sulfat de magneziu). După evaporarea și cristalizarea reziduului din acetat de etil se obțin cristale albe (1,07 g); p.t. 250,5...252°C; IR (Nujol) 2255, 2245 cm<sup>-1</sup> (CN); <sup>13</sup>C RNM (DMSO-d<sub>6</sub>) 102,7 (N-CN); 113,7 (3-CN); analiza spectrală de masă 331,9 (M+1).

Analiza calculată pentru: C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>CP<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (330,99); C, 43,54; H, 0,91; N, 12,70; Cl, 42,85.

Determinată: C, 43,62; H, 0,93; N, 12,63; Cl, 41,95.

#### EXEMPLUL 22

##### **4,5-Diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(3-iod-2-propinil)-pirol-3-carbonitril**

La amestecul agitat din 1,91 g (5,5 mmol) de 4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(2-propinil)-pirol-5-carbonitril în 500 ml de metanol se adaugă 69 ml de 10% soluție apoasă de hidroxid de sodiu și apoi 0,70 g (2,7 mmol) de iod. Amestecul se agită timp de 12 ore, se acidulează și se diluează cu 200 ml de apă. Substanțele solide precipitate se colectează, se recrystalizează din metanol și se obțin 0,51 g de cristale albe, p.t. 115...116°C.

Această reacție este aplicabilă și pentru conversia oricăror din N-alchilarilpirolului substituți cu formula III, IV, V, VI, sau VII, conform prezentei invenții, în N-substituit-3-iod-2-propinilarilpirolului acestei invenții.

#### EXEMPLUL 23

##### **2-(3,4-Diclorfenil)-4,5-diiodpirol-3-carbonitril**

N-iodsuccinimida (5,7 g; 0,0254 mol) se adaugă lent la o soluție de 2-(3,4-diclorfenil)-pirol-3-carbonitril (3,0 g; 0,0127 mol) în 100 ml de tetrahidrofuran. Reacția se agită câteva ore la temperatura de 25°C, până cromatografia (gel de silice;

100:100:1- eter: eter de petrol: acid acetic) va indica epuizarea reacției. Amestecul se evaporă în vid și se obține un reziduu cu conținut de pirol și succinimidă. Substanța solidă brută se dizolvă în 500 ml de eter și se agită cu scuturare cu 5 x 400 ml de apă pentru eliminarea succinimidei. Eterul se usucă deasupra sulfatului de sodiu și se evapoă în vid cu izolarea a 2 g (32,3%) de substanță solidă gri-brună, p.t. > 230°C (cu formare de vapori de culoare purpurie).

## EXEMPLUL 24

**2-Fenil-1-pirolin-4-carbonitril**

Soluția din acrilonitril (0,65 ml; 0,1 mol) și N-(trimetilsilil)metil-S-metil- benzotioimidat (2,4 g; 0,01 mol) în tetrahidrofuran (100 ml) se răcește până la - 5°C într-o baie cu gheață-acetonă. În timpul insuflării azotului, se adaugă în picături soluția de fluorură de tetrabutilamoniu (1,0 ml de 1 N soluție în tetrahidrofuran) și tetrahidrofuranul (20 ml) timp de 30 minute. Soluția se mai agită 30 minute la - 5°C, apoi se lasă să se încălzească lent până la temperatura ambiantă. Agitarea se continuă încă 18 ore și solventul se elimină în vid la o presiune redusă. Reziduu se distribuie între eter/apă și stratul de apă se extrage cu eter proaspăt. Stratul organic combinat se spală cu apă, apoi cu clorură de sodiu saturată. Soluția se usucă deasupra sulfatului de magneziu și răcirea filtratului cauzează precipitarea unei substanțe solide de culoare albicioasă (1,2 g; randamentul teoretic - 70%). Caracteristicile spectrale sunt identice celor ale materialului descris de Tsuge [J. Org. Chem. 52, 2523 (1987)].

Este calculat pentru  $C_{11}H_{10}N_2$ ; C 77,65 H 5,88 N 16,47

Calculat pentru  $C_{11}H_{10}N_2$ : C, 77,65; H, 5,88; N, 16,47.

Determinat: C, 77,55; H, 5,83; N, 16,39.

P.t. = 95...97°C.

## EXEMPLUL 25

**2-Fenil-pirol-4-carbonitril**

Sub cămașă de azot, 2,3-diclor-5,6-diciano-1,4-benzochinona (0,23 g; 0,001 mol) și 2-fenil-1-pirolin-4-carbonitrilul (0,17 g; 0,001 mol) se dizolvă în 1,2-dimetoxietan (13 ml) până la formarea unei soluții transparente de culoare portocalie. Într-o singură porție se adaugă piridină (0,08 ml; 0,001 mol), cauzând o încălzire ușoară (de circa 28°C), reacția fiind exotermă, și imediat se formează un precipitat de culoare verde-gri. Suspensia se agită la temperatura camerei pentru 18 ore, timp în care se evaporă în mare parte solventul. Reziduu semisolid de culoare cafenie se distribuie între eter și soluția de carbonat de sodiu semisaturată. Stratul apos de culoare roșie-cafenie se extrage dublu cu eter și straturile eterice combinate se spală cu apă proaspătă, apoi cu clorură de sodiu saturată. După uscarea deasupra sulfatului de magneziu, solventul se elimină sub o presiune redusă, se obține o substanță albă semisolidă. Acest material se recrystalizează din diclorură de etilen (tratarea DARCO) și se obțin cristale de culoare violet-deschisă (0,1 g).

Un produs identic se obține direct într-o singură etapă prin condensarea  $\alpha$ -cloracrilnitrilului și N-(trimetilsilil)metil-S-metil-benzotioimidatului, utilizând fluorura de tetrabutilamoniu în calitate de catalizator (analogic obținerii 2-fenil-1-pirolin-4-carbonitrilului, descrise anterior).

Calculat pentru  $C_{11}H_8N_2$ : C, 78,57; H, 4,76; N, 16,67.

Determinat: C, 78,65; H, 4,70; N, 16,43.

P.t. = 156...158°C.

## EXEMPLUL 26

**2,4-Dibrom-5-fenil-pirol-3-carbonitril**

Sub cămașă de azot, soluția de brom (0,6 ml; 0,012 mol) în cloroform (5 ml) se adaugă în picături timp de 20 minute la soluția agitată de 2-fenil-pirol-4-carbonitril (0,84 g; 0,05 mol) în cloroform (20 ml). Soluția obținută se agită 18 ore la temperatura camerei, apoi se elimină solventul sub o presiune redusă, se obține o substanță solidă, care se recrystalizează din  $C_2H_4Cl_2$  (tratarea DARCO) și dă produsul final dezirabil (0,6 g), p.t. = 239...242°C.

Calculat pentru  $C_{11}H_6Br_2N_2$ : C, 40,49; H, 1,84; Br, 49,08; N, 8,59.

Determinat: C, 39,88; H, 1,87; Br, 48,81; N, 8,48.

Prin procedeul descris în exemplele 24, 25 și 26, se obține, de asemenea, 2,4-dibrom-5-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitrilul, t.top. = 270...272°C (descompunere).

## EXEMPLUL 27

**3',4'-Diclor-3-(1,3-dioxolan-2-il)-propiofenonă**

La amestecul, agitat intens, de așchie metalică de magneziu (0,64 g, 26 mmol) în 10 ml de tetrahidrofuran la temperatura de 25°C, într-un balon cu trei găuri cu fundul rotund cu un volum de 100 ml, înzestrat cu termometru, cu pâlnie de alimentare de 60 ml și cu tub pentru alimentare cu azot, se adaugă în picături 2-(2-brometil)-1,3-dioxolan (4,7 g, 26 mmol) în 40 ml de tetrahidrofuran. Viteza de adăiere se ajustează astfel încât temperatura reacției în continuare să nu coboare sub 50°C. Reacția se agită apoi 1 oră la temperatura de 25°C. 120 ml de tetrahidrofuran se agită cu 3,4-diclorbenzoat de potasiu (5,0 g, 22 mmol) sub o atmosferă de azot. Soluția Grignard se elimină rapid prin decantare de pe așchiile de magneziu care nu au participat în reacție și se adaugă în picături la o suspensie de benzoat de potasiu agitată energic. Apoi reacția se agită 24 ore la temperatura de 25°C. La amestecul de reacție se adaugă 50 ml de eter dietilic și 15 ml de 3 N acid clorhidric și straturile se separă. Stratul organic se spală cu biocarbonat de sodiu apos saturat până la neutru, se mai spală o dată cu 10 ml de saramură. Uscarea deasupra sulfatului de sodiu și evaporarea într-un evaporator rotativ conduce la formarea unei substanțe semisolide, care se cromatografiază pe gel de silice, utilizând 3 : 1 hexan - acetat de etil, ca eluent, dă un ceto-acetal (4,3 g; 60%) sub formă de substanță solidă de culoare albă, p.t. 115...117°C.

## EXEMPLUL 28

**3-(3,4-Diclorbenzoil)propionaldehidă**

10 g (26 mmol) de 3',4'-diclor-3-(1,3-dioxolan-2-il) propiofenonă se adaugă la 30 ml de 0,2 M acid oxalic (obținut prin dizolvarea a 0,9 g de acid oxalic dehidratat în 30 ml de apă). Amestecul se încălzește în reflux 1 oră, apoi se lasă să se răcească.

Majoritatea etanolului se evaporă cu un evaporator rotativ și pe parcurs se adaugă 100 ml de eter dietilic cu 20 ml de bicarbonat de sodiu apos saturat. Straturile se separă și faza organică se usucă deasupra sulfatului de magneziu. Evaporarea într-un evaporator rotativ conduce la formarea unui ulei vâscos de culoare galbenă, din care după cromatografiere pe gel de silice, utilizând 3:1 hexan - acetat de etil, rezultă o ceto- aldehydă (63 g; 75%) sub formă de substanță solidă de culoare albă.

**EXEMPLUL 29****2-(3,4-Diclorfenil)pirol**

La suspensia de 3 - (3,4 - diclorbenzoil)propionaldehydă (6 g; 26 mmol) în 60 ml etanol absolut se adaugă acetat de amoniu (4 g; 52 mmol). Reacția se efectuează în reflux pentru 20 minute și se lasă să se racească. Majoritatea etanolului se evaporă într-un evaporator rotativ și se adaugă pe parcurs 200 ml 1:1 diclorometan- eter dietilic cu 50 ml de apă. Straturile se separă și faza organică se usucă deasupra sulfatului de sodiu. Evaporarea rotativă rezultă cu un ulei de culoare cafeniu-închisă, cromatografia căruia pe gel de silice, utilizând 3:1 hexan - acetat de etil, ca eluent, indică pirol (4,6 g; 83%) sub formă de substanță solidă de culoare cafeniu - deschisă, p.t. 49...51°C.

**EXEMPLUL 30****5-(3,4-Diclorfenil)pirol-2-carboxaldehydă**

La 10 ml de dimetilformamidă, agitată sub un strat de azot într-un balon de 50 ml cu fundul rotund, se adaugă oxidoclorură de fosfor (0,6 ml; 6,5 mmol) în picături cu o seringă. Soluția se încălzește și capătă o culoare galben - deschisă. Ea se amestecă 20 minute și în porții se adaugă 2-(3,4-diclorfenil) pirol (1 g; 47 mmol).

Suspensia obținută de culoare bej se agită 30 minute, apoi se încălzește până la temperatura de 50°C pentru 40 minute. La amestecul de reacție răcit se adaugă soluția de acetat de sodiu (10 g, 122 mmol) în 15 ml de apă și se agită 20 minute. Precipitatul de culoare bej se filtrează din amestecul de reacție și se usucă în aer 20 ore, se obține o aldehydă esențial pură (1,1 g; 95%), p.t. > 200 °C.

**EXEMPLUL 31****5-(3,4-Diclorfenil)pirol-2-carbonitril**

La suspensia din 5-(3,4-diclorfenil)pirol-2-carboxaldehydă (1,5 g; 6,2 mmol) în 20 ml de apă și 20 ml de etanol se adaugă acid hidroxilamin-0- sulfonic (0,7 g; 6,2 mmol). Reacția se conduce în reflux pentru 1 oră, timp în care apare un precipitat de culoare gri. După răcire, amestecul de reacție se filtrează și se obține un nitril în esență pur (1,5 g; 99%) sub formă de substanță solidă de culoare gri, p.t. 170...171°C.

**EXEMPLUL 32****3,4-Dibrom-5-(3,4-diclorfenil)pirol-2-carbonitril**

La soluția de 5-(3,4-diclorfenil)pirol-2-carbonitril (0,5 g; 2,1 mmol) în 20 ml de tetrahidrofuran sub un strat de azot se adaugă în porții N-bromsuccinimidă (0,8 g; 4,2 mmol). Reacția se agită la o temperatură de 20°C pentru 30 minute, apoi se adaugă 10 ml de apă și 40 ml de eter dietilic. Straturile se separă și stratul organic se usucă deasupra sulfatului de sodiu. Evaporarea rotativă, urmată de cromatografia ulterioară pe gel de silice, utilizând 3:1 hexan - acetat de etil, în calitate de eluent, conduce la formarea dibrompirolului (0,5 g; 60%) sub formă de substanță solidă de culoare cafenie, p.t. > 250°C.

**EXEMPLUL 33****4-Fenilpirol-3-carbonitril**

La amestecul din 5 g (39 mmol) de cinamonitril și 7,6 g (39 mmol) de (p- tolilsulfonil)metil izocianură în 35 ml de DMSO și 65 ml de eter se adaugă timp de 20 minute suspensia din hidrură de sodiu (1,11 g; 46 mmol) în 80 ml eter. Amestecul de reacție se menține sub un strat de azot pentru 1 oră, apoi se diluează cu eter și apă. Stratul eteric se separă, se usucă pe sulfat de magneziu și se concentrează în vid. Uleiul obținut se cromatografiază pe gel de silice, utilizând 1:1 cloroform - acetat de etil, și se obțin 2,5 g de substanță solidă de culoare gălbuie. După recristalizare din eter - hexan se obțin 1,15 g de substanță, p.t. 123...125°C. RMN M86-1077. (Tetrahedron Letters 5337 (1972): p.t. 128...129°C).

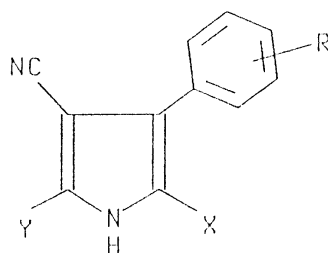
**EXEMPLUL 34****2,5-Diclor- 4- fenilpirol-3-carbonitril**

La amestecul agitat din 0,66 g (3,9 mmol) de 4-fenilpirol- 3-carbonitril în 20 ml de tetrahidrofuran uscat, răcit până la 6°C într-o baie cu gheață, se adaugă cu seringă 0,66 ml (1,11 g; 8,2 mmol) de clorură de sulfură timp de 4 minute. Amestecul se menține la temperatura de 5-10°C pentru încă 45 minute și apoi se agită încă 30 minute fără baia cu gheață. Amestecul de reacție se toarnă în 80 ml de acetat de etil și 40 ml apă, faza organică se separă, se spală cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu. Filtrarea printr-o coloană scurtă de gel de silice, clătirea cu acetat de etil și concentrarea filtratelor combinate în vid dau 0,95 g de substanță întunecată. Recristalizarea din cloroform rezultă cu 0,42 g de cristale de culoare albicioasă, p.t. 195...196°C (descompunere).

Analiza calculată pentru C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C, 55,72; H, 2,55; N, 11,82; Cl, 29,91.

Determinată: C, 55,66; H, 2,65; N, 11,69; Cl, 29,97.

Prin procedeele din exemplele 33 și 34 se obțin următorii analogi. Pentru sinteza 2,6-dibrom-4-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitrilului, în procedeul exemplului 33 se utilizează bromul în dioxan pentru substituirea clorurii de sulfură și tetrahidrofuranului.



R	X	Y	P.t., °C	
4-Cl	Cl		Cl	237...240 (descomp.)
4-Cl	Cl		Cl	103...206
4-Cl	Cl		Br	> 245

## EXEMPLUL 35

**Etil-4-(p-clorfenil)-pirol-3-carboxilat**

La amestecul din 5,63 g 60% hidrură de sodiu/ suspensie de ulei în 200 ml de eter uscat sub cămașă de azot se adaugă printr-o pâlnie de adiție un amestec din 23,5 g (122 mmol) de etil-p-clorcinaamat și 19,4 g (122 mmol) de (p-tolilsulfonil)metil izocianură în soluție în 180 ml de eter și 80 ml de dimetil-sulfonid. Timpul de adiție este de circa 20 minute și rezultă cu un reflux de intensitate redusă a amestecului. Amestecul se agită încă 10 minute și se diluează cu 100 ml de apă, se extrage de 4 ori cu eter, se usucă pe sulfat de magneziu și se concentrează în vid. Substanța solidă obținută se recrystalizează din diclorură de etilen și se obțin 7,8 g de cristale, p.t. 137...138°C.

Analiza calculată pentru C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub>: C, 62,53; H, 4,81; N, 5,61; Cl, 14,23.

Determinată: C, 61,31; H, 5,12; N, 5,32; Cl, 14,57.

La concentrarea soluției-mamă pentru cristalizare adițional se formează ester brut, care este condus în etapa de saponificare.

## EXEMPLUL 36

**3-(p-Clorfenil)-pirol**

Amestecul din 22,0 g de etil-4-(p-clorfenil)-pirol-3-carboxilat brut, format prin recrystalizarea soluției-mamă și recrystalizarea produsului în etapa precedentă, se agită în reflux cu 150 ml de 10% hidroxid de sodiu apos pentru 2,5 ore. Amestecul se răcește, se extrage cu eter și se acidulează, se formează un precipitat, care după colectare și uscare cântărește 11,6 g.

Amestecul din 10,5 g de acid în 100 ml de β-etanolină se încălzește în reflux 3 ore. După răcire, amestecul se toarnă în 400 ml de gheață și amestecul obținut se extrage de 4 ori cu cloroform. Soluția de cloroform, după uscare pe sulfat de magneziu și tratare cu cărbune activat, se concentrează în vid și se obține o substanță solidă de culoare cafenie. Cromatografia pe silicagel cu utilizarea 1:1 acetat de etil-hexanului dă o substanță solidă de culoare albă, p.t. 117...118 °C.

## EXEMPLUL 37

**3-(p-Clorfenil)-pirol-2-carboxaldehidă**

La amestecul din 0,86 g (12 mmol) de dimetilformamidă în 10 ml diclorură de etilenă, menținut sub un strat de azot și răcit într-o baie cu gheață, se adaugă timp de 25 minute 1,49 g (12 mmol) de clorură de oxalil în 10 ml diclorură de etilenă. Baia cu gheață se elimină, amestecul se agită suplimentar 15 minute și se răcește repetat în baia cu gheață. La acest amestec se adaugă 1,5 g (8,5 mmol) de 3-(p-clorfenil)-pirol în 25 ml diclorură de etilenă timp de 20 min. Baia cu gheață se înlătură și după o agitare suplimentară timp de 30 minute, amestecul se toarnă în 50 ml de apă-gheață și 6 ml de 50% hidroxid de sodiu. Amestecul obținut se extrage cu eter și cloroform. Amestecul organic combinat se usucă pe sulfat de magneziu și se concentrează în vid. Purificarea substanței solide obținute prin cromatografia pe silicagel, utilizând 1:1 acetat de etil - hexan, conduce la formarea a 0,63 g de substanță solidă albicioasă, care se utilizează direct pentru transformarea până la 3-(p-clorfenil)-pirol-2-carbonitril.

## EXEMPLUL 38

**3-(p-Clorfenil)-pirol-2-carbonitril**

Amestecul din 0,63 g (3,1 mmol) de 3-(p-clorfenil)-pirol-2-carboxaldehidă în 10 ml de apă se agită și se răcește cu gheață, adiționând lent 0,52 g (4,6 mmol) de hidroxilamin-o-acid sulfonic în 10 ml de apă. După adiție, se elimină baia cu gheață și amestecul se încălzește 25 minute.

Substanța solidă obținută după răcire se colectează și, conform RNM, ea reprezintă un amestec de produs și de aldehidă inițială. Acest amestec se supune unei reacții similare cu adiția suplimentară a 0,49 g (4,2 mmol) de acid hidroxilamin-o- sulfonic într-un volum total de 30 ml de apă. Amestecul se încălzește la 60-70°C 20 minute, apoi se răcește și substanțele solide obținute se colectează și se purifică prin cromatografia pe silicagel, utilizând 1:1 acetat de etil - hexan, se obțin 0,46 g de substanță solidă de culoare roz, p.t. 114...115°C.

## EXEMPLUL 39

**4,5-Dibrom-3-(p-clorfenil)-pirol-2-carbonitril**

La amestecul din 0,40 g (2,0 mmol) de 3-(p-clorfenil)pirol-2-carbonitril în 25 ml de cloroform se adaugă 0,63 g (4,0 mmol) de brom. După 20 minute, precipitatul format se colectează și se recrystalizează din acetat de etil, se obțin 0,21 g de cristale de culoare roz, p.t. > 250 °C.

Analiza calculată pentru C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>ClCN: C, 36,62; H, 1,39; Br, 44,38; Cl, 9,85; N, 7,77.

Determinată: C, 36,92; H, 1,32; Br, 44,62; Cl, 9,88; N, 7,50.

#### EXEMPLUL 40

##### **Etil-5-brom-4-(p-clorfenil)pirol-3-carboxilat**

Etil 4-(p-clorfenil)pirol-3-carboxilatul (1,6 g; 0,0064 mmol) se dizolvă în tetrahidrofuran (40 ml) și în porții mici se adaugă N-bromsuccinimidă (1,14 g; 0,064 mmol) la temperatura de 25 - 28°C. După adăugarea completă a compușilor, soluția se agită peste noapte la temperatura camerei, apoi se concentrează în vid și reziduul solid format se distribuie între apă și eter. Stratul eteric se separă și se usucă pe sulfat de magneziu. Prin tratarea extractului de eter se obțin 1,9 g (90%) de substanță solidă de culoare albă, care se purifică prin agitare cu un amestec 80/20 hexan/acetat de etil. Substanța solidă insolubilă (1,3 g; 62%) se colectează, p.t. 161...164 °C.

Calculat pentru  $C_{13}H_{11}BrClNO_2$ : C, 47,50; H, 3,34; N, 4,26; Br, 24,33; Cl, 10,80.

Determinat: C, 47,39; H, 3,38; N, 4,12; Br, 24,29; Cl, 10,77.

#### EXEMPLUL 41

##### **Acidul 5-brom-4-(p-clorfenil)pirol-3-carboxilic**

La 200 ml de 10% hidroxid de sodiu se adaugă (15 g; 0,045 mmol) de etil 5-brom-4-(p-clorfenil)pirol-3-carboxilat și suspensia se încălzește în reflux. După dizolvarea completă, amestecul se conduce în reflux încă 40 minute adițional, apoi se răcește, se filtrează și filtratul se acidulează. Precipitatul de culoare albă (8,0 g; 58%) se colectează și se usucă. Substanța solidă are p.t. > 205°C și RMN ( $d_6$ -DMSO) indică un proton de pirol la 7,52 (duplet). Analiza spectroscopică de masă de asemenea corelează pentru compusul monobromurat.

#### EXEMPLUL 42

##### **2-Brom-3-(p-clorfenil)pirol**

La aminoetanol (24 ml) se adaugă acidul 5-brom-4-(p-clorfenil)pirol-3-carboxilic (8,0 g; 0,026 mmol) și suspensia se încălzește lent până la circa 110-120°C și se menține la această temperatură pentru 1 oră. Soluția se răcește, se toarnă în apă și se extrage cu eter. Cromatografia în strat subțire (75/25, hexan/acetat de etil) a extractului eteric indică o pată majoră foarte mobilă și un component minor cu o mobilitate mai redusă. La tratarea cu eter se formează o substanță solidă întunecată (4,0 g; 56%) care reprezintă 2-brom-3-(p-clorfenil)pirolul, utilizată imediat pentru prepararea 5-brom-4-(p-clorfenil)pirol-2-carbonitrilului.

#### EXEMPLUL 43

##### **5-Brom-4-(p-clorfenil) pirol-2-carbonitril**

O mostră proaspăt preparată de 2-brom-3-(p-clorfenil)pirol (4,0 g; 0,015 mmol) se dizolvă în dimetoxietan uscat (25 ml). Apoi, menținându-se temperatura sub 25°C, se adaugă clorsulfonil izocianat (3,08 g; 0,022 mmol). După agitare peste noapte, soluția se tratează cu dimetilformamidă (6 ml) și se agită 3 ore. În final, soluția se toarnă în apă și se obține un precipitat solid de culoare cafenie (3,8 g, 90%). Cromatografia uscată pe coloană (80/20 hexan/acetat de etil) dă 1,4 g (33%) de substanță solidă de culoare albă, p.t. 202...204°C.

Analiza calculată pentru  $C_{11}H_6BrClN_2$ : C, 46,90; H, 2,13; N, 9,95; Cl, 12,61; Br, 28,39.

Determinată: C, 47,20; H, 2,09; N, 9,80; Cl, 12,36; Br, 27,42.

#### EXEMPLUL 44

##### **3,5-Dibrom-4-(p-clorfenil) pirol-2-carbonitril**

O mostră de 5-brom-4-(p-clorfenil) pirol-2-carbonitril (2,2 g; 0,0078 mmol) se dizolvă în 30 ml dioxan uscat. Soluția se încălzește cu brom (1,3 g; 0,008 mmol) în dioxan (20 ml) și apoi se agită peste noapte la temperatura camerei. Amestecul de reacție se toarnă în apă, procesul este însoțit de precipitarea unei substanțe solide de culoare cafeniu-roșcată (2,6 g; 92%).

O parte (1,6 g) se purifică prin flash-cromatografie cu utilizarea 75/25 hexan/ acetat de etil și se obțin 0,8 g de substanță solidă, p.t. 191...194°C.

Analiza calculată pentru  $C_{11}H_5Br_2ClN_2$ : C, 36,61; H, 1,38; N, 7,76; Cl, 9,84; Br, 44,3.

Determinată: C, 37,46; H, 1,25; N, 7,41; Cl, 9,53; Br, 42,99.

#### EXEMPLUL 45

##### **3-(3,4-Diclorfenil)-4-nitropirol**

Hidrura de sodiu (2,66 g de 60% suspensie în ulei se clătește cu eter uscat, 66 mmol) se suspensează în 150 ml de eter uscat. La acest amestec se adaugă timp de 15 minute un amestec din 12,0 g (5,5 mmol) de 3,4-diclor-β-nitrostiren și 10,8 g (5,5 mmol) de p-tolisulfonil)metil izocianură în 50 ml de dimetilsulfoxid și 150 ml de eter. Amestecul se agită pentru 1,5 ore și apoi se diluează cu 150 - 200 ml de apă și adițional cu eter. Stratul eteric se separă, se usucă deasupra sulfatului de magneziu și se concentrează în vid. Produsul brut obținut (10,6 g) se purifică prin cromatografia pe silicagel, utilizând un amestec de 4:1 de cloroform și acetat de etil. 7,2 g de substanță solidă se recrystalizează din cloroform - acetat de etil - hexan și se obțin 3,0 g de substanță solidă de culoare galbenă, p.t. 187...188°C (descompunere).

Analiza calculată pentru  $C_{10}H_6Cl_2N_2O_2$ : C, 46,72; H, 2,35; N, 10,90.

Determinat: C, 46,96; H, 2,60; N, 9,77.

#### EXEMPLUL 46

##### **2,5-Diclor-3-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirol**

La amestecul de 3-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirol (2,5 g; 9,7 mmol) în 200 ml de cloroform încălzit până la circa 40°C se adaugă timp de 1 minut 2,95 g (22 mmol) clorură de sulfură. Încă peste o oră amestecul se diluează cu 100 ml de soluție saturată de bicarbonat de sodiu și 300 ml eter. Stratul organic se separă și se usucă deasupra sulfatului de magneziu, se concentrează în vid și se obține o substanță solidă de culoare cafenie, care se cromatografiază pe gel de silice utilizând 4:1 cloroform - acetat de

etil. Frația din substanța solidă de culoare portocalie se recrystalizează din cloroform și apoi se cromatografiază pe silicagel utilizând 4:1 cloroform - acetat de etil și se formează 0,36 g de substanță solidă, p.t. 193...194°C.

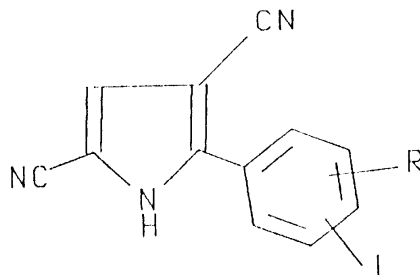
În mod similar, prin procedeele expuse anterior în exemplele 45 și 46 se obține 2,5-diclor-3-nitro-4-fenilpirolul, p.t. 193...194°C (descompunere).

#### EXEMPLUL 47

##### 5-(p-Clorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril

O mostră de 2-p-clorfenil-3-cianopirol, preparată prin procedeul descris în exemplul 4 (3,0 g; 0,015 mol) se dizolvă în 50 ml de dimetoxietan. La această soluție se adaugă clorsulfonilizocianat (3,39 g; 0,024 mol). Adiția este exotermică și necesită o oarecare răcire. După agitare timp de 3 ore la temperatura camerei, se adaugă dimetilformamidă (6-7 ml) și soluția se agită încă 4 ore, se toarnă în apă, se formează un precipitat solid de culoare albă (3,4 g; 100%). O mostră de 1,0 g se purifică prin dizolvare în acetat de etil și soluția se conduce printr-o pilnie de filtrat prin scurgere umplută cu gel de silice. Filtratul se concentrează și se obțin 0,7 g de substanță solidă de culoare albă, p.t. 235...240°C.

Prin procedeul conform exemplului 47 se obțin următorii analogi:



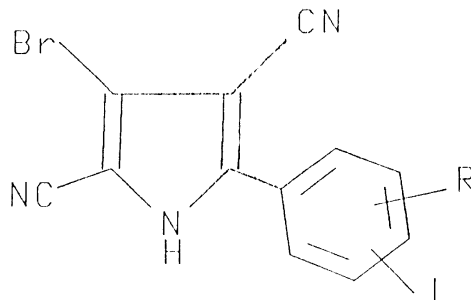
R	L	p.t., °C
3-Cl	4-Cl	> 225
H	4-OCF <sub>3</sub>	185...190
H	4-CF <sub>3</sub>	180...185

#### EXEMPLUL 48

##### 3-Brom-5-(p-clorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril

O mostră de 5-(p-clorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril (1,0 g; 0,004 mol) se dizolvă în 20 ml de dioxan și se adaugă soluția de brom (0,8 g; 0,005 mmol) în dioxan (10 ml). Soluția se agită câteva ore la temperatura camerei, apoi se toarnă în apă, proces însoțit de precipitarea unei substanțe solide (1,2 g; 100%), p.t. > 225 °C. Analiza spectrului de masă a mostrei atestă identitate cu structura dezirabilă.

Prin procedeul conform exemplului 48 se obțin adițional următorii compuși:



R	L	p.t., °C
3-Cl	4-Cl	> 250
H	4-OCF <sub>3</sub>	218...223
H	4-CF <sub>3</sub>	239...242

#### EXEMPLUL 49

##### Bromfumaronitril

Sub cămașă de azot, fumaronitrilul (15,6 g; 0,2 mol) în cloroform (150 ml) se încălzește în reflux, se obține o soluție transparentă. Timp de 30 minute se adaugă în picături soluția de brom (5,3 g; 0,2 mol) în cloroform (25 ml) și soluția se decolorează lent, se degajă un fum acid (confirmat de hârtia pentru testul pH). Soluția se conduce în reflux încă 90 minute, timp în care decolorarea devine mai pronunțată. Soluția se răcește și solventul se elimină sub o presiune redusă, se formează un ulei de culoarea chihlimbarului (greutatea este aproximativ identică cu cea teoretică pentru bromfumaronitril). Uleiul se distilează (0,2 mm ai coloanei de mercur) prin metoda "balon pe balon", menținând temperatura sub 120°C (la temperatură mai înaltă se produce descompunerea rapidă a materialului). Se obține o substanță semisolidă, care apoi se transformă în substanță solidă ceroasă de culoarea chihlimbarului, p.t. 43...47°C.

Analiza calculată pentru C<sub>4</sub>HBrN: C, 30,57; H, 0,64; N, 17,83.

Determinată: C, 29,13; H, 0,67; N, 16,94.



## EXEMPLUL 50

**2-Fenil-pirol-3,4-dicarbonitril**

Sub cămașă de azot, soluția de bromfumarionitril (4,7 g; 0,03 mol) și N-(trimetilsilil)metil-S-metilbenzen-tioimidat (7,1 g; 0,03 mol) în hexametilfosforamidă (HMFA) (35 ml) se agită la temperatura camerei. Într-o singură porție se adaugă apă (1,6 ml; 0,09 mol), se spală cu HMFA (10 ml). Soluția aproape imediat se încălzește, reacția fiind exotermă temperatura atinge rapid nivelul de 100°C înainte de a se reduce. Soluția obținută de culoare roșie închisă se agită la temperatura ambiantă 20 ore. Amestecul de reacție se toarnă în apă cu gheață, se obține un material vâscos care se transformă lent în particule dispersate de substanță solidă de culoare bej. Acest material se colectează prin filtrare, se spală cu apă rece și se usucă pe filtru. După o uscare suplimentară (în vid, 60°C) materialul se recristalizează repetat din dicloretan (tratare DARCO) și se obține un praf de culoare albă.

Calculat pentru  $C_{12}H_7N_3$ : C, 74,61; H, 3,63; N, 21,76.

Determinat: C, 74,45; H, 3,84; N, 21,61.

P.t. 197...200 °C.

## EXEMPLUL 51

**2-Brom-5-fenilpirol-3,4-dicarbonitril**

Sub cămașă de azot, 2-fenil-pirol-3,4-dicarbonitrilul (1,4 g; 0,0075 mol) se adaugă în cloroform (35 ml), care dizolvă în mare parte substanța solidă. În picături, timp de 20 minute se adaugă soluția de brom (0,4 ml; 0,008 mol) în cloroform (5 ml). Inițial culoarea dispare rapid, însă cu formarea unui nou precipitat solid rășinos culoarea se menține. După agitare timp de 30 minute la temperatura camerei, amestecul se încălzește în reflux și se obține o substanță solidă constituită din mult mai multe particule. După 90 minute de încălzire în reflux, amestecul de reacție se răcește și o alicotă se elimină și se analizează (cromatografia lichidelor înaltă eficientă -HPLC), se indică persistența a circa 60% de material inițial. Într-o singură porție se adaugă brom proaspăt (0,2 ml; 0,004 mol) și refluxul se continuă încă 45 minute, după care într-o alicotă se indică prezența a 10% de material inițial restant. La suspensia încălzită în reflux se adaugă o altă porție de brom proaspăt (0,2 ml; 0,004 mol) și refluxul se continuă alte 30 de minute. Suspensia se răcește și se agită la temperatura camerei 18 ore. Solventul se elimină sub o presiune redusă, se obține o substanță solidă de culoare verzuie, care se extrage cu cloroform fierbinte, se formează un reziduu întunecat. Extractul se tratează cu DAICO și se filtrează fierbinte. Filtratul transparent de culoare galbenă începe rapid să depună un precipitat de culoare albă. După răcire până la -10°C, prin filtrare se colectează substanța solidă de culoare albă.

Analiza calculată pentru  $C_{12}H_6BrN_3$ : C, 52,94; H, 2,21; N, 15,44; Br, 29,41.

Determinat: C, 51,64; H, 2,35; N, 14,91; Br, 28,69.

P.t. =225...258°C.

## EXEMPLUL 52

**2-(3,4-Diclorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril**

La anhidrida acetică (50 ml) și 90% acid azotic (0,6 ml) se adaugă 2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitrilul (3,0 g; 0,013 mol), reacția fiind slab exotermă. Amestecul se încălzește lent până la 30°C și se menține la temperatura de 30-33°C până la transformarea completă în soluție. Treptat se formează precipitate solide noi. Amestecul se agită pentru 2-3 ore la temperatura camerei și se toarnă în apă și gheață pentru descompunerea anhidridei acetice. După agitare timp de 1 oră, amestecul se filtrează și substanța solidă (2,9 g; 82%) se colectează și se usucă. O porție (1,5 g) se purifică prin cromatografia pe coloana de silicagel, utilizând 75/25 hexan/acetat de etil, în calitate de eluent, se obțin 0,7 g de substanță solidă de culoare galbenă, p.t. 228...231 °C.

Analiza calculată pentru  $C_{11}H_5Cl_2N_3O_2$ : C, 46,80; H, 1,77; N, 14,89; Cl, 25,17.

Determinat: C, 46,50; H, 1,96; N, 14,27; Cl, 24,30.

Prin aceleași procedee, însă utilizând în calitate de material inițial 2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitrilul se obține 2-(p-clorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril, p.t. 201...206°C. De asemenea, prin același procedeu din 2-(p-trifluormetilfenil)pirol-3-carbonitril se obține 2-(p-trifluormetilfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril, p.t. 164...165,5°C.

## EXEMPLUL 53

**4-Brom-2-(3,4-diclorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril**

2-(3,4-Diclorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitrilul (0,5 g; 0,0017 mol) se dizolvă în dioxan uscat (10 ml). La această soluție se adaugă brom (0,28 g; 0,0017 mol) în dioxan. După agitare peste noapte, soluția se toarnă în apă, proces însoțit de formarea unui precipitat solid de culoare cafenie-roșie (0,54 g; 88%). Recristalizarea din acetonitril (5 ml) dă 0,26 g de substanță solidă de culoare cafenie-roșie, p.t. 195...200°C.

Analiza calculată pentru  $C_{11}H_4BrCl_2N_3O_2$ : C, 36,57; H, 1,10; N, 11,63; Br, 22,13; Cl, 19,67. Determinată: C, 36,46; H, 1,29; N, 11,50; Br, 21,63; Cl, 19,28.

Prin procedeul exemplului 53, însă pornind de la 2-(p-clorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril se obține 4-brom-2-(p-clorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitrilul, p.t. 180...185°C.

## EXEMPLUL 54

**5-(3,4-Diclorfenil)-4-nitropirol-2-carbonitril**

La suspensia din 5-(3,4-diclorfenil)pirol-2-carbonitril (1,2 g; 5,1 mmol) în 25 ml de anhidridă acetică la temperatura de 30°C, în atmosferă de azot, se adaugă în picături 90% acid azotic (0,3 ml; 5,1 mmol). Reacția fiind exotermă, ridică temperatura amestecului de reacție până la 45°C și se obține o soluție de culoare verde. După 2 ore de agitare, reacția se toarnă în 50 ml de apă și se agită intens pentru 5 minute. Precipitatul de culoare bej format se filtrează și se dizolvă într-o cantitate minimă de acetonă. Cromatografia pe gel de silice rezultă cu nitropirol (1,2 g; 84%) sub formă de substanță solidă albicioasă, p.t. > 200 °C.

## EXEMPLUL 55

**3-Brom-5-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirol-2-carbonitril**

La suspensia din 5-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirol-2-carbonitril (0,6 g; 2,1 mmol) în 10 ml dioxan la temperatura de 25°C sub un strat de azot se adaugă în picături soluția de brom (0,3 g; 2,1 mmol) în 5 ml dioxan. Reacția se agită peste noapte. Adiția a 50 ml apă cauzează precipitarea unei substanțe solide de culoare galbenă, care se colectează și se usucă în vid (50 mm Hg, 45°C), se formează pirolul bromurat (0,7 g; 90%) sub formă de substanță solidă de culoare gălbuie, t.top. > 200 °C.

## EXEMPLUL 56

**4-(p-Clorfenil)-2-(trifluormetil)-2-oxazolin-5-onă**

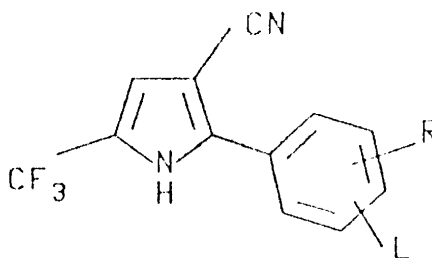
Într-o singură porție, anhidrida trifluoracetică (1,7 ml; 0,012 mol) se adaugă la 2- (p-clorfenil)glicina (11,4 g; 0,06 mol) în formă de pulbere, cauzând încălzirea imediată până la circa 40°C, în baza reacției exoterme, totodată pe suprafața substanței solide apare culoarea galbenă. În procesul încălzirii amestecului până la 70°C, substanța solidă în mare parte se dizolvă cu formarea unui ulei de culoare chihlimbariu - portocalie. Dizolvarea completă se înregistrează peste circa 2 ore. Încălzirea se continuă încă o oră. Solventul se elimină sub presiune redusă într-un evaporator rotativ. Se adaugă de două ori toluen, care apoi se elimină sub presiune redusă, însă persistă mirosul pronunțat al acidului trifluoracetic. Această substanță semisolidă (randamentul teoretic, puritatea > 90% prin cromatografia lichidelor înalt rezolutivă - HPLC) prezintă un compus identificat anterior și se utilizează în etapa următoare fără purificare ulterioară.

## EXEMPLUL 57

**2-(p-Clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril**

4-(p-clorfenil)-2-(trifluormetil)-2-oxazolin-5-ona (2,5 g; 0,01 mol) se dizolvă în nitrometan (50 ml). Într-o singură porție, la soluția obținută se adaugă 2- cloracrilnitrilul (8,0 ml; 0,10 mol) și soluția obținută se agită 18 ore în reflux în atmosferă de azot. Răcirea soluției de culoare roșie - cafenie până la -5°C într-o baie cu gheață-acetonă cauzează formarea unui precipitat, care se colectează prin filtrare și se spală cu o cantitate mică de nitrometan rece. Substanța solidă obținută de culoare cafenie - roșie se recrystalizează din diclorură de etilenă fierbinte, se formează un produs sub formă de cristale albe (1,8 g; 56% teoretic), p.t. 238...241°C (descompunere).

Utilizând arilglicina potrivită în procedeul exemplului 55 și urmând procedeul acestui exemplu, se obțin următorii 2-aril-5-(trifluormetil)pirol-carbonitrili:



R	L	p.t., °C
H	H	215...218
H	4-CH <sub>3</sub>	191...193
H	4-OCH <sub>3</sub>	168 ...180 (descomp.)
3-Cl	4-Cl	245...246 (descomp.)
H	4-CF <sub>3</sub>	218...219

## EXEMPLUL 58

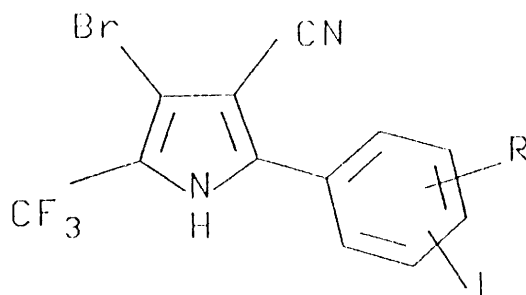
**4-Brom-2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril**

Sub cămașă de azot, suspensia sau 2-(p-clorfenil)-5-(trifluormetil)pirol-5-carbonitrilul (1,6 g; 0,005 mol) în acid acetic (25 ml) se încălzește la circa 60°C, temperatură la care se dizolvă complet materialul cu formarea unei soluții transparente. La soluția condusă în reflux se adaugă în picături, timp de 15 minute, soluția de brom (0,8 ml; 0,015 mol) în acid acetic (10 ml). Soluția se conduce în reflux timp de 6 ore, apoi se agită 18 ore la temperatura camerei. HPLC a amestecului de reacție indică conversia de circa 80% a produsului. Amestecul se încălzește iarăși până la reflux și se adaugă în picături o cantitate semnificativă de brom (0,5 ml; 0,01 mol) în acid acetic (5 ml). După refluxul timp de 3 ore, în alicotă se determină transformarea >95% de produs. Reacția se răcește și solventul se elimină sub presiune redusă într-un evaporator rotativ, se obține o substanță solidă de culoare gri închis. La amestec se adaugă toluen și apoi se elimină sub o presiune redusă, însă mirosul de acid acetic persistă. Cantitatea totală de material se dizolvă în toluen fierbinte (75 ml), soluția difuză formată se tratează cu filtrul DARCO și se filtrează. La răcire la temperatura ambiantă, în soluția de culoare roz pal se depune un precipitat sub formă de substanță solidă de culoare albă. După răcire în congelator substanța solidă se colectează prin filtrare, se spală cu hexani și se usucă pe filtru. Uscarea adițională în vid la temperatura de 45°C conduce la formarea produsului (1,2 g; circa 60% teoretic), p.t. 247...250°C (descompunere).

Analiza calculată pentru C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>BrClF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: C, 41,20; H, 1,43; N, 8,01; Br, 22,89; Cl, 10,16; F, 16,31.

Determinată: C, 41,27; H, 1,48; N, 8,10; Br, 22,42; Cl, 10,16; F, 16,03.

Prin bromurarea 2-aril-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitrilului potrivit, obținut prin procedeul conform exemplului 57, conform descrierii anterioare, suplimentar se obțin următorii compuși:



R	L	P.t., °C
H	H	235...238
H	4-CH <sub>3</sub>	244...245
3-Cl	4-Cl	218...223
H	4-CF <sub>3</sub>	225...226

## EXEMPLUL 59

**2-(4-Clorfenil)-5-trifluormetil-pirol-3,4-dicarbonitril**

Anhidrida trifluoracetică (3,1 ml; 0,022 mol) se adaugă într-o singură porție la (4- clorfenil)glicină (2,0 g; 0,011 mol), cauzând colorarea imediată în galben și apariția unei anumite cantități de flegmă. Amestecul se încălzește lent până la reflux, cauzând dizolvarea completă a materialului cu formarea unei soluții de culoare gălbuie - portocalie, care se încălzește suplimentar timp de 2 ore. Amestecul de reacție se răcește și solventul se elimină sub presiune redusă. Se adaugă repetat toluen și se elimină ulterior sub o presiune redusă, se formează un ulei vâcos ( $\nu(\text{co})=1800 \text{ cm}^{-1}$ ). Acest reziduu se dizolvă (unele particule insolubile) în  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (40 ml) și într-o singură porție se adaugă bromfumaritril (2,7 g; 0,018 mol). Soluția obținută se încălzește în reflux 18 ore, se obține o soluție de culoare roșie închisă. Solventul se elimină sub o presiune redusă și reziduuul întunecat se dizolvă în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , unele particule insolubile se elimină prin filtrare.

Materialul se fracționează prin cromatografie uscată pe coloană (silicagel, 3% 2-PrOH în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) și se selecționează fracțiile potrivite. Evaporarea unei fracții conduce la formarea compusului dezirabil sub formă de substanță solidă, care se recristalizează din  $\text{CH}_3\text{CN}$  (tratarea DARCO) cu formarea unei substanțe solide de culoare galbenă - pală (0,2 g), p.t. = 238...241°C (descompunere).

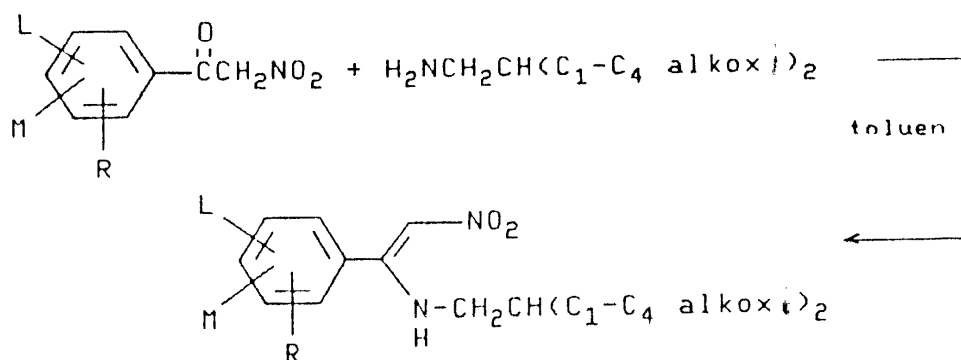
## EXEMPLUL 60

 **$\alpha$ -(2,2-dietoxietilamino)- $\beta$ -nitrostiren și 3-nitro-2-fenilpirol**

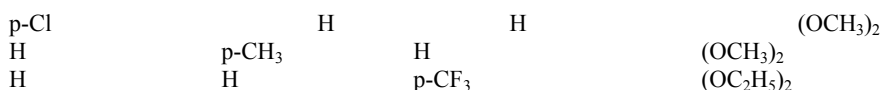
Alfa-nitro acetofenona (5,7 g; 0,0345 mol) se ia în 100 ml de toluen și se adaugă 4,6 g (0,0345 mol) de amino acetaldehidă dietilacetal. Reagenții se plasează într-un balon cu fundul rotund de 250 ml înzestrat cu captatorul Dean-Starck. Captatorul se umple cu site moleculare 4A și amestecul se încălzește în reflux 18 ore. Toluenu se elimină în vid, se formează 8,36 g de  $\alpha$ -(2,2-dietoxietilamino)- $\beta$ -nitrostiren sub formă de ulei de culoare cafenie. La acest ulei se adaugă 50 ml de acid clorhidric concentrat. La agitarea prin rotirea balonului uleiul se transformă într-o suspensie de culoare galbenă. Peste 10 minute substanța solidă se filtrează și se obțin 2,48 g de substanță solidă de culoare galbenă. Recristalizarea din eter/acetat de etil/hexan rezultă cu 2 fracții ale produsului: 2,08 g, t.top 190 - 192°C (31%).

Max. IR 1485  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ), H-RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$ )  $\delta$  6,73 (multiplet, 2H), 7,46 (multiplet, 5H).

Alți compuși ai  $\beta$ -nitrostirenului se pot obține prin reacția, descrisă anterior, prin substituirea  $\alpha$ -nitroacetofenonei substituie potrivite cu  $\alpha$ -nitroacetofenonă și/sau 2,2- di((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi)etilamina potrivită cu amino acetaldehida dietilacetal, se obțin compușii următori:



L	M	R	((C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )alcoxi) <sub>2</sub>
H	H	p-CH <sub>3</sub> OCO	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
H	p-CH <sub>3</sub>	H	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
H	m-OCH <sub>3</sub> p-OCH <sub>3</sub>	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
H	-CH=CH-CH=CH-	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>



## EXEMPLUL 61

**2,3-Diclor-4-nitro-5-fenilpirol**

Amestecul din 3-nitro-2-fenilpirol (1,56 g; 0,0083 mol) în 60 ml dioxan se răcește într-o baie cu gheață cu adăția concomitentă în picături a 25,9 g (0,0182 mol) de hipoclorură de sodiu comercializată. După agitare timp de 45 minute, amestecul se acidulează cu acid clorhidric concentrat. Se adaugă apă și eter dietilic. Straturile se separă și stratul organic superior se spală cu apă, se usucă deasupra sulfatului de magneziu anhidru, se concentrează în vid și se obțin 2,21 g de substanță solidă de culoare galbenă. Purificarea prin cromatografie cu utilizarea gelului de silice și eluarea cu rații crescânde de acetat de etil/hexan dă, după tratare cu aburi, 0,77 g de substanță solidă de culoare galbenă (36%), p.t. 190...190,5°C.

Analiza calculată pentru C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>: C, 46,72; H, 2,35; N, 10,90.

Determinată: C, 46,96; H, 2,86; N, 10,02.

## EXEMPLUL 62

**Aprecierea efectului insecticid și acaricid**

Toate testările sunt pregătite în prealabil, utilizându-se materiale tehnice. Toate concentrațiile, prezentate în continuare aici, se exprimă în unități de ingredient activ. Toate testările se efectuează la temperatura de 27°C.

***Spodoptera eridania* (păduche - țestos sudic) în stadiul trei de dezvoltare**

Frunzele fasolei de lima, cu lungimea de 7 - 8 cm sunt cufundate în suspensia testată, care se agită pentru 3 secunde, apoi se amplasează sub cupolă pentru uscare. Frunza se plasează în cutia Petri 100x100 mm, în care se află hârtie umedă de filtru și 10 omizi în stadiul 3 de dezvoltare. Cutia se menține 5 zile pentru observări asupra mortalității, reducerii alimentării și a altor interferențe cu năpârlirea normală.

***Spodoptera eridania*, 7 zile restante**

Plantele, tratate conform testării anterioare, se mențin 7 zile în seră sub lămpi de mare intensitate. Aceste lămpi modelează efectul unei zile însorite din iunie din zona New-Jersey. Frunzele sunt expuse pentru 14 ore, atât cât este stabilită durata zilei. Peste 7 zile, frunzele se adună și se apreciază, analogic evaluării din testul anterior.

***Aphis fabae*, stadii variate de dezvoltare, afidele leguminoaselor**

Ghivecele care conțin câte o singură plantă de condurașul doamnei (*Tropaeolum sp.*) cu înălțimea de circa 5 cm se contaminează cu circa 100...200 afide cu o zi înainte de testare.

Fiecare ghiveci se pulverizează cu formularea testată cu 2 schimbări bruște intense a direcției de rotație, efectuând 4 turații pe minut în jurul tulpinii. Pentru pulverizare s-a utilizat pulverizatorul DeVilbis nr.154.

Canula pulverizatorului se ține la distanță de 15 cm de plantă, iar lichidul pulverizat este orientat astfel încât să fie asigurată acoperirea completă și a plantelor, și a păduchilor. Ghivecele tratate se plasează pe polițe albe emailate amplasate pe pereții respectivi și se mențin 2 zile, după care se estimează mortalitatea.

***Tetranychus urticae* (sușă p-rezistentă) căpușa cu 2 pete**

Plantele de fasole de lima cu primele frunze, care au mărimea de 7-8 cm, se selectează și se taie astfel încât să rămână câte o plantă în fiecare ghiveci. Se taie o mică porțiune de frunză, luată din colonia de bază, și se plasează pe fiecare frunză a plantelor. Aceasta se efectuează cu circa 2 ore până la tratare pentru a da posibilitate căpușelor să se deplaseze pe planta testată și să depună ouă. Dimensiunea porțiunii decupate este stabilită astfel încât să fie posibilă amplasarea pe o frunză a câte 100 căpușe. Către momentul tratării porțiunea de frunză, utilizată pentru transferul căpușelor, se înlătură și se aruncă. Plantele, contaminate cu căpușe, se cufundă pentru 3 secunde în formularea testată cu agitare, apoi se plasează sub o cupolă pentru uscare. Plantele se mențin 2 zile pentru estimarea specimenilor adulți care au pierit de pe prima frunză. Frunza a doua se păstrează pe plantă încă 5 zile până la efectuarea observărilor următoare asupra distrugerii ouălor și/sau a larvelor nou-născute.

***Diabrotica undecimpunctata howardi*. Viermele de rădăcină sudic, stadiul 3 de dezvoltare**

1 cm<sup>3</sup> de talc fin mărunțit se plasează într-un borcan de sticlă de 30 ml cu gura mare și cu capac care se înșurubează. Un ml de suspensie potrivită de acetone se introduce cu o pipetă pe talc astfel încât în fiecare borcan să se afle câte 1,25 și 0,25 mg de ingredient activ. Borcanele se amplasează într-un curent de aer în mișcare lentă până la evaporarea acetonei. Talcul uscat se elimină și se adaugă 1 cm<sup>3</sup> de semințe de mălai pentru a asigura hrana pentru insecte. Apoi în fiecare borcan se introduc 25 ml de sol umed. Borcanul se închide cu capacul și conținutul se agită într-un malaxor "Vortex". În fiecare borcan se introduc câte 10 viermi de rădăcină în stadiul 3 de dezvoltare și borcanele se ambalează neermetic pentru a asigura circulația aerului pentru larve. Tratarea continuă 6 zile până a începe numărarea specimenilor nimiciți. Absența larvelor (omizilor) se consideră în legătură cu descompunerea lor rapidă, și imposibilitatea de a le descoperi. Concentrațiile utilizate pentru acest test sunt de circa 50 și 10 kg/ha, respectiv.

Scala de evaluare:

0 = efectul lipsește

1 = 10 - 25% pieire

2 = 26 - 35% pieire

3 = 36 - 45% pieire

4 = 46 - 55% pieire

5 = 56 - 65% pieire

6 = 66 - 75% pieire

7 = 76 - 85% pieire

8 = 86 - 99% pieire

9 = 100% pieire

R - reducerea alimentării.

### Evaluarea activității insecticide

#### *Heliothis Virescens*, stadiul trei de dezvoltare a larvei viermelui de muguri ai tutunului

Cotiledoanele bumbacului se cufundă în formularea testată și se lasă să se usuce sub cupolă. După uscare fiecare cotiledon se divizează în patru părți și zece secțiuni, se plasează fiecare în apropierea tamponelor umede de dinți cu lungime de 5-7 mm în cutii medicinale de masă plastică. În fiecare cutie se plasează câte o omidă în stadiul trei de dezvoltare și cutia se acoperă neermetic cu o bucată de carton. Tratatamentul durează 3 zile, anterior calculării mortalității și estimării reducerii gradului de alterare a hranei.

#### *Empoasca abrupta* - specimeni adulți, puricele apusean de frunză de cartof

O frunză de leguminoase de soiul Sieva Lima, cu o lungime de circa 5 cm se cufundă în formularea testată agitată pentru 3 s și se plasează la uscat sub cupolă. Frunza se plasează în cutia Petri, care conține pe fund hârtie de filtru. În fiecare cutie se introduce circa 10 specimeni adulți de purice de frunză și tratamentul continuă 3 zile, apoi se calculează mortalitatea.

#### *Blattella germanica*, testul cu nadă asupra masculului adult de gândac roșcat de bucătărie

O momeală de 0,1% se prepară prin pipetarea 1 ml de soluție din 1000 părți la milion (ppm) de compus testat în acetonă în 1g de făină de porumb într-un borcan cu gâtul larg de 30 ml. Nada se usucă prin aerisirea prudentă a borcanului, apoi se introduce într-un borcan Mason de 0,6 l cu gâtul larg, în care se mai plasează 10 masculi adulți ai gândacului de bucătărie. Borcanul se acoperă cu un capac reticular. Deasupra acestui capac se pune o bucăciță de bumbac îmbibată cu 10% soluție de miere. Peste trei zile se calculează mortalitatea.

#### *Blattella germanica*, testul rezidual, masculi adulți de gândac de bucătărie

1 ml de soluție de acetonă a materialului testat - 1000 parti la un milion, se pipetează lent pe fundul unei cutii Petri 150 x 15 mm astfel, încât să se acopere uniform. După ce se usucă materialul introdus, în fiecare cutie se plasează câte zece masculi de gandac de bucătărie și se acoperă cu capacul. Peste 3 zile se calculează mortalitatea.

#### *Spodoptera eridania*, acțiune sistemică, stadiul trei de dezvoltare a omizii *Leucanida unipunctata sudica* (viermele)

Compusul se formulează în forma de emulsie care conține 0,1 g de material testat; 0,2 g emulsifiant "Emulphor EL - 620<sup>RM</sup>"; 10 ml de acetonă și 90 ml apă. Se diluează de 10 ori cu apă pentru a obține 100 parti la un milion pentru emulsia testată. Apoi, în caz de necesitate, se prepară soluții diluate de 10 ori cu apă. Plantele leguminoase Sieva Lima cu frunzulițe primare cu lungimea de 7-8 cm se taie la o înălțime de cel puțin 3 cm deasupra solului. Aceasta se face pentru a evita contaminarea cu bacteriile care se află în sol și care pot provoca alterarea plantei în timpul testării. Tulpinile taiate se plasează în emulsiile testate și fiecare tulpină se acoperă cu un strat de bumbac, pentru a susține tulpina deasupra fundului borcanului, precum și pentru a limita evaporarea și volatilizarea compusului. Testul durează 3 zile la temperatura de 27°C pentru a asigura asimilarea compusului de către plantă. Apoi se taie o frunza de pe plantă și se plasează într-o cutie Petri 100 x 10 mm în care se află 10 leucoide unipunctate (viermi), așa cum este descris în testul III. Se calculează mortalitatea și se fac observările privind gradul de alterare a hranei, care se realizează cu 3 sau 5 zile mai tarziu.

#### *Empoasca abrupta*, acțiune sistemică, specimenii adulți de purice apusean al frunzei de cartof

Compusul se formulează în formă de emulsie, care conține 0,1 g material testat, 0,2 g de emulsifiant "Emulphor EL - 620<sup>RM</sup>"; 10 ml acetonă și 90 ml apă. Aceasta se diluează de 10 ori cu apă și se obține o emulsie din 100 părți la un milion. Pentru testarea ulterioară, în caz de necesitate, se prepară diluări multiple cu apă 1:10. Plantele de bob Sieva Lima - frunzulițele primare ale caror lungimea este de 7 - 8 cm se taie la o înălțime de cel puțin 3 cm deasupra solului. Aceasta se face pentru evitarea contaminării cu bacterii, care se află în sol, care pot provoca alterarea tulpinii în test. Tulpinile taiate se plasează în emulsiile testate și fiecare tulpină se înfășoară într-o bucată de bumbac, pentru susținerea tulpinii pe fundul borcanului și pentru a limita evaporarea și volatilizarea compusului. Testarea durează 3 zile la temperatura de 27°C pentru asigurarea asimilării de către plantă a compusului. După aceasta, o frunză se taie de pe plantă și se plasează într-o cutie Petri 100 x 10 mm și determinarea se efectuează conform testului anterior. Datele obținute sunt expuse în tabelul I și II.

### EXEMPLUL 63

#### A) Evaluarea activității nematocide a compușilor testați

Întreținerea culturii : Cultura de *C. elegans* (sușa Bristol a lui J.Luis) se menține pe *E. Coli*, pe plăci de geloză la temperatura de 20°C. Culturile noi se confirmă în fiecare săptămână.

Nematozii pentru testări se spală din cultura în varstă de 4 - 5 zile, utilizând soluția proaspătă *Ascaris Ringers* (FARS). Viermii se spală suplimentar cu FARS cu conținut de gentamicină pentru inhibarea contaminării microbiene și se supun centrifugării pentru separarea viermilor de soluția de lavaj. Procedeu se repetă triplu. Apoi viermii spălați se adăunează la mediul *C. briggsae* pentru menținerea lor în stare bună (CbMM) furnizat de GIBCO, în care se mai adaugă gentamicină (600 unități/ml) și micostatină.

Apoi se efectuează testările cu amestecurile a trei compuși, "piggi-backed" dintr-un alt program de screening de mare productivitate pentru reducerea cheltuielilor de muncă și a consumului de compuși.

Compușii se dizolvă în acetonă și se ajustează la același volum cu părți egale de apă. Pentru testul final concentrația de fiecare compus în amestec este de 150 ppm. Materialul pentru test se introduce cu micropipeta (25 - μl) în fiecare godeu separat a plăcii cu cultură tisulară sterilă ce conține 96 godeuri (COSTAR)<sup>b</sup> și se lasă să se evapore solventul. Plăcile "tratate" în așa mod se utilizează imediat sau se păstrează în congelator, în cazul în care lipsește, evident, o influență negativă asupra compușilor.

Volumul (50 μl) de *C. elegans*, în CbMM proaspăt preparat se introduce cu micropipeta în fiecare godeu tratat și în câteva godeuri de control de pe fiecare placă. Plăcile, care conțin cultură, se incubează la temperatura de 20°C.

Observările asupra eficacității sunt realizate cu un microscop analitic după 9, 24 și 48 ore post-imersiune. Imediat înainte de a începe număratul, placa se scutură ușor pentru a stimula mișcarea viermilor. Activitatea lor este apreciată subiectiv, însă semi-cantitativ, în baza efectelor medicamentului asupra mortalității speciilor adulți și larvelor. Criteriile sunt următoarele: 8 - absența mobilității; 7 - mobilitate vădit redusă la circa 95% de viermi; 6 - mobilitate redusă, identică celei din lotul de control; 5 - mobilitate puțin redusă; 0 - mobilitate obișnuită, identică celei din lotul de control.

Alți factori care indică activitatea sunt ușor de remarcat. Din categoria acestora pot fi menționați: moartea, moartea subită, contracțiile, paralizie, palpitații, reproducere redusă în 48 ore și alte devieri de la modul de viață normal.

**Procedura pentru testul cu *Caenorhabditis elegans***

Ziua 0 • Inoculat de *E. Coli* pe plăci de geloza NG, 30...50°C.

*C.Elegans*

• Incubare la 20°C.

Ziua 4. • Colectarea populației noi de *C. Elegans*.

• Lavaj cu antibiotice.

• Transfer în CbMM.

• Adiția *C. elegans* (25...100 μL) în godeuri "Medicated" Wels<sup>a</sup>.

• Observări asupra activității la 4 ore de la cufundare.

Ziua 5. • Observări asupra activității.

Ziua 6. • Observări asupra activității.

<sup>a</sup> Godeurile saturate se pot prepara proaspete, sau se pot păstra în frigider.

Datele obținute în aceste testări sunt prezentate în continuare în tabelul 3.

**b) Testarea nematozilor în nodozitățile rădăcinilor**

Populația nematozilor în nodozitățile rădăcinilor (*Meloidogyne incognita*) se menține pe roșiile de soiul "Meteor" în seră. Masa de ouă se elimină de pe suprafețele rădăcinilor contaminate și se păstrează pe hârtie de filtru umedă pentru 48 ore pentru a oferi posibilitatea de procreare. Larvele care au apărut sunt lăsate în apă lângă hârtie. Larvele pentru testare sunt transferate în godeurile plăcii situată în camera, care conține compușii testați în concentrație de 300 ppm, în 3% soluție de acetonă, câte circa 10 larve.

Godeurile contaminate se mențin la 27°C și mortalitatea se determină peste 24 ore după tratament.

Datele obținute sunt expuse în tabelul III.

**EXEMPLUL 64**

Prin procedeele din exemplele 62 și 63 compușii conform invenției se evaluează contra unei varietăți mari de specii de insecte, incluzând: purici de frunze, viermi ai mugurilor de tutun, leucaidă unipunctată de sud și a gândacilor de bucătărie (prusaci). Sistemul de evaluare este identic celui utilizat în exemplele prezentate anterior. Datele obținute sunt prezentate în tabelul IV care urmează. În cazul a două sau mai multe testări cu unul și același compus testat, unul din rezultate este considerat în plus. De asemenea, simbolul "-" în tabel indică că testarea nu s-a efectuat.

**Tabelul I**

COMPUSUL	<i>Aphis fabae</i>	<i>Spodoptera eridania</i> (larva)			<i>Tetranychus urticae</i>	<i>Diabrotica und. howardi</i>
	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	7 zile	300 ppm	kg/ha 50
4,5-diclor-2-fenilpirol-3-carbonitril	0	9	8,5	9	0	0
4,5-diclor-2-(p-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	0	5,5
4,5-diclor-2-(3,4-diclor-fenil)pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	0	0
4,5-diclor-2-(4-trifluor-metoxi)fenilpirol-3-carbonitril	7,5	9	9	9	9	7,7
4,5-diclor-2-(o-clorfenil)pirol-3-carbonitril	0	9	9		0	0
2-(p-brom-fenil)4,5-diclorpirol-3-carbonitril	0	9	9		8	0
4,5-diclor-2-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril	0	9	9		9	8

Tabelul I (continuare)

COMPUSUL	<i>Aphis fabae</i>	<i>Spodoptera eridania</i> (larva)	<i>Tetranychus urticae</i>	<i>Diabrotica und. howardi</i>
----------	--------------------	------------------------------------	----------------------------	--------------------------------

	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	7 zile	300 ppm	kg/ha 50
4,5-dibrom-2-(o-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	4		0	0
4,5-dibrom-2-(p-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	9		0	0
4,5-dibrom-2-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril	0	9	9		9	9
4,5-diclor-2-(2,4-diclorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	0	0

Tabelul I (continuare)

COMPUSUL	<i>Aphis fabae</i>	<i>Spodoptera eridania</i> (larva)			<i>Tetranychus urticae</i>	<i>Diabrotica und. howardi</i>
	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	7 zile	300 ppm	kg/ha 50
4,5-dibrom-2-(2,4-diclor-fenil)pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	0	0
4,5-diclor-2-(m-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	0	0
2,3-diclor-4-nitro-5-fenil-pirol	0	9	9	9	0	0
2,3-diclor-5-(p-clorfenil)-4-nitropirol	0	9	9	9	7,5	8
2,3-dibrom-5-(p-clorfenil)-4-nitropirol	0	9	9	9	0	7,5
2,3-dibrom-4-nitro-5-fenil-pirol	0	9	9	9	0	0

Tabelul I (continuare)

COMPUSUL	<i>Aphis fabae</i>	<i>Spodoptera eridania</i> (larva)			<i>Tetranychus urticae</i>	<i>Diabrotica und. howardi</i>
	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	7 zile	300 ppm	kg/ha 50
2,3-diclor-5-(3,4-diclor-fenil)-4-nitropirol	0	9	9	9	0	0
2-(p-dibrom-fenil)-4,5-diclor-3-nitropirol	8	9	9	9	8,5	8
2,3-diclor-4-nitro-5-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)pirol	8,3	9	9	9	9	8,3

Tabelul II

Compusul	<i>Em poasca abru pta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattela germanica</i>	
				<i>Spod optera eridania</i>	<i>Empoa sca abrupt a</i>	m omeală	test are finală
4,5-diclor- 2-fenilpirol-3- carbonitril	0	8	-	0	-	0	0
4,5-diclor- 2-(p-clorfenil)- pirol-3-carbonitril	0	9	8,5	9	0	0	7
4,5-diclor- 2-(3,4-diclorfenil)- pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	0	7	7
4,5-diclor- 2-[p-(trifluor- metoxi)-fenil-pirol- 3-carbonitril	9	9	9	9	9	0	8

Tabelul II (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattela germanica</i>	
				Spo doptera eridania	Empoasca ab rupta	m omeală	t estare finală
4,5-diclor-2- (o-clorfenil)-pirol-3- carbonitril	0		0	7	0	0	0
2-(p-brom- fenil)-4,5-diclorpirol- 3-carbonitril	0	9	9	-	-	0	0
4,5-diclor-2- (alfa,alfa,alfa-trifluor- p-tolil)pirol-3 carbonitril	9	9	9	-	9	0	9
4,5-dibrom-2- (o-clorfenil)-pirol-3- carbonitril	0	0	7	0	0	0	0

Tabelul II (continuare)

Compu sul	<i>Em poasca abru pta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)	Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate	<i>Blattela germanica</i>



				<i>Spodoptera eridania</i>	<i>Empoasca abrupta</i>	mo meală	test are finală
	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm
4,5-dibrom-2-(p-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	9	-	0	0	0
4,5-dibrom-2-(alfa,alfa,alfatrifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril	9	9	9	-	9	0	9
4,5-diclor-2-(2,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril	0	9	9	-	0	0	0
4,5-dibrom-2-(2,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril	0		0	-	0	0	0

Tabelul II (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis virescens</i> (larva)		Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>	
				<i>Spodoptera eridania</i>	<i>Empoasca abrupta</i>	momeală	test are finală
	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm
4,5-diclor-2-(m-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	9	-	0	0	0
2,3-diclor-4-nitro-5-fenil-pirol	0	9	6	8	9	0	4
2,3-diclor-5-(p-clorfenil)-4-nitropirol	8,5	9	8	9	0	9	9
2,3-dibrom-5-(p-clorfenil)-4-nitropirol	0	8,5	6	0	0	0	9

Tabelul II (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis virescens</i> (larva)		Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>	
				<i>Spodoptera eridania</i>	<i>Empoasca abrupta</i>	momeală	testare finală
				100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm
2,3-dibrom-4-nitro-5-fenil-pirol	0	8,5	0	9	0	0	0
2,3-diclor-5-(3,4-diclor-fenil)-4-nitro-pirol	9	9	9	9	9	0	9
2-(p-brom-fenil)-4,5-diclor-3-nitropirol	8	9	6,5	9	9	0	9
2,3-diclor-4-nitro-5-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)pirol	9	9	8	9	9	0	9

Tabelul III

Compusul testat	<i>Caenorhabditis elegans</i> , 150 ppm		<i>Meloidogyne incognita</i> , 300 ppm
	L	A	
4,5-diclor-2-[p-(trifluorometoxi)]fenil-pirol-3-carbonitril	-	-	4
4,5-diclor-2-(alfa, alfa, alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-3-carbonitril	9	9	5
4,5-dibrom-2-(alfa, alfa, alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-3-carbonitril	9	9	0
2,3-diclor-4-nitro-5-fenil-pirol	0	0	9
2,3-diclor-5-(p-clor-fenil)-4-nitropirol	9	9	9
2,3-diclor-5-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirol	9	9	0
2-(p-bromfenil)-4,5-diclor-3-nitropirol	9	9	6
2,3-diclor-4-nitro-5-(alfa, alfa, alfa-trifluor-p-tolil)-pirol	9	9	-

Tabelul III

Compusul	<i>C. Elegans</i> , 150 ppm		Nematozii nodozităților de la rădăcini, 300 ppm
	L	A	
4,5-diclor-2-[p-(trifluorometoxi)fenil]-pirol-3-carbonitril	-	-	4
4,5-diclor-2-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-3-carbonitril	9	9	5
4,5-dibrom-2-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-3-carbonitril	9	9	0
2,3-diclor-4-nitro-5-fenilpirol	0	0	9

2,3-diclor-5-(p-clor-fenil)-4-nitropirol	9	9	9
2,3-diclor-5-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirol	9	9	0
2-(p-bromfenil)-4,5-diclor-3-nitropirol	9	9	6
2,3-diclor-4-nitro-5-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)pirol	9	9	-

Tabelul IV

Compusul	<i>E mpoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotic undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
							<i>Spodoptera eridania</i>	<i>E mpoasca abrupta</i>	
	100 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1 zile	100 ppm	100 ppm	1000 ppm
2,5-diclor-4-fenilpirol-3-carbonitril	0	6	0	9	9	8	0	0	0
2,3-dibrom-4-nitro-5-fenilpirol	0	9	0	9	9	-	9	0	0
4-clor-2-(p-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	2	9	9	-	9	0	0
4,5-diclor-2-(o-clorfenil)pirol-3-carbonitril	0	0	0	9	9	-	-	0	0

Tabelul IV (continuare)

Compusul	<i>E mpoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotic undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
							<i>Spodoptera eridania</i>	<i>E mpoasca abrupta</i>	
	100 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1 zile	100 ppm	100 ppm	1000 ppm

5-brom-2-(p-clor-fenil)pirol-3-carbonitril	0	9	0	9	9	-	0	0
4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(etoximetil)pirol-3-carbonitri	9	9	9	9	9	5	0	7
4,5-diclor-2-(p-clorfenil)-1-metilpirol-3-	0	9	9	9	9	-	0	9

carbonitril									
p-(4,5-diclor-3-cianopirrol-2-il)metilbenzoat	0	4	0	9	0	3	0	0	0

Compusul	E mpoasca a brupta	Heliothis viscens (larva)		Diabrotic undecimpunctata howardi			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		Blat tela germanica
		Sp odo- ptera erida- nia	E mpoas- ca ab rupta	test are finală					
	1 00 ppm	1 000 ppm	00 ppm	1 000 ppm	00 ppm	ile	7 z 10 0 ppm	10 0 ppm	100 0 ppm
4,5-dibrom-2-(3,4-diclorfenil)pirrol-3-carbonitril	0	9	0	9	9	9	9	0	0
4,5-diclor-2-(alfa,alfa,alfatri fluor-m-tolil)pirrol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	9	9	0
4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-etilpirrol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	9	9	0
4,5-diclor-2-(3,4-difluorfenil)-pirrol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	9	9	0

Tabelul IV (continuare)

Compusul	E mpoasca a brupta	Heliothis viscens (larva)		Diabrotic undecimpunctata howardi			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		Blat tela germanica
		Sp odo- ptera eridania	E mpoas- ca ab rupta	testare finală					
	1 00 ppm	1 000 ppm	00 ppm	1 000 ppm	00 ppm	ile	7 z 100 ppm	10 0 ppm	100 0 ppm
4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-metilpirrol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	9	9	9
4,5-diclor-2-[p-(metilsulfonyl)fenil]pirrol-3-carbonitril	0	-	0	7	0	0	0	9	9

4,5-dibrom-1-metil-2-	0	9	8	9	9	9	9	9	8,5
-----------------------	---	---	---	---	---	---	---	---	-----





5-(3,4-diclorfenil)-1-(etoximetil)-4-nitropirol	6	5	0	9	9	-	9	9	9
4-brom-5-clor-2-(p-clorfenil)pirol-3-carbonitril	0	9	4	9	9	7	9	0	0

Tabelul IV (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotica undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
							<i>Spodoptera eridania</i>	<i>Empoasca abrupta</i>	
	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	ile	70 ppm	100 ppm	1000 ppm
1-benzil-4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril	0	9	0	9	9	,5	5	9	2
etil 2,3-diclor-5-(3,4-diclorfenil)-4-ciano-pirol-1-acetat	0	9	4	9	9	7	9	0	0
4,5-diclor-1-(etoximetil)-2-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)pirol-3-carbonitril	9	9	9	9	9	9	9	9	9
3-brom-5-(3,4-diclorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril	0	9	,5	8	9	9	9	5	0

Tabelul IV (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotica undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
							<i>Spodoptera eridania</i>	<i>Empoasca abrupta</i>	
	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	ile	70 ppm	100 ppm	1000 ppm
4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(2-propinil)pirol-3-carbonitril	8	9	9	9	9	9	9	9	9
4,5-dibrom-3-(p-clorfenil)pirol-2-	0	9	3	9	9	9	9	0	0

carbonitril									
5-(3,4-diclorfenil)pirol-2,4-dicarbonitril	7	9	9	9	9	9	5	9	7
5-brom-4-clor-(3,4-diclorfenil)pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	0	6	9

Tabelul IV (continuare)

Compu sul	<i>Empoas- ca ab rupta</i>	<i>Heliothis viscens (larva)</i>		<i>Diabrotic undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattela germanic a</i>  te stare finală .
							<i>podo- ptera erida- nia</i>	<i>E mpoas- ca a brupta</i>	
	10 0 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	7 z ile	10 0 ppm	1 00 ppm	1 000 ppm
4,5-dibrom-3-(p-clorfenil)-1-metilpirol-2-carbonitril	0	-	-	9	9	0	0	0	0
2-brom-5-fenil-pirol-3,4-dicarbonitril	0	2	0	9	0	9	0	0	0
4-brom-2-fenil-5-(trifluormetil)pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	9	9	0
2-(3,4-diclorfenil)-5-nitro-pirol-3-carbonitril	7	9	0	9	9	9	0	0	0

Tabelul IV (continuare)

Compu sul	<i>Empoas- ca a brupta</i>	<i>Heliothis viscens (larva)</i>		<i>Diabrotic undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattela germanica</i>  testare finală
							<i>Spodo- ptera erida- nia</i>	<i>Empoas- ca ab rupta</i>	
	1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	7 z ile	10 0 ppm	10 0 ppm	100 0 ppm
4-brom-2-(3,4-	0	5	0	9	0	3	0		0



diclorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril									0	
2,4-dibrom-5-fenil-pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	9	0	0	0
2-(3,4-diclorfenil)-4,5-diiodpirol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	9	5	7	9
2,3-dibrom-5-(p-clorfenil)-1-(etoximetil)-4-nitro-pirol	9	9	9	9	9	9	9	9	5	9

Tabelul IV (continuare)

Compu s 1	<i>Empoas - ca brupta</i>	<i>Heliothis viscens (larva)</i>		<i>Diabrotic undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattela germanica</i>	
		1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	ile	7 z 10 0 ppm	100 ppm	testar e finală
										1000 ppm
1-benzil-2,3-dibrom-5-(p-clorfenil)-4-nitropirol	0	4	0	9	8		0	9	9	3
2,3-dibrom-5-(p-clorfenil)-1-metil-4-nitropirol	0	8	7	9	9		7	0	4	0
4,5-dibrom-[p-(trifluormetoxi)-fenil]-pirol-3-carbonitril	9	9	9	9	9		9	9	0	0
4,5-diclor-1-(etoximetil)-2-[p-(trifluormetox)fenil]-pirol-3-carbonitril	9	9	9	9	9		9	9	9	9

Tabelul IV (continuare)

Compu sul	<i>Empoas - ca brupta</i>	<i>Heliothis viscens (larva)</i>	<i>Diabrotic undecimpunctata howardi</i>	Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate	<i>Blattela germanica</i>
--------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--	--	-------------------------------

								<i>Spodoptera eridania</i>	<i>Empoasca abrupta</i>	test are finală
	1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	1 00 ppm	1 00 ppm	10 0 ppm	100 ppm	100 0 ppm
5-(p-clorfenil)-pirol-2,4-dicarbonitril	3	9	9	9	9	9	9	0	0	8
1-benzil-4,5-diclor-2-[p-(trifluorometoxi)-fenil]-pirol-3-carbonitril	9	9	0	9	9	9	9	9	9	0
4,5-diclor-2-(p-clorfenil)-1-(etoximetil)-pirol-1-carbonitril	8 ,5	9	9	9	9	9	9	9	9	0
4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(2-hidroxietyl)-pirol-3-carbonitril	0	9	2	9	9	9	9	0	9	0

Tabelul IV (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotica undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>	
		1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	1 000 ppm	1 00 ppm	1 00 ppm	1 00 ppm	100 ppm	testare finală
2-(p-clorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril	7	9	0	9	0	7	0	9	0	
4-brom-2-(p-clorfenil)-5-(trifluorometil)-pirol-3-carbonitril	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
4-brom-(p-clorfenil)-5-nitropirol-3-carbonitril	0	9	0	9	9	9	0	7	0	
3-brom-5-(p-clorfenil)-pirol-2,4-carbonitril	6	8	5	9	9	9	0	3	9	

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>		<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotica undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm
4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-pirol-1,3-dicarbonitril	0	9	0	9	9	9	9	0	9	
1-[(benziloxi)metil]-4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-pirol-3-carbonitril	5	9	0	9	9	9	9	9	0	
4,5-diclor-2-(2,4-diclor-5-fluorfenil)-pirol-3-carbonitril	4	5	0	9	9	9	9	9	0	
5-[p-(trifluorometoxi)-fenil]-pirol-2,4-dicarbonitril	7	7	0	9	9	9	9	8	0	

Tabelul IV (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>		<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotica undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	1000 ppm
4,5-diclor-1-[(p-clorfenoxi)metil]-2-(3,4-diclorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	8	0	9	9	9	9	9	9	0
4,5-diclor-2-(3,4-diclorfenil)-1-(3-iod-2-propinil)-pirol-3-carbonitril	9	9	0	9	9	9	9	9	0	0
5-(3,4-diclorfenil)-4-nitropirol-2-carbonitril	9	9	9	9	9	9	9	0	0	9
2,4-dibrom-5-(p-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	9	9	9	9	9	9	0	0

Tabelul IV (continuare)



2,5-dibrom-4-(p-clorfenil)-pirol-3-carbonitril	0	9	0	9	9	9	0	0	0
3,5-dibrom-4-(p-clorfenil)-pirol-2-carbonitril	0	9	3	9	9	9	0	0	0

Tabelul IV (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotica undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
		1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	10 zile	7 zile	100 ppm	1000 ppm
2-p-tolil-5-(trifluormetil)-pirol-3-carbonitril	0	9	0	7,5	0	0	0	0	0
4-brom-2-p-tolil-5-(trifluormetil)-pirol-3-carbonitril	0	9	6	9	9	9	-	-	0
4-brom-(p-clorfenil)-1-(etoximetil)-5-(trifluormetil)-pirol-3-carbonitril	9	9	9	9	9	9	0	0	0
4-brom-2-(3,4-diclorfenil)-5-(trifluormetil)-pirol-3-carbonitril	9	9	9	9	9	9	0	0	0

Tabelul IV (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotica undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
		1000 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm	10 zile	7 zile	100 ppm	1000 ppm
5-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolil)-pirol-2,4-dicarbonitril	9	9	9	9	9	9	7	9	0
1-metil-3-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-2,4-dicarbonitril	0	3	0	9	0	0	0	0	0
4-brom-5-(trifluormetil)-2-	9	9	9	9	9	9	0	0	9

(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-3-carbonitril									
3-brom-1-metil-5-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-2,4-dicarbonitril	0	7	0	9	0	0	-	-	0

Tabelul IV (continuare)

Compusul	<i>Empoasca abrupta</i>	<i>Heliothis viscens</i> (larva)		<i>Diabrotica undecimpunctata howardi</i>			Acțiune sistemică asupra tulpinilor tăiate		<i>Blattella germanica</i>
							<i>Spodoptera eridania</i>	<i>Empoasca abrupta</i>	testare finală
	100 ppm	1000	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	ile	700 ppm	1000 ppm	1000 ppm
4,5-diclor-2-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-1,3-dicarbonitril	9	9	9	9	9		-	-	9
3-brom-5-(alfa,alfa,alfa-trifluor-p-tolil)-pirol-2,4-dicarbonitril	-	-	-	9	-		-	-	-