

Wifama

P.I. Nº. 86.964

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA COMPOSIÇÃO FUNGICIDA CONTENDO 1,10-FENANTROLINAS"

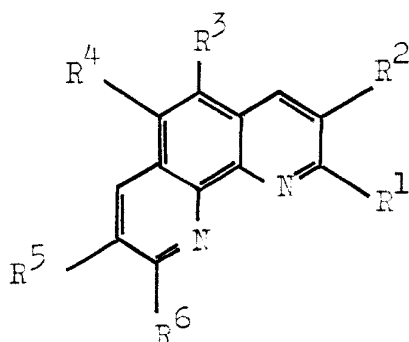
que apresenta

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em 5090 Leverkusen, República Federal da Alemanha

RESUMO:

A invenção refere-se:

1º.) ao processo para a preparação de composições fungicidas compreendendo, pelo menos, uma das 1,10-fenantrolinas da fórmula (I) que são em parte conhecidas,



(I)

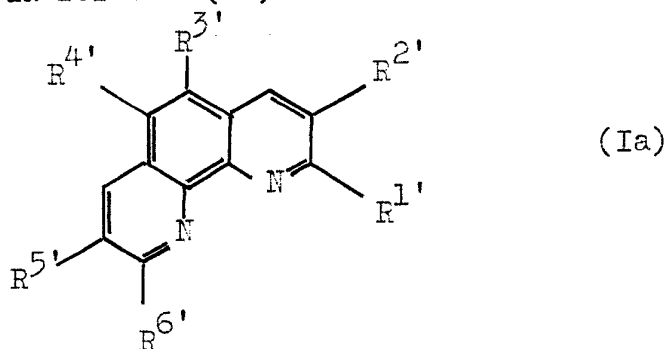
na qual

os símbolos R¹, R², R³, R⁴, R⁵ e R⁶ têm as significações men

Wifama

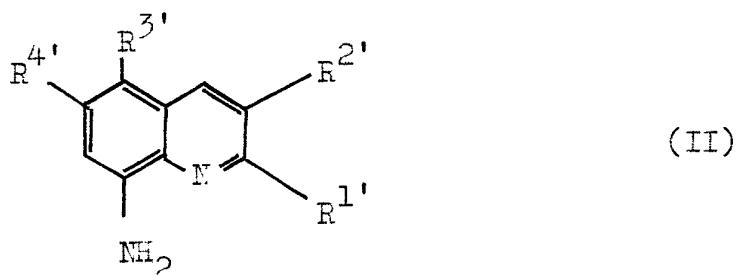
cionadas nas reivindicações para combater fungos;

2º.) ao processo para a preparação de novos 1,10-fenantrolinas da fórmula (Ia)

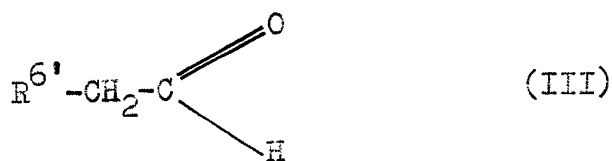


na qual os símbolos $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$ e $R^{6'}$ possuem as significações indicadas nas reivindicações, caracterizado por

a) se fazer reagir uma 8-aminoquinolina da fórmula (II)

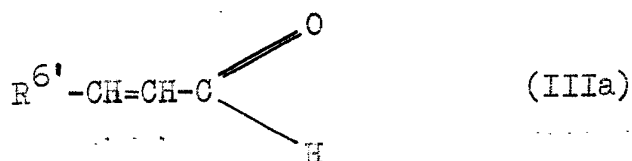


α) com um aldeído da fórmula (III)



ou

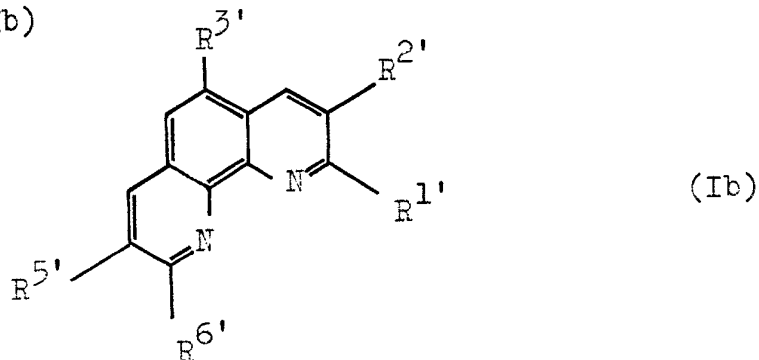
β) com um aldeído da fórmula (IIIa)



Wifama

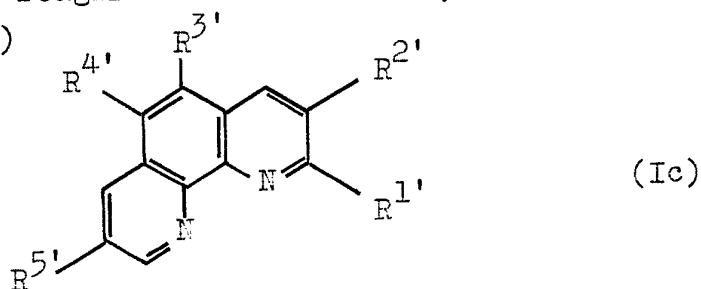
ou

- b) se fazer reagir um derivado de 1,10-fenantrolina da fórmula (Ib)



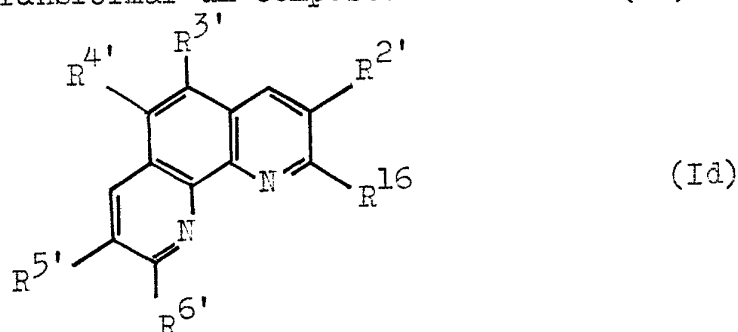
com um reagente electrofílico e se reduzir o derivado nitrato com obtenção de amina, ou

- c) se fazer reagir um derivado de 1,10-fenantrolina da fórmula (Ic)



com um composto orgânico de lítio, ou

- d) se transformar um composto da fórmula (Id)



numa 1,10-fenantrolina substituída e seus sais de adição de

ácidos e complexos de sais metálicos.

A presente invenção refere-se à utilização de 1,10-fenantrolinas, parcialmente conhecidas, no combate de pestes assim como a novas 1,10-fenantrolinas e a vários processos para a sua preparação.

É já conhecido que determinados compostos orgânicos azotados como por exemplo o etileno-1,2-bis-(ditiocarbamato) de zinco, possuem propriedades fungicidas (veja-se, por exemplo, R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel"; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Nova Iorque, 1970, Volume 2, pág. 65 e seguintes e a Memória Descritiva da Patente Norte-Americana Nº. 2 457 674).

Além disso, também já é conhecido que determinadas tetra-hidroftalimidas, como por exemplo cis-N-[(triclorometil)-tio]-4-ciclo-hexeno-1,2-dicarboimida, possuem propriedades fungicidas (veja-se, por exemplo, Science, (Washington) 115, 84 (1952); Patente Norte-Americana Nº. 2 553 770).

É também já conhecido que determinadas per-halogenoalquilmercapto-sulfonamidas e -sulfamidas, como por exemplo N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluordiclorometiltio)-sulfamida, possuem propriedades fungicida (veja-se a Memória Descritiva da Patente Alemã DAS 1 193 498).

A actividade destes compostos, no entanto, não é sempre completamente satisfatória em todos os domínios de utilização, especialmente no caso de pequenas quantidades e baixas concentrações de utilização.

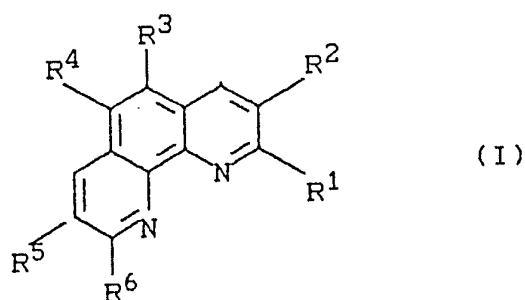
São ainda conhecidas 1,10-fenantrolinas como por

Wifama

3

exemplo, 2-amino-1,10-fenantrolina (veja-se Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther., 1984-19, 399 - 404), 2-cloro-o-fenantrolina (veja-se J. Chem. Soc., 1946, 155 - 157) e 2,9-dicloro-1,10-fenantrolina (veja-se J. C. S. Perkin I, 1974, 976 - 978). No entanto, não se conhece qualquer referência sobre a sua actividade na protecção de plantas.

A Requerente descobriu que as 1,10-fenantrolinas substituídas conhecidas da fórmula geral (I)



na qual

R^1 e R^6 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, halogéneo, alcoxi, alquiltio, alquilamino ou dialquilamino,

R^2 e R^5 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou alquilo,

R^3 e R^4 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, halogéneo, hidroxí, alcoxi, mercapto, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, nitro, arilo, eventualmente substituído, amino, alquilamino, arilamino eventualmente substituído, aralquilamino, dialquilamino, diaralquilamino ou os agrupamentos das fórmulas

$-\text{NH}-\text{CO}-R^7$, $-\text{NH}-\text{CY}-\text{X}-R^8$, $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^9$, $-\text{Y}^1-\text{CO}-R^{10}$,

$-\text{Y}^2-\text{CO}-\text{X}^1-R^{11}$, $-\text{Y}^3-\text{CS}-\text{X}^2-R^{12}$ ou $-\text{CO}-R^{13}$

Wifan

em que R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} e R^{13} são iguais ou diferentes e significam alquilo ou fenilo eventualmente substituído, Y , Y^1 , Y^2 e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigénio ou enxofre, e

X , X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigénio, enxofre ou o grupo $N-R^{14}$, em que R^{14} significa hidrogénio ou alquilo,

assim como os seus sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos, possuem propriedades biológicas intensas.

Surpreendentemente, as 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (I) assim como os seus sais de adição de ácido e os complexos de sais metálicos empregados de acordo com a presente invenção possuem uma melhor actividade contra pestes, em especial contra fungos, do que o etileno-1,2-bis-(ditiocarbamato) de zinco, a cis-N-[7(triclorometil)-tio]-4-ciclo-hexeno-1,2-dicarboimida e a N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluordiclorometiltio)-sulfamida.

As 1,10-fenantrolinas substituídas empregadas de acordo com a presente invenção constituem portanto um enriquecimento valioso da técnica.

As 1,10-fenantrolinas substituídas utilizadas de acordo com a presente invenção são representadas pela fórmula geral (I). Como agentes pesticidas para o tratamento de doenças provocadas pelas mencionadas pestes, empregam-se de preferência os compostos da fórmula geral (I) em que

R^1 e R^6 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e 1 até 5 átomos de halogéneo, iguais ou diferentes, halogéneo, alcoxi ou alquiltio cada um com respectivamente 1 a 4 átomos de carbono, alquilamino ou dialquilamino de cadeia linear ou ramificada cada

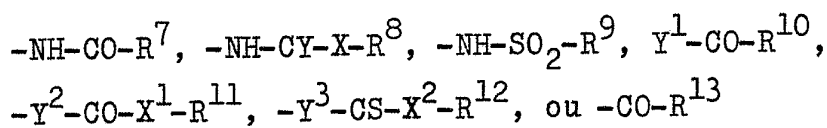
Wifama

5

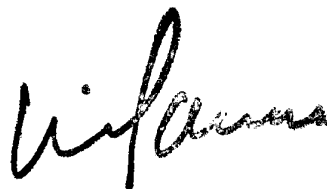
um com respectivamente 1 a 4 átomos de carbono em cada radical alquilo,

R^2 e R^5 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, e

R^3 e R^4 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, halogéneo, hidroxí, alcoxi ou alquiltio cada um respectivamente com 1 a 4 átomos de carbono, mercapto, alquilsulfinilo ou alquilsulfonilo cada um respectivamente com 1 a 4 átomos de carbono, nitro, fenilo eventualmente monossubstituído ou dissubstituído, de maneira igual ou diferente, por halogéneo, alquilo ou halogenoalquilo cada um respectivamente com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, amino, alquilamino ou dialquilamino cada um respectivamente com o agrupamento alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono em cada grupo alquilo, fenilamino eventualmente monossubstituído ou dissubstituído, de maneira igual ou diferente, por halogéneo, alquilo ou halogenoalquilo cada um com respectivamente 1 a 3 átomos de carbono e eventualmente 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, fenilalquilamino ou difenilalquilamino com respectivamente 1 ou 2 átomos de carbono no agrupamento alquilo e eventualmente monossubstituído ou polissubstituído por um átomo ou vários átomos de halogéneo iguais ou diferentes ou um dos agrupamentos das fórmulas



em que



R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} e R^{13} são iguais ou diferentes e significam alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo eventualmente monossubstituído, dissustituído ou trissustituído de maneira igual ou diferente, por halogéneo, nitro ou alquilo com 1 a 4 átomos de carbono,

Y , Y^1 , Y^2 e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigénio ou enxofre, e

X , X^1 , X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigénio, enxofre ou o grupo $N-R^{14}$, em que R^{14} significa hidrogénio ou alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono.

São também compostos preferidos empregados de acordo com a presente invenção os produtos de adição resultantes da acção de ácidos com 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (I) em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 e R^6 têm as significações que já foram mencionadas para estes substituintes como preferidos em ligação com a descrição das substâncias utilizadas de acordo com a presente invenção.

Aos ácidos que podem ser adicionados pertencem de preferência os hidrácidos derivados de halogéneos, como por exemplo, o ácido clorídrico e o ácido bromídrico, especialmente o ácido clorídrico e ainda o ácido fosfórico e o ácido nítrico e ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos monofuncionais e bifuncionais como, por exemplo, ácido acético, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido benzóico eventualmente monossustituído ou polissustituído por nitro ou halogéneo, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido málico, ácido sulfâmico, ácidos sulfónicos como, por exemplo, ácido p-toluenossulfónico, ácido naftaleno-1,5-dissulfónico e ácidos metanossulfónico e ainda imidas como, por exemplo, ftalimida,



sacarina e tiosacarina.

Além disso, são também compostos preferidos usados de acordo com a presente invenção os produtos de adição de sais de metais dos grupos principais I, II e III da Classificação Periódica assim como de estanho e ainda os sais de metais dos grupos I, II, VII e VIII Secundários do Sistema Periódico de Elementos às 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (I) em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 e R^6 têm as significações que já foram mencionadas como preferidas para estes substituintes em relação com a descrição das substâncias da fórmula (I) de acordo com a presente invenção.

Para este efeito, são especialmente preferidos os sais de cobre, zinco, manganês, magnésio, cálcio, estanho, ferro, cobalto e níquel. Como aniões destes sais interessam aqueles que derivam de ácidos que originam produtos de adição fisiologicamente aceitáveis. Os ácidos deste tipo especialmente preferidos são os hidrácidos derivados de halogênio, como por exemplo o ácido clorídrico e o ácido bromídrico, e ainda ácido fosfórico, ácido nítrico e ácido sulfúrico.

Utilizam-se de maneira muito especialmente preferida os compostos da fórmula (I) em que

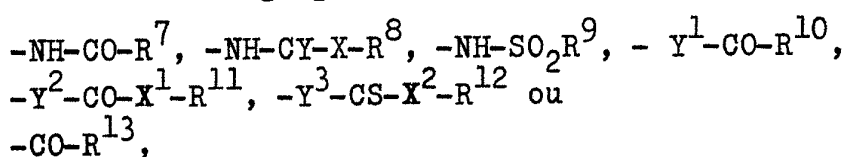
R^1 e R^6 são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, clorometilo, bromometilo, triclometilo, cloro, bromo, metoxi, etoxi, metilamino ou dimetilamino,

R^2 e R^5 são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, metilo ou etilo e

R^3 e R^4 são iguais ou diferentes e representam hidrogênio, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, cloro, bromo, iodo, hidroxí, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, mercapto, metiltio, etiltio, n-butilsulfinilo, metilsul-

Wifama

fonilo, nitro, fenilo, eventualmente monossubstituído ou dissubstituído, de maneira igual ou diferente, por flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, i-propilo ou trifluormetilo, ou ainda amino, metilamino, etilamino, 2,6-diclorobenzilamino, dimetilamino, dietilamino, fenilamino eventualmente monossubstituído ou dissubstituído, de maneira igual ou diferente, por flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, i-propilo ou trifluormetilo ou os agrupamentos de fórmulas



em que

$\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ e R^{13} são iguais ou diferentes e significam metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo ou fenilo eventualmente monossubstituído ou dissubstituído, de maneira igual ou diferente, por flúor, cloro, bromo, nitro, metilo, etilo, metoxi ou trifluormetilo,

$\text{Y}, \text{Y}^1, \text{Y}^2$ e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigénio ou enxofre, e

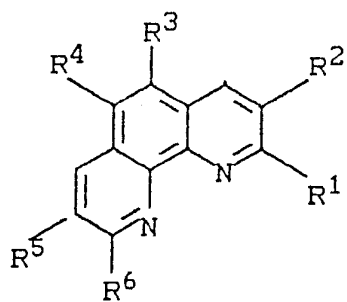
X, X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigénio, enxofre ou o grupo $\text{N}-\text{R}^{14}$, em que

R^{14} significa hidrogénio ou metilo.

Relativamente a estes compostos, são de mencionar também os mesmos sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos que já foram mencionados na descrição das 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (I) preferidas para utilização de acordo com a presente invenção.

Pormenorizadamente, além dos compostos descritos nos exemplos de preparação, podem mencionar-se as seguintes 1,10-fenantrolinas da fórmula geral (I);

Wifanni⁹



(I)

Wifama

10

TABELA 1

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
CH ₃	H	Br	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	H	NO ₂	H	CH ₃	C ₂ H ₅
n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	CH ₃
n-C ₃ H ₇	H	Cl	H	H	C ₂ H ₅
Cl	H	Br	H	H	Cl
-OCH ₃	H	NH ₂	H	H	H
CH ₃ NH-	H	CH ₃	CH ₃	H	H
n-C ₄ H ₉	H	OH	CH ₃	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	H	-SH	H	H	C ₂ H ₅
n-C ₃ H ₇	H	-OC ₂ H ₅	H	H	H
CH ₃	H	-SCH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	Cl	H	H
CH ₃ O-	H	-NH ₂	H	H	-OCH ₃
Cl	H	J	H	H	Cl
Cl	H	-NHCOCH ₃	CH ₃	H	Cl
Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅
Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-OCH ₃
-SCH ₃	H	H	H	H	-OC ₂ H ₅
-C ₄ H ₉ -n	H	-OC ₃ H ₇ n	H	H	C ₄ H ₉ -n

Wifama

11

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
CH ₃	H	-COCH ₃	H	H	CH ₃
CH ₃	H	CH ₃	-COC ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
-SCH ₃	H	-SCH ₃	Cl	H	H
CH ₃	H	-NHCOCH ₃	H	H	CH ₃
-C ₃ H ₇ -i	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-NHCOC ₆ H ₅	H	H	CH ₃
-C ₄ H ₉ -t	H	-NHCH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉ -
C ₂ H ₅	H	-N(CH ₃) ₂	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	CH ₃	-OH	H	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	H	-OC ₃ H ₇ i	H	H	CH ₃
-SCH ₃	H	Cl	H	H	-SCH ₃
-OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-OC ₂ H ₅
Cl	H	NO ₂	H	H	Cl
Br	H	Cl	H	H	Br
ClCH ₂ -	H	CH ₃	CH ₃	H	H
BrCH ₂ -	H	H	H	H	i-OCH ₃
Cl ₃ C-	H	Cl	H	H	Cl ₃ C-
i-C ₄ H ₉ -	H	-NHC ₂ H ₅	H	H	i-C ₄ H ₉ -
CH ₃	H	-SOC ₄ H ₉ -n	C ₂ H ₅	H	CH ₃
CH ₃	H	-SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-NHCO-NHCH ₃	H	H	CH ₃

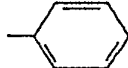
Wifama

12

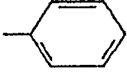
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
n-C ₄ H ₉ -	H	-NHCO-CHC ₆ H ₅	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	-NH-CS-NHC ₆ H ₅	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-NH-CO-OC ₂ H ₅	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-N(C ₂ H ₅)	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	H	-NHCO-SC ₃ H ₇ -n	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-NHCS-SC ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	H	-NHCS-OC ₄ H ₉ -i	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	-NHCO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	H	-OCONHC ₆ H ₅	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-OCONHC ₃ H ₇ -i	H	C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ -n
C ₂ H ₅	CH ₃	-O-CS-NHC ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
n-C ₄ H ₉ -	H	-S-CO-OC ₂ H ₅	H	H	-C ₄ H ₉ -n
n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅	-S-CS-OC ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	H	-S-CS-SC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	H	-S-CON(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-NHC ₂ H ₅	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-N(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃
H	H	-NH ₂	H	H	H
CH ₃	H	-NHCH ₂ - 	H	H	CH ₃
CH ₃	H	-SCH ₃	H	H	CH ₃

Winfans

13

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
H	H	-SOC ₄ H ₉ -n	H	H	H
CH ₃	H	-NHCOC ₂ H ₅	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	H	-NH-CO- 	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	H	-NH ₂	CH ₃	H	CH ₃
H	H	-N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	H
CH ₃	H	NH- 	H	H	CH ₃
CH ₃	H	H	H	H	H
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
H	H	CH ₃	CH ₃	H	H
CH ₃	H	H	CH ₃	H	H
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H
H	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃
n-C ₃ H ₇ -	H	H	H	H	n-C ₃ H ₇ -
n-C ₄ H ₉ -	H	H	H	H	CH ₃
H	H		H	H	H

Winfans 14

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
CH ₃	H		H	H	CH ₃
H	H	Cl	H	H	H
CH ₃	H	Br	H	H	CH ₃
n-C ₄ H ₉ -	H	H	Cl	H	CH ₃
H	H	CH ₃	Br	H	H
CH ₃	H	-OCH ₃	H	H	H
CH ₃	H	H	-OC ₂ H ₅	H	H
CH ₃	H	-OCH ₃	H	H	CH ₃
H	H	-OC ₂ H ₅	H	H	H
n-C ₃ H ₇ -	H	H	-OCH ₃	H	n-C ₃ H ₇ -
H	H	NO ₂	H	H	H
CH ₃	H	H	NO ₂	H	H
CH ₃	H	-NH ₂	H	H	CH ₃

Como outros exemplos de 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (I) utilizadas de acordo com a presente invenção podem mencionar-se os sais dos compostos indicados na Tabela (I) derivados dos seguintes ácidos: ácido clorídrico, ácido bromídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido ascórbico, ácido glucónico, ftalimida, sacarina, tiossacarina, ácido benzeno-1,3-dissulfônico, ácido benzenossulfônico, ácido naftaleno-2-sulfônico, ácido naftaleno-1,5-dissulfônico, ácido metanosulfônico, ácido benzóico eventualmente monossubstituído ou polissubstituído por nitro ou cloro, ácido perfluorbutanosulfônico, ácido málico e ácido sulfâmico.

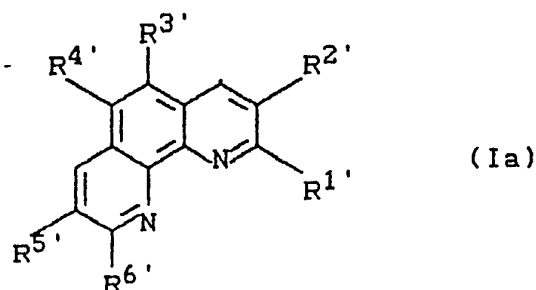
Como outros exemplos das 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (I) empregadas de acordo com a presente invenção, podem mencionar-se os complexos de sais metálicos dos compostos indicados na Tabela I.

De entre eles, são especialmente preferidos os sais de cobre, zinco, manganês, magnésio, cálcio, estanho, ferro, cobalto e níquel. Como aníões destes sais interessam os que derivam de ácidos que originam produtos de adição fisiologicamente aceitáveis. Os ácidos deste tipo especialmente preferidos para esse efeito são os hidrácidos derivados de halogéneos, como por exemplo o ácido clorídrico e o ácido bromídrico, e ainda ácido fosfórico, ácido nítrico e ácido sulfúrico.

As 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (I) usadas de acordo com a presente invenção são parcialmente conhecidas (veja-se J. Chem. Soc., 1974, 976 - 978; J. Chem. Soc. 1946, 155 - 157; Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther., 1984 - 19, 399 - 404).

Winfama

Não são ainda conhecidas as 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia)

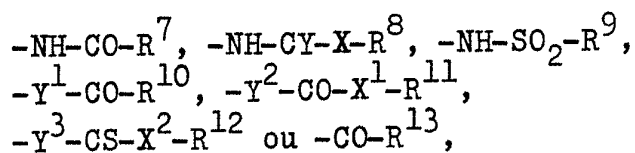


na qual

$R^{1'}$ e $R^{6'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, halogéneo, alcoxi, alquil^{ti}o, alquilamino ou dialquilamino,

$R^{2'}$ e $R^{5'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou alquilo, e

$R^{3'}$ e $R^{4'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, halogéneo, hidroxí, alcoxi, mercapto, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, nitro, arilo eventualmente substituído, amino, alquilamino, arilamino ou aralquilamino cada um eventualmente substituído, dialquilamino, dialquilamino eventualmente substituído no grupo arilo ou os agrupamentos das fórmulas



em que

$R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ e R^{13} são iguais ou diferentes e significam alquilo ou fenilo eventualmente substituído,

Y, Y^1, Y^2 e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigénio

ou enxofre, e
X, X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigênio, enxofre ou o grupo N- R^{14} em que R^{14} significa hidrogênio ou alquilo,

em que, no entanto,

- a) $R^{1'}$ e $R^{6'}$ não significam simultaneamente hidrogênio, nem
b) $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ significam simultaneamente hidrogênio, nem
c) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogênio ou alquilo, $R^{1'}$ significa simultaneamente metilo,

assim como os seus sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos.

As 1,10-fenantrolinas substituídas ainda não conhecidas são definidas pela fórmula geral (Ia).

São preferidos os compostos da fórmula (Ia)

em que

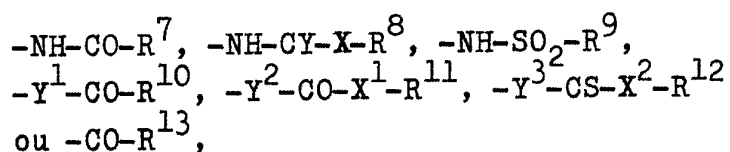
$R^{1'}$ e $R^{6'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono de cadeia linear ou ramificada, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, halogéneo, alcoxi ou alquiltio cada um respectivamente com 1 a 4 átomos de carbono, alquilamino ou dialquilamino de cadeia linear ou ramificada cada um respectivamente com 1 a 4 átomos de carbono em cada radical alquilo,

$R^{2'}$ e $R^{5'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogênio ou alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, e

$R^{3'}$ e $R^{4'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 áto-

Wifama

mos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, halogéneo, hidroxí, alcoxi ou alquilo cada um com respectivamente 1 a 4 átomos de carbono, mercapto, alquilsulfinilo ou alquilsulfonylo cada um com respectivamente 1 a 4 átomos de carbono, nitro, fenilo eventualmente monossustituído ou dissustituído, de maneira igual ou diferente, por halogéneo, alquilo ou halogenoalquilo cada um com respectivamente 1 a 3 átomos de carbono e eventualmente com 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, ou ainda amino, alquilamino, ou dialquilamino cada um com respectivamente cadeia linear ou ramificada e cada um com 1 a 4 átomos de carbono em cada grupo alquilo respectivamente, fenilamino eventualmente monossustituído ou dissustituído, de maneira igual ou diferente, por halogéneo, alquilo ou halogenoalquilo cada um respectivamente com 1 a 3 átomos de carbono e eventualmente com 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, fenilalquilamino ou difenilalquilamino cada um respectivamente monossustituído ou polissustituído, de maneira igual ou diferente, por halogéneo e cada um respectivamente com 1 ou 2 átomos de carbono no grupo alquilo ou os agrupamentos das fórmulas



em que

$\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ e R^{13} são iguais ou diferentes e significam alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo eventualmente monossustituído, dissustituído ou trissustituído, de maneira igual ou diferente, por halogéneo, nitro, ou alquilo com 1 a 4 átomos de carbono,



Y, Y¹, Y² e Y³ são iguais ou diferentes e significam oxigénio ou enxofre, e

X, X¹ e X² são iguais ou diferentes e significam oxigénio, enxofre ou o grupo N-R¹⁴, em que R¹⁴ significa hidrogénio ou alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono,

em que, no entanto,

- a) R^{1'} e R^{6'} não significam simultaneamente hidrogénio, nem
- b) R^{2'}, R^{3'}, R^{4'} e R^{5'} significam simultaneamente hidrogénio, nem
- c) no caso de R^{3'} significar hidrogénio ou alquilo, R^{1'} significa simultaneamente metilo.

São também compostos preferidos de acordo com a presente invenção os produtos de adição de ácidos às 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia) em que R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'} e R^{6'} têm as significações que se mencionaram como preferidas em relação com a descrição das substâncias preferidas utilizadas de acordo com a presente invenção para R¹, R², R³, R⁴, R⁵ e R⁶, com excepção dos compostos acima referidos.

Aos ácidos que podem ser adicionados pertencem, de preferência, os hidrácidos derivados de halogéneos como por exemplo ácido clorídrico e o ácido bromídrico, especialmente o ácido clorídrico, e ainda o ácido fosfórico e o ácido nítrico, ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos monofuncionais e bifuncionais como por exemplo ácido acético, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido benzóico eventualmente monosubstituído ou polissubstituído por nitro ou halogéneo, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido málico, ácido sulfâmico, ácidos sulfónicos como por exemplo ácido p-toluenossulfónico, ácido naftaleno-1,5-dissulfónico e ácido metanossulfóni-



co e ainda imidas como por exemplo ftalimida, sacarina e tio-sacarina.

Além disso, são também compostos preferidos de acordo com a presente invenção, os produtos de adição de sais de metais dos Grupos Principais I, II e III da Classificação Periódica assim como de estanho e ainda os sais de metais dos Grupos I, II, VII e VIII Secundários do Sistema Periódico de Elementos às 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia) em que $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$ e $R^{6'}$ têm as significações que já foram mencionadas como preferidas para os substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 e R^6 em relação com a descrição das substâncias da fórmula (I) utilizadas de acordo com a presente invenção, com a exceção dos compostos acima citados.

Para este efeito, são especialmente preferidos os sais de cobre, zinco, manganês, magnésio, cálcio, estanho, ferro, cobalto e níquel. Como anões deste sais interessam aqueles que derivam de ácidos que originam produtos de adição fisiologicamente aceitáveis. Os ácidos deste tipo especialmente preferidos são os hidrácios derivados de halogéneos como por exemplo o ácido clorídrico, e o ácido bromídrico, e ainda ácido fosfórico, ácido nítrico e ácido sulfúrico.

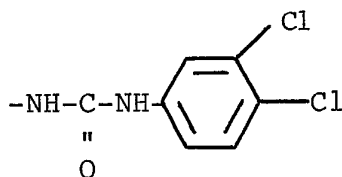
São muito especialmente preferidas as 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia), em que

$R^{1'}$ e $R^{6'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo ou t-butilo,

$R^{2'}$ e $R^{5'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, metilo ou etilo, e

$R^{3'}$ e $R^{4'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, metilo, cloro, metoxi, nitro, amino, 2,6-dicloro-benzilamino, etilcarbonilamino ou o radical da fórmula

Wifama



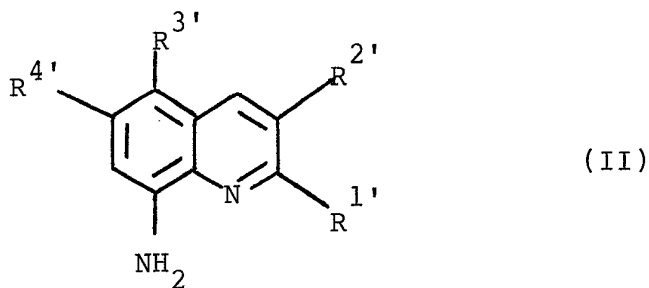
em que, no entanto,

- a) $R^{1'}$ e $R^{6'}$ não significam simultaneamente hidrogênio, nem
- b) $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ significam simultaneamente hidrogênio, nem
- c) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogênio ou alquilo, $R^{1'}$ significa simultaneamente metilo.

A este respeito, podem mencionar-se os mesmos sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos que já foram referidos na descrição das 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia) preferidas de acordo com a presente invenção.

Obtêm-se as 1,10-fenantrolinas da fórmula (Ia), se

A) se ciclizarem 8-aminoquinolinas da fórmula (II)

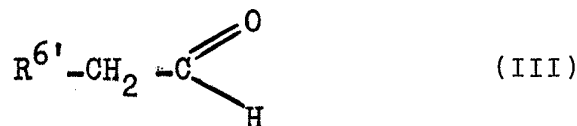


na qual

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ e $R^{4'}$ têm as significações acima referidas, mas em que, no entanto, no caso de $R^{3'}$ significar hidrogênio ou alquilo, $R^{1'}$ não significa simultaneamente metilo,

Wifama

— α) com aldeídos da fórmula (III)

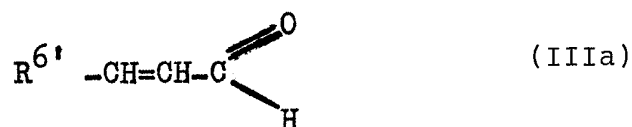


na qual

$\text{R}^{6'}$ tem as significações acima referidas,

eventualmente em presença de diluentes assim como eventualmente em presença de ácidos fortes e eventualmente se transformarem os produtos assim obtidos nos respectivos sais de adição de ácido ou complexos de sais metálicos, ou

β) com aldeídos α, β -insaturados da fórmula (IIIa)



na qual

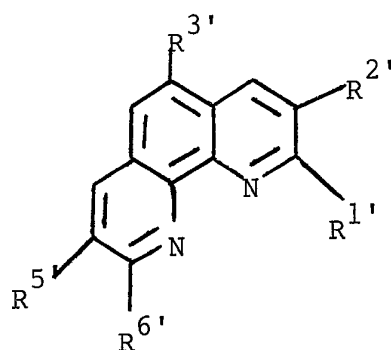
$\text{R}^{6'}$ tem as significações acima mencionadas,

eventualmente em presença de agentes diluentes assim como eventualmente em presença dum ácido forte ou eventualmente em presença dum agente oxidante ou eventualmente em presença dum catalisador com utilização dum dispositivo de separação de água e eventualmente se transformarem os produtos assim obtidos nos seus sais de adição de ácido ou nos seus complexos de sais metálicos, ou

para a obtenção de 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia) ainda não conhecidas,

— B) em primeiro lugar, numa primeira fase, se substituírem, na posição 5 ou na posição 6, derivados substituídos de 1,10-fenantrolina da fórmula (Ib)

Wifama



(Ib)

na qual

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{5'}$ e $R^{6'}$ têm as significações acima citadas, mas em que, no entanto,

- a) $R^{1'}$ e $R^{6'}$ não significam simultaneamente hidrogénio, nem,
- b) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogénio ou alquilo, $R^{1'}$ significa simultaneamente metilo,

por reacção realizada da maneira corrente, com reagentes electrofílicos da fórmula (IV)



na qual

R^{15} significa halogéneo, nitro, hidroxissulfonilo, clorossulfonil, alquilo, formilo, alcanóilo ou aroílo, e

E significa um grupo facilmente eliminável com afinidade pelo electrão,

ou com outros reagentes electrofílicos, eventualmente em presença dum agente diluente e eventualmente em presença dum catalisador ou dum agente auxiliar da reacção e,

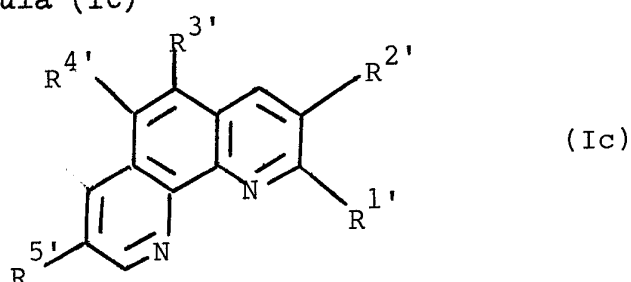
em seguida, se reduzir este composto, no caso de $R^{4'}$ da fórmula (Ia) tiver de ser transformado de uma função nitro numa função amina, numa segunda fase do processo, eventualmente

Wilson

em presença de agentes diluentes e eventualmente em presença dum catalisador ou dum agente auxiliar da reacção, e eventualmente se transformarem as 1,10-fenantrolinas substituídas, assim obtidas, nos seus sais de adição de ácido ou complexos de sais metálicos, ou

para a obtenção de 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia) ainda não conhecidas,

C) se fizerem reagir derivados de 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ic)



na qual

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ têm as significações acima referidas, mas em que, no entanto,

a) $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ não significam simultaneamente hidrogénio, nem,

b) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogénio ou alquilo, $R^{1'}$ significa simultaneamente metilo,

procedendo em geral de acordo com a maneira de proceder corrente,

com compostos de lítio da fórmula (V)



na qual

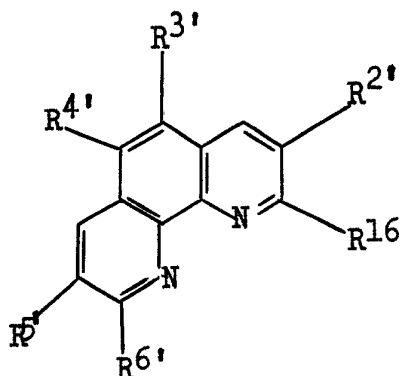
$R^{6'}$ tem as significações acima mencionadas,

eventualmente em presença de agentes diluentes e eventualmente em presença dum gás inerte,

Wifama

em seguida, se hidrolisar e depois se desidrogenar com um agente oxidante e eventualmente se transformarem os produtos assim obtidos nos respectivos sais de adição de ácido ou complexos de sais metálicos, ou para a obtenção de derivados de 1,10-fenantrolina substituídos da fórmula (Ia),

D) se transformarem compostos da fórmula (Id)



(Id)

na qual

R^{16} significa halogéneo e

$R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$ e $R^{6'}$ possuem as significações acima citadas, em que

$R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ não significam simultaneamente hidrogénio,

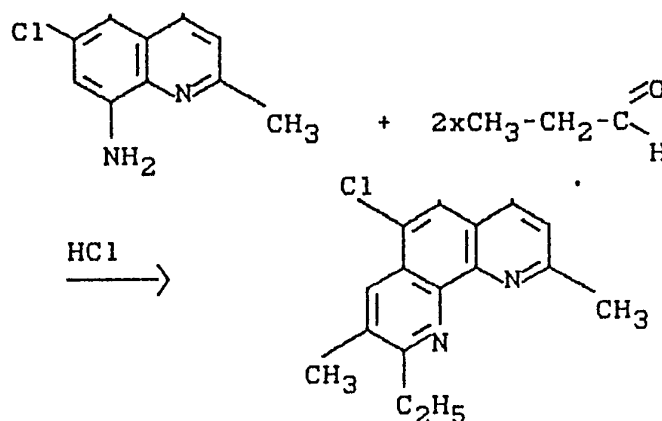
por meio duma substituição nucleofílica realizada na posição 2 com alcoolatos, tiolatos ou compostos de N,N-dialquilamino, eventualmente em presença de agentes diluentes e eventualmente em presença dum catalisador ou dum agente auxiliar da reacção de maneira a obterem-se a correspondente 2-alkiloxi-1,10-fenantrolina, 2-alkiltio-1,10-fenantrolina ou 2-N,N-dialquilamino-1,10-fenantrolina e eventualmente se transformarem os produtos assim obtidos nos seus sais de adição de ácido ou nos seus complexos de sais metálicos.

Os compostos da fórmula (I) conhecidos podem-se preparar procedendo de maneira análoga aos processos acima re-

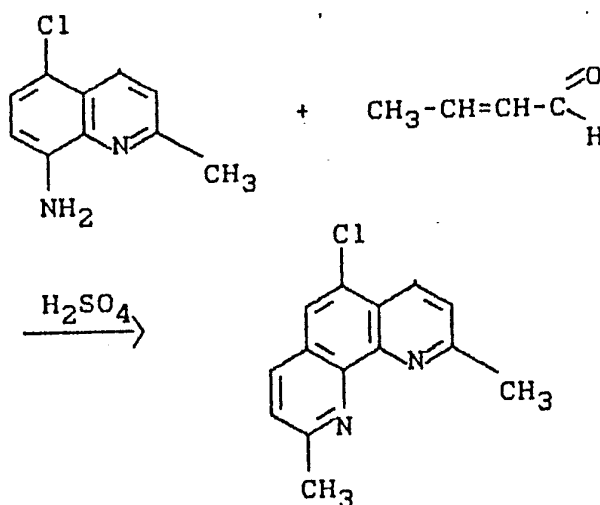
Wifama

feridos para a preparação dos novos compostos da fórmula (Ia)

Se, como substâncias de partida, por exemplo, se emprega 8-amino-6-cloro-2-metil-quinolina e aldeído propiónico, então o decurso da reacção do processo de preparação (A/ α) pode representar-se pelo seguinte esquema reaccional



Se, como substâncias de partida, por exemplo, se emprega 8-amino-5-cloro-2-metil-quinolina e aldeído crotónico então, o decurso da reacção do processo de preparação (A/ β) pode representar-se pelo seguinte esquema reaccional

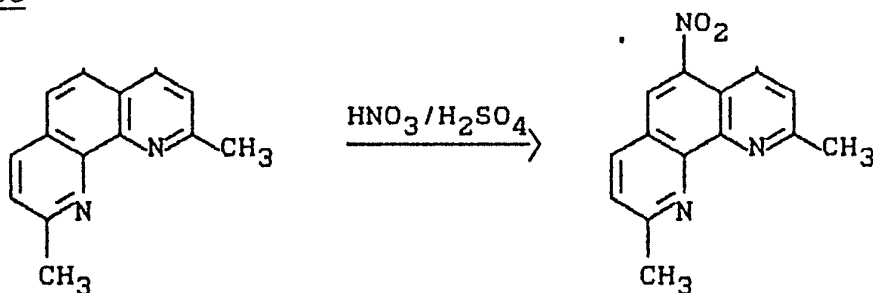


Wifama

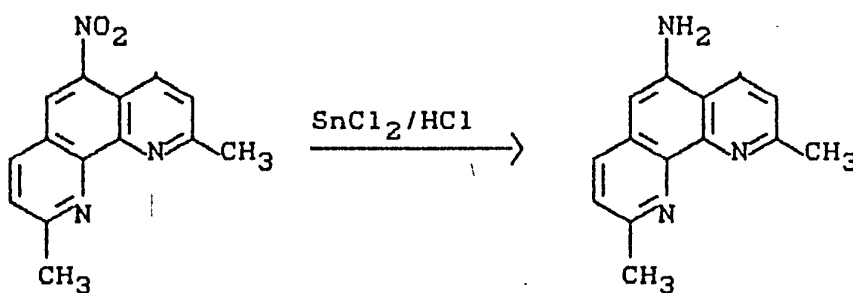
27

Se, como substâncias de partida, por exemplo, se emprega 2,9-dimetil-1,10-fenantrolinas e, na primeira fase do processo, mistura sulfonítrica e, na segunda fase, SnCl_2 , então a realização do processo de preparação (B), pode representar-se pelo seguinte esquema reaccional:

1ª fase

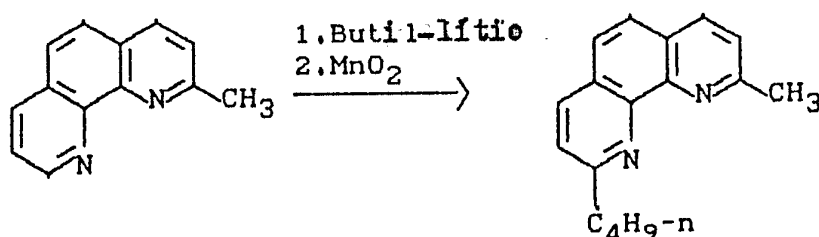


2ª fase

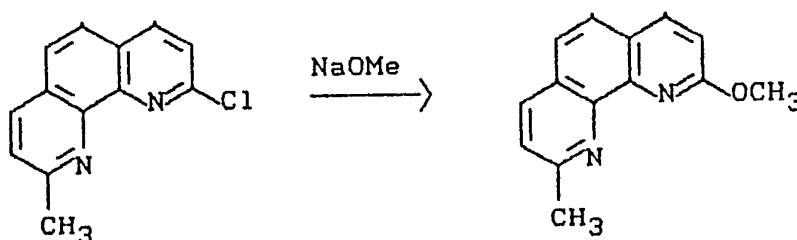


Wifama

Se, como substâncias de partida, se emprega por exemplo 2-metil-1,10-fenantrolina, butil-lítio e dióxido de manganês, então o decurso reaccional do processo de preparação (C) pode representar-se pelo seguinte esquema reaccional:



Se, como substâncias de partida, se emprega por exemplo 2-cloro-9-metil-1,10-fenantrolina e metilato de sódio então, o decurso da reacção do processo de preparação (D) pode ser representado pelo seguinte processo reaccional:

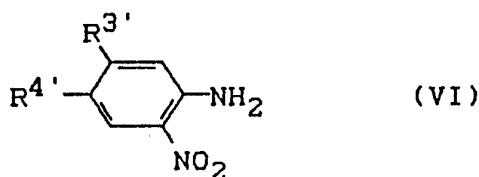


As 8-aminoquinolinas necessárias como produtos de partida para a realização do processo de preparação (A) são representadas em geral pela fórmula (II). Nesta fórmula (II), $\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$, $\text{R}^{3'}$ e $\text{R}^{4'}$, de preferência ou em especial, têm as significações que já foram mencionadas como preferidas ou especialmente preferidas para estes radicais na descrição das novas 1,10-fenantrolinas da fórmula (Ia).

As 8-aminoquinolinas da fórmula (II) são conhecidas e/ou podem preparar-se de acordo com processos conhecidos

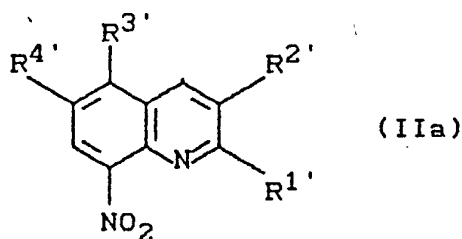
Wifama

de maneira simples e análoga a processos já conhecidos (veja-se, por exemplo, Org. Reactions 7, 59 e seguintes, (1953), Kirk-Othmer, 2ª. Edição, 15, 869), de acordo com o qual por exemplo, em primeiro lugar, se ciclizam as 2-nitroanilinas conhecidas da fórmula (VI)



na qual

$R^{3'}$ e $R^{4'}$ têm as significações acima citadas, com os correspondentes aldeídos, eventualmente em presença de um agente diluente e eventualmente em presença dum catalisador, assim como eventualmente em presença dum agente oxidante, a uma temperatura compreendida entre 20°C e 180°C de maneira a obterem-se 8-nitroquinolinas da fórmula (IIa)



na qual

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ e $R^{4'}$ têm as significações acima referidas, e seguidamente se reduzir o grupo nitro eventualmente em presença dum agente diluente de acordo com a maneira de proceder corrente e em presença dum catalisador como por

Wifama

exemplo níquel de Raney com sais de estanho-II a uma temperatura compreendida entre 20°C e 150°C e eventualmente sob pressão compreendida entre 2 e 100 bares.

Os aldeídos também necessários como substâncias de partida para a realização dos processos de preparação (A/ α) e (A/ β) são definidos pelas fórmulas gerais (III) e (IIIa). Nas fórmulas (III) e (IIIa) $R^{6'}$ tem, de preferência e em especial, as significações que se indicaram acima como preferidas ou especialmente preferidas em relação com a descrição das substâncias da fórmula (Ia) de acordo com a presente invenção.

Os compostos das fórmulas (III) e (IIIa) são compostos geralmente conhecidos da química orgânica.

Os derivados de 1,10-fenantrolinas substituídos necessários para a realização do processo de preparação (B) são definidos pela fórmula geral (Ib). Nesta fórmula (Ib), os símbolos $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{5'}$ e $R^{6'}$, de preferência ou de maneira especialmente preferida, representam os substituintes preferidos ou especialmente preferidos que já foram mencionados na descrição das novas 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia). Os derivados de 1,10-fenantrolina substituídos da fórmula (Ib) não são ainda conhecidas. Obtêm-se de acordo com os processos de preparação (A/ α) ou (A/ β) e fazem parte do âmbito da presente invenção.

Os reagentes electrofílicos também necessários como substâncias de partida para a realização do processo de preparação (B) são definidos pela fórmula geral (IV). Nesta fórmula (IV), o símbolo R^{14} , de preferência, significa cloro, bromo, nitroso, nitro, hidroxissulfonilo ou clorossulfonilo, formilo, alquilo ou alcanoilo de cadeia linear ou ramificada cada um respectivamente com 1 a 6 átomos de carbono ou benzoílo eventualmente monossusbtituído ou polissubstituído de maneira igual ou diferente em que, como substituintes, interessam halogéneo, em especial, fluor, cloro e bromo, alquilo, al-

Wifama

coxi ou halogenoalquilo cada um respectivamente de cadeia linear ou ramificada e cada um respectivamente com 1 a 4 átomos de carbono e, no caso do halogenoalquilo, com 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, em especial, metilo, etoxi ou trifluormetilo e

o símbolo E, de preferência, representa halogéneo, em especial cloro ou bromo, hidroxí, alquilsulfoniloxi, arilsulfoniloxi, alcanoiloxi ou aroiloxi. Como reagentes electrofílicos ainda podem empregar-se cloreto de sulfúrio, cloreto de fosforiloxi/dimetilformamida, mistura sulfonítrica e outras substâncias utilizadas correntemente para a substituição electrofílica.

Os reagentes electrofílicos da fórmula (IV) bem assim como os outros reagentes electrofílicos correntes são geralmente compostos conhecidos.

Os derivados de 1,10-fenantrolina substituídos, necessários como substâncias de partida para a realização do processo de preparação (C) são definidos pela fórmula geral (Ic). Nesta fórmula (Ic), os símbolos $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$, significam de preferência ou de maneira especial os substituintes que já foram referidos como sendo preferidos ou especialmente preferidos para estes radicais ao fazer-se a descrição dos novos derivados de 1,10-fenantrolina substituídos da fórmula (Ia). Os derivados de 1,10-fenantrolina substituídos da fórmula (Ic) não são ainda conhecidos e constituem uma parte do âmbito da presente invenção. Obtêm-se de acordo com os processos de preparação (A/ α) ou (A/ β).

Os compostos de lítio ainda também necessários para a realização do processo de preparação (C) são definidos pela fórmula geral (V). Nesta fórmula (V), $R^{6'}$ significa de preferência, alquilo em C_1-C_4 . Os compostos da fórmula (V) são geralmente compostos conhecidos da química orgânica.

Os derivados de 1,10-fenantrolina substituídos



necessários como substâncias de partida para a realização do processo de preparação (D) são definidos pela fórmula geral (Id). Nesta fórmula (Id), o símbolo R^{16} significa halogéneo e os símbolos $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$ e $R^{6'}$ significam de preferência ou de maneira especial os substituintes que já foram mencionados como preferidos ou como especialmente preferidos para estes radicais ao fazer-se a descrição das novas 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia). Os derivados de 1,10-fenantrolina substituídos da fórmula (Id) não são ainda conhecidos e fazem parte do âmbito da presente invenção. Obtêm-se de acordo com os processos de preparação (A/ α) ou (A/ β).

Os alcoolatos, tiolatos e N,N-dialquilaminas que são também necessários para a realização do processo de preparação (D) são geralmente compostos conhecidos da química orgânica.

Como agentes diluentes para a realização dos processos de preparação (A/ α) e (A/ β) interessam misturas de ácidos inorgânicos e orgânicos com água ou com dissolventes orgânicos.

São ácidos que podem utilizar-se para a realização dos processos (A/ α) ou (A/ β), por exemplo, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido p-toluenossulfônico.

Para a realização dos processos de preparação (A/ α) ou (A/ β), podem utilizar-se praticamente todos os dissolventes orgânicos inertes, em especial, hidrocarbonetos aromáticos eventualmente halogenados, como por exemplo, benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, diclorobenzeno, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano, ligroína ou ciclo-hexano.

Na realização dos processos de preparação (A/ α) e (A/ β), as temperaturas de realização da reacção podem variar dentro dum largo intervalo. Em geral, trabalha-se a temperaturas compreendidas entre 20°C e 180°C, de preferência, a tem-



peraturas compreendidas entre 50°C e 130°C.

Como agentes oxidantes para a realização do processo de preparação (A/ β) interessam os oxidantes correntes para as reacções deste tipo; de preferência, utiliza-se ácido arsénico ou ácidos aromáticos que contêm grupos nitro ou os seus sais de metais alcalinos, como por exemplo ácido 3-nitrobenzenossulfónico.

Para a realização dos processos de preparação (A/ α) e (A/ β), por mole de 8-aminoquinolina da fórmula (II) empregam-se 1,0 a 4,0 moles, de preferência, 1,5 a 3,5 moles do aldeído da fórmula (III) ou da fórmula (IIIa) e eventualmente 1,0 a 2,0, de preferência, 1,0 mole de agente oxidante. A realização da reacção, o processamento e o isolamento dos produtos da reacção da fórmula (I) efectuam-se de acordo com a maneira de proceder usual.

Como agentes diluentes para a realização do processo de preparação (B) interessam, para a primeira fase da reacção, todos os dissolventes correntemente utilizáveis para as substituições electrofilicas deste tipo. De preferência, como diluentes, utilizam-se os ácidos ou misturas de ácidos que interessam como reagentes como, por exemplo, ácido sulfúrico, ácido clorossulfónico, ácido nítrico, mistura sulfonítrica, cloreto de sulfurilo, cloreto de fosforoxi/dimetilformamida ou mistura sulfonítrica. Como diluentes interessam também eventualmente dissolventes orgânicos inertes como, por exemplo, ácido acético glacial ou hidrocarbonetos clorados tais como cloreto de metileno, clorofórmio ou tetracloreto de carbono.

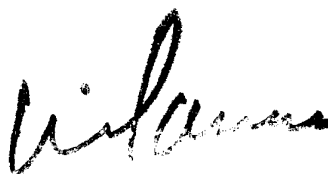
Como catalisadores ou como agentes auxiliares da reacção, para a realização da primeira fase do processo de preparação (B), interessam igualmente os catalisadores correntemente empregados para as reacções deste tipo; de preferência, empregam-se catalisadores ácidos como, por exemplo, áci-

do sulfúrico, cloreto de ferro-III ou outros ácidos de Lewis ou anidrido acético.

Na realização da primeira fase reaccional do processo de preparação (B), as temperaturas de realização da reação podem variar dentro dum largo intervalo. Em geral, trabalha-se entre -50°C e $+200^{\circ}\text{C}$, de preferência, entre -20°C e $+150^{\circ}\text{C}$.

Para a realização da primeira fase da reacção do processo de preparação (B), por mole de 1,10-fenantrolina da fórmula (Ib), empregam-se em geral entre 1,0 e 150,0 moles, de preferência, entre 1,0 e 100 moles do reagente electrofílico da fórmula (IV) e eventualmente entre 0,01 e 30 moles do catalisador ou do agente auxiliar da reacção. A realização da reacção, o processamento e o isolamento dos produtos da reacção da primeira fase da reacção da fórmula (Ib) efectuam-se de acordo com a maneira de proceder geral.

Como agentes diluentes para a realização do processo de preparação (B), para o caso de $\text{R}^{4'}$ ter de ser transformado de um grupo nitro numa função amina, interessam para a segunda fase do processo reaccional, sistemas aquosos, ácidos inorgânicos ou dissolventes orgânicos inertes. De preferência, usa-se água, ácido clorídrico ou hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, eventualmente hidrocarbonetos halogenados, como por exemplo benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclo-hexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono; éteres, como éter dietílico, dioxano, tetra-hidrofurano ou éter etilenoglicoldietílico ou éter etilenoglicoldietílico; cetonas, como acetona ou butanona; nitrilos, como acetonitrilo ou propionitrilo; amidas, como dimetilformamida, dimetil-acetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona ou triamida do ácido hexametilfosfórico; ésteres, como acetato de etilo, ou sulfóxidos como sulfóxido de dimetilo.



As temperaturas de realização da reacção, na realização da segunda fase do processo de preparação (B), podem variar dentro dum largo intervalo. Em geral, trabalha-se a temperaturas compreendidas entre 20°C e 150°C, de preferência a temperaturas compreendidas entre 70°C e 100°C.

Como agentes redutores para a realização do processo de preparação (B), para a segunda fase do processo reac_onacional, no caso de se ter de transformar R^{4'} de uma função nitro numa função amino, interessam todos os agentes redutores correntemente utilizáveis para as reduções deste tipo. De preferência, empregam-se sais de estanho-II ou hidrogénio/níquel de Raney.

Para a realização do processo de preparação (B), na segunda fase da reacção, para a redução de cada mole de nitro-1,10-fenantrolina, empregam-se 2,0 a 6,0 moles, de preferência, 4,0 a 5,0 moles de agente redutor.

O processo (B) para a preparação das novas 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia) pode realizar-se tanto na primeira fase como na segunda fase do processo reac_onacional em geral à pressão normal. Em determinadas condições, pode no entanto também trabalhar-se sob pressão elevada.

A realização da reacção, o processamento e o isolamento dos produtos da reacção da fórmula (Ib) efectuem-se de uma maneira geral procedendo de acordo com a maneira de proceder usual.

Como agentes diluentes para a realização do processo de preparação (C), interessam praticamente todos os dissolventes orgânicos. A estes pertencem, de preferência, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos aromáticos como pentano, hexano, heptano, ciclo-hexano, éter de petróleo, benzina, ligroína, benzeno, tolueno e xileno.

Na realização do processo de preparação (C), as temperaturas de realização da reacção podem variar dentro de



um largo intervalo de temperaturas. Em geral, trabalha-se a temperaturas compreendidas entre 0 e 100°C, de preferência, a temperaturas compreendidas entre 25°C e 50°C.

Para a realização do processo de preparação (C), como gases inertes, interessa azoto assim como praticamente todos os gases nobres, em especial, árgon.

Para a realização do processo de preparação (C), empregam-se as respectivas substâncias de partida necessárias, em geral, em quantidades aproximadamente equimolares. No entanto, é também possível empregar um dos dois reagentes utilizados num grande excesso. As reacções realizam-se em geral no seio de um dissolvente apropriado e agita-se a mistura reaccional durante várias horas à temperatura respectivamente necessária. Em seguida, hidrolisa-se e desidrogena-se com um agente oxidante apropriado, de preferência, com dióxido de manganês. O processamento efectua-se de acordo com métodos correntes.

Para a realização do processo de preparação (D), como diluentes, interessam igualmente dissolventes orgânicos inertes.

A estes pertencem especialmente hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos, eventualmente halogenados, como por exemplo benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclo-hexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono; éteres, como éter dietílico, dioxano, tetra-hidrofurano ou éter etilenoglicoldietílico ou éter etilenoglicoldietílico; cetonas, como acetona ou butanona; nitrilos, como acetonitrilo ou propionitrilo; amidas, como dimetilformamida, dimetil-acetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona ou triamida do ácido hexametilfosfórico; ésteres, como acetato de etilo ou sulfóxidos, como sulfóxido de dimetilo.

Na realização do processo de preparação (D), as



temperaturas de realização da reacção podem variar dentro dum largo intervalo. Em geral, trabalha-se a temperaturas compreendidas entre -50°C e 200°C , de preferência, a temperaturas compreendidas entre -20°C e 150°C .

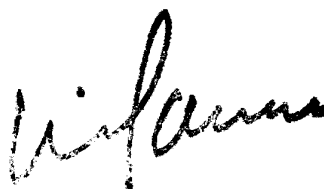
As substâncias de partida respectivamente necessárias para a realização do processo de preparação (D), são geralmente empregadas em quantidades aproximadamente equimolares. É no entanto possível empregar-se um dos dois reagentes respectivamente utilizados num grande excesso.

As reacções realizam-se em geral no seio dum agente diluente apropriado e agita-se a mistura reaccional durante várias horas à temperatura respectivamente necessária. O processamento efectua-se respectivamente de acordo com os métodos gerais (veja-se Pijper e col., Eur. J. Med. Chem. 19, 399, 1984).

Para a preparação de sais de adição de ácido dos compostos da fórmula (I), interessam de preferência os ácidos que já foram mencionados como preferidos em relação com a descrição dos sais de adição de ácido de acordo com a presente invenção.

Os sais de adição de ácido dos compostos da fórmula (I) podem obter-se de maneira simples procedendo de acordo com os métodos gerais de formação de sais, por exemplo, por dissolução dum composto da fórmula geral (I) num dissolvente inerte apropriado e adição do ácido, por exemplo, ácido clorídrico, e isolando o sal de acordo com uma maneira de proceder conhecida, por exemplo, por separação por filtração e eventualmente purificando por lavagem com um dissolvente orgânico inerte.

Para a preparação de complexos de sais metálicos dos compostos da fórmula geral (I) interessam de preferência os sais de metais que já foram acima descritos.



Os complexos de sais metálicos dos compostos da fórmula geral (I) podem obter-se de maneira simples procedendo de acordo com processos correntes, por exemplo, por dissolução do sal metálico em álcool, por exemplo, etanol e adição aos compostos da fórmula geral (I). Podem isolar-se os complexos de sais metálicos de acordo com a maneira de proceder conhecida, por exemplo, por filtração e eventualmente purificar por recristalização.

As substâncias activas de acordo com a presente invenção possuem uma intensa actividade biológica e podem ser utilizadas para o combate de pestes indesejadas na prática. As substâncias activas são apropriadas por exemplo, para utilização como agentes de protecção das plantas, sobretudo como fungicidas.

Os agentes fungicidas na protecção das plantas são utilizados para o combate de plasmodioforomicetas, oomicetas, quitridiomicetas, zimomicetas, ascomicetas, basidiomicetas, deuteromicetas.

Os agentes bactericidas são empregados na protecção de plantas para o combate de Pseudomonádaceas, Rizobiáceas, Enterobacteriáceas, Coninebacteriáceas e Streptomicetáceas.

Como exemplos mas sem estes terem de qualquer maneira carácter limitativo, podem-se mencionar alguns microrganismos que provocam doenças fúngicas e bacterianas em plantas e que pertencem às famílias acima mencionadas:

espécies de *Xanthomonas*, como por exemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

espécies de *Pseudomonas*, como por exemplo, *Pseudomonas* pv. *lachrymans*;

espécies de *Erwinia*, como por exemplo, *Erwinia amylovora*;

espécies de *Pythium*, como por exemplo, *Pythium ultimum*;

Wifama

- espécies de *Phytophthora*, como por exemplo, *Phytophthora infestans*;
- espécies de *Pseudoperonospora*, como por exemplo, *Pseudoperonospora humuli* ou *Pseudoperonospora cubensis*;
- espécies de *Plasmopara*, como por exemplo, *Plasmopara viticola*;
- espécies de *Peronospora*, como por exemplo, *Peronospora pisi* ou *Peronospora brassicae*;
- espécies de *Erysiphe*, como por exemplo, *Erysiphe graminis*;
- espécies de *Sphaerotheca*, como por exemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;
- espécies de *Podosphaera*, como por exemplo, *Podosphaera leucotricha*;
- espécies de *Venturia*, como por exemplo, *Venturia inaequalis*;
- espécies de *Pyrenophora*, como por exemplo, *Pyrenophora teres* ou *Pyrenophora graminea* (forma de conídios; *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- espécies de *Cochliobolus*, como por exemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conídios: *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- espécies de *Uromyces*, como por exemplo, *Uromyces appendiculatus*;
- espécies de *Puccinia*, como por exemplo, *Puccinia recondita*;
- espécies de *Tilletia*, como por exemplo, *Tilletia caries*;
- espécies de *Ustilago*, como por exemplo, *Ustilago nuda* ou *Ustilago avenae*;
- espécies de *Pellicularia*, como por exemplo, *Pellicularia sasakii*;
- espécies de *Pyricularia*, como por exemplo, *Pyricularia oryzae*;
- espécies de *Fusarium*, como por exemplo, *Fusarium culmorum*;
- espécies de *Botrytis*, como por exemplo, *Botrytis cinerea*;
- espécies de *Septoria*, como por exemplo, *Septoria nodorum*;

Wifama

— espécies de *Leptosphaeria*, como por exemplo, *Leptosphaeria nodorum*;
espécies de *Cercospora*, como por exemplo, *Cercospora canescens*;
espécies de *Alternaria*, como por exemplo, *Alternaria brassicae*; e
espécies de *Pseudocercospora*, como por exemplo, *Pseudocercospora herpotichoides*.

A boa compatibilidade com as plantas que as substâncias activas apresentam nas concentrações necessárias para o tratamento das respectivas doenças permite efectuar um tratamento das partes aéreas das plantas, de material das plantas e de sementes e do terreno.

Como agentes de protecção de plantas, as substâncias activas de acordo com a presente invenção podem ser utilizadas com um êxito especialmente assinalável na protecção de plantas para o combate de espécies de *Erysiphe* em cevada, espécies de *Botrytis* em feijoeiros, espécies de *Pyricularia* em arroz e espécies de *Venturia* em macieiras ou como agentes de tratamento de sementes contra espécies de *Drechslera* em cevada.

É de assinalar que as substâncias activas de acordo com a presente invenção podem ser empregadas com um êxito especialmente bom não só para o tratamento de protecção mas também com um êxito especialmente assinalável para o tratamento curativo no combate contra espécies de *Phytophthora* em tomates. Além disso, é de assinalar de maneira especial a muito boa acção sistémica dos sais orgânicos das substâncias activas de acordo com a presente invenção no combate de espécies de *Pyricularia* em arroz.

Além disso, as substâncias activas de acordo com a presente invenção possuem uma boa actividade contra a ferrugem, *Septoria*, *Cochliobolus sativus* e *Pyrenophora teres* em tri

Wifama

go assim como contra pestes no campo da higiene e da armazenagem.

Além disso, as substâncias activas de acordo com a presente invenção, possuem também acção bactericida assim como boa acção fungicida no ensaio do desenvolvimento do micélio, além de acção contra *Leptophaeria nodorum*.

As substâncias activas de acordo com as suas respectivas propriedades físicas e/ou químicas podem ser transformadas nas formulações correntes tais como soluções, emulsões, suspensões, pós, espumas, pastas, grânulos, aerossóis, substâncias naturais e sintéticas impregnadas com a substância activa, finas microcápsulas de substâncias poliméricas e em massas para o tratamento de sementes e ainda em formulações com aditivos combustíveis tais como cartuchos, latas, espirais, para fumigação, etc., assim como sob a forma de formulações de ULV a frio e para nebulizações a quente.

Estas formulações são preparadas de acordo com uma maneira de proceder conhecida, por exemplo, por mistura das substâncias activas com diluentes tais como dissolventes líquidos, gases liquefeitos sob pressão e/ou substâncias veiculares sólidas, eventualmente com utilização de agentes tenso-activos, como por exemplo agentes emulsionantes e/ou agentes dispersantes e/ou agentes espumificantes. No caso de se utilizar água como diluente, podem utilizar-se por exemplo também dissolventes orgânicos como agentes auxiliares da dissolução. Como dissolventes líquidos interessam essencialmente hidrocarbonetos aromáticos como xileno, tolueno ou alquil-naftalenos, hidrocarbonetos aromáticos clorados ou hidrocarbonetos alifáticos clorados como clorobenzenos, cloroetilenos ou cloreto de metileno, hidrocarbonetos alifáticos como ciclo-hexano ou parafinas, por exemplo, fracções de petróleo, álcoois como butanol ou glicol assim como os seus éteres e ésteres, cetonas como acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-ceto-

na ou ciclo-hexanona, dissolventes fortemente polares como dimetil-formamida e sulfóxido de dimetilo, assim como água; como diluentes ou substâncias veiculares gasosos liquefeitos entendem-se aqueles líquidos que, à temperatura normal e à pressão normal, são gasosos, por exemplo, gases de arrastamento de aerossóis tais como hidrocarbonetos halogenados assim como butano, propano, azoto e dióxido de carbono; como substâncias veiculares sólidas interessam, por exemplo, substâncias minerais naturais moídas como caulino, argilas, talco, greda, quartzo, atapulgite, montmorilonite ou terra de diatomáceas e substâncias inorgânicas sintéticas finamente divididas tais como ácido silício finamente disperso, óxido de alumínio e silicatos; como substâncias veiculares sólidas para grânulos interessam, por exemplo, materiais naturais britados e fraccionados como calcite, mármore, pedra-pomes, sepiolite, dolomite, assim como grânulos sintéticos de substâncias em pó inorgânicas e orgânicas e assim como grânulos de matéria orgânica como serradura de madeira, cascas de coco, carolos de milho e caules de tabaco; como agentes emulsionantes e/ou espumificantes interessam, por exemplo, agentes emulsionantes não ionogénios e aniónicos como ésteres de polioxietileno-ácido gordo, éteres de polioxietileno-álcool gordos, por exemplo éteres alquil-aril-poliglicóis, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo assim como produtos de hidrólise de albumina; como agentes dispersantes interessam, por exemplo, lixívia de lenhina-sulfito e metil-celulose.

Nas formulações podem utilizar-se também agentes adesivos como carboximetil-celulose, polímeros naturais e sintéticos sob a forma de pó, de grânulos ou de látex como goma arábica, álcool polivinílico, acetato de polivinilo, assim como fosfolípidos naturais tais como cefalinas e lecitinas e ainda fosfolípidos sintéticos. Outros aditivos podem ser óleos minerais e vegetais.



Podem utilizar-se corantes tais como pigmentos inorgânicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de titânio, azul da Prússia e corantes orgânicos como corantes de alizarina, azóicos corantes e corantes de ftalocianina metálica e oligoelementos como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.

As formulações contêm em geral entre 0,1 e 95 % em peso de substância activa, de preferência, entre 0,5 e 90 %.

As substâncias activas de acordo com a presente invenção podem ser utilizadas nas formulações em mistura com outras substâncias activas conhecidas, tais como fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas e herbicidas, assim como em mistura com adubos e reguladores do crescimento.

As substâncias activas podem ser utilizadas tal e qual, na forma das suas formulações ou em formas de utilização delas obtidas, tais como soluções, concentrados emulsionáveis, emulsões, espumas, suspensões, pós, pulverizáveis, pastas, pós solúveis, pós para polvilhação e grânulos prontos a empregar. A aplicação faz-se de acordo com os modos usuais, por exemplo, por vazamento, aspersão, nebulização, empastamento, polvilhamento, espumificação, pintura, etc. É ainda possível aplicar as substâncias activas de acordo com o processo de Volume Extra-Pe-(Ultra-Low-Volume) ou injectar a composição contendo a substância activa ou a própria substância activa no solo. Podem também tratar-se as sementes das plantas.

No tratamento de partes de plantas, as concentrações de substância activa podem variar nas formas de utilização dentro de um largo intervalo. Em geral, estão compreendidas entre 1 e 0,0001 % em peso, de preferência, entre 0,5 e 0,001 %.

No tratamento de sementes, são em geral necessárias quantidades de substância activa de 0,001 a 50 g por ca-

Wifama

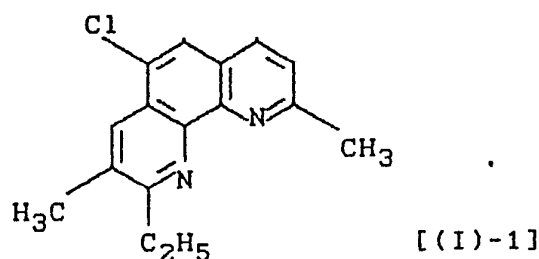
— da kg de sementes, de preferência, de 0,01 a 10 g.

No tratamento do solo, são necessárias concentrações de substância activa de 0,00001 a 0,1 %, em peso, de preferência, de 0,0001 a 0,02 % no local de actuação.

A preparação e a utilização das substâncias activas de acordo com a presente invenção são descritas nos seguintes exemplos.

Exemplos de preparação

Exemplo 1



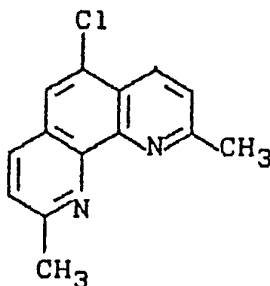
(Processo A/α)

— A 19,3 gramas (0,1 mole) de 8-amino-6-cloro-2-metilquinolina no seio de 150 mililitros de ácido clorídrico concentrados adicionam-se gota a gota e lentamente 11,6 gramas (0,2 mole) de aldeído propiônico à temperatura de 60°C, devido ao que a temperatura subiu para 75°C. Depois de se agitar durante 1 hora e depois de se deixar arrefecer, despeja-se sobre gelo. Rejeita-se o precipitado que assim se forma. Regula-se o filtrado a pH 5 mediante adição de lixívia de hidróxido de sódio, separa-se por filtração o precipitado, dissolve-

Wifama

-se em diclorometano e lava-se. Depois de se concentrar, obtêm-se 7 gramas de produto bruto. A partir de lixívia-mãe, por posterior adição de lixívia de hidróxido de sódio até pH igual a 11, isola-se ainda mais 1 grama de produto bruto. Depois de se recrystalizar o produto bruto em metanol, obtêm-se 6 gramas (22 % da teoria) de 5-cloro-1-etil-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina com o ponto de fusão igual a 171°C.

Exemplo 2



[(1)-2]

(Processo A/β)

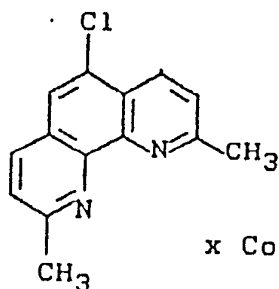
A 20 mililitros de água, sob agitação e arrefecimento com gelo, adicionam-se gota a gota 93 mililitros de ácido sulfúrico concentrado e depois 40,3 gramas (0,18 mole) de sal de sódio do ácido 3-nitrobenzenossulfônico. A esta mistura adicionam-se 34,5 gramas (0,18 mole) de 8-amino-5-cloro-2-metil-quinolina. À mistura reaccional assim obtida adicionam-se gota a gota a 105°C 24,8 mililitros (0,30 mole) de aldeído crotônico e seguidamente agita-se a mistura reaccional a 125°C durante 30 minutos. Arrefece-se a mistura reaccional até 80°C, despeja-se em água, filtra-se e alcaliniza-se com solução de amônia. Separa-se por filtração sob sucção o precipitado assim formado, seca-se e purifica-se por passagem através duma coluna contendo gel de sílica (agente eluente: diclorometano).

Wifama

46

Obtêm-se 4,0 gramas (9 % da teoria) de 5-cloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina com o ponto de fusão igual a 175 - 178°C.

Exemplo 3



x CoCl₂

[(I)-3]

(Processo A/β, 2ª. fase)

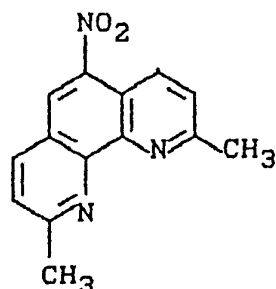
A 3,6 gramas (0,015 mole) da 5-cloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina no seio de 50 mililitros de etanol adicionam-se gota a gota, à temperatura ambiente 3,9 gramas (0,0165 mole) de CoCl₂ . 6 H₂O no seio de 30 mililitros de etanol. Depois de se agitar à temperatura ambiente durante uma hora, separa-se o precipitado formado por filtração sob sucção e seca-se.

Obtêm-se 5,4 gramas (96 % da teoria) do sal complexo de CoCl₂ da 5-cloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina com um ponto de fusão maior do que 240°C.

Exemplo 4

Wifanni

47

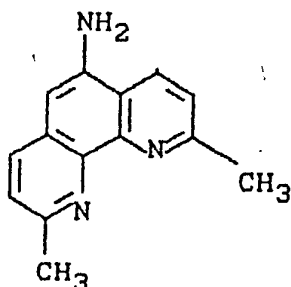


[(I)-4]

(Processo B, 1ª. fase)

Misturam-se 21 mililitros (cerca de 0,5 mole) de ácido nítrico e 29 mililitros (cerca de 0,5 mole) de ácido sulfúrico concentrado de maneira a obter-se mistura sulfonítrica e arrefece-se esta. Depois de se adicionar 10,4 gramas (0,05 mole) de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, agita-se a 95°C durante 5 horas. Arrefece-se a mistura até à temperatura ambiente, despeja-se sobre água com gelo e alcaliniza-se com lixívia de hidróxido de sódio. Em seguida, extrai-se com cloreto de metileno, lava-se com água e evapora-se o dissolvente até à secura. Dissolve-se o resíduo em cloreto de metileno e precipita-se de novo com éter de petróleo. Separa-se o precipitado por filtração sob sucção, lava-se com éter de petróleo e seca-se.

Obtêm-se 7,8 gramas (60 % da teoria) de 2,9-dimetil-5-nitro-1,10-fenantrolina com o ponto de fusão igual a 180°C.

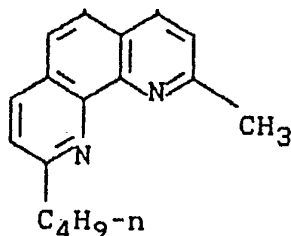
*Wifama*Exemplo 5

[(I)-5]

(Processo B, 2ª. fase)

A 27,1 gramas (0,12 mole) de cloreto de estanho-II di-hidratado no seio de 60 mililitros de ácido clorídrico concentrado adicionam-se 7,6 gramas (0,03 mole) de 2,9-dimetil-5-nitro-1,10-fenantrolina e agita-se a mistura a 90°C durante 1 hora. Em seguida, arrefece-se a mistura reaccional até 0°C e regula-se a pH compreendida entre 13 e 14 com lixívia de hidróxido de sódio. Isola-se o precipitado amarelo e retoma-se numa grande quantidade de diclorometano. Lava-se a solução com água, secam-se as fases orgânicas depois de reunidas e separa-se o dissolvente por destilação.

Obtêm-se 3,1 gramas (48 % da teoria) de 5-amino-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina com um ponto de fusão maior do que 220°C.

*Wifama*Exemplo 6

[(I)-6]

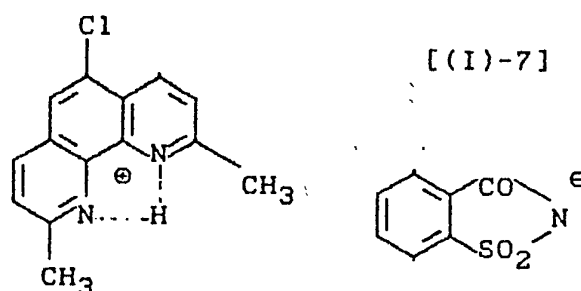
(Processo C)

Sob agitação, com exclusão da humidade e lavagem com árgon, dissolvem-se 3,88 gramas (0,02 mole) de 2-metil-1,10-fenantrolina em 70 mililitros de tolueno isento de água e, à temperatura ambiente, adicionam-se gota a gota 12,8 mililitros (0,03 mole) duma solução a 15 por cento de n-butil-lítio em hexano e, em seguida, agita-se à temperatura ambiente durante 21 horas. Depois, arrefece-se a 0°C e à mistura reaccional adicionam-se gota a gota 100 mililitros de água. Em seguida, extrai-se a mistura com diclorometano, mistura-se as fases orgânicas depois de reunidas com 200 gramas de dióxido de manganês (0,475 mole) e agita-se à temperatura ambiente durante 30 minutos. Em seguida, adicionam-se 200 gramas de sulfato de sódio à mistura reaccional; depois de mais 30 minutos de agitação, separa-se o sólido por filtração sob sucção e separa-se o dissolvente por destilação. Faz-se passar o resíduo através duma coluna contendo óxido de alumínio (agente eluente cloreto de metileno/ciclo-hexano 2 : 1).

Obtêm-se 2,9 gramas (58 % da teoria) de 2-n-butil-9-metil-1,10-fenantrolina com a forma de óleo castanho.

Wifaria

Exemplo 7



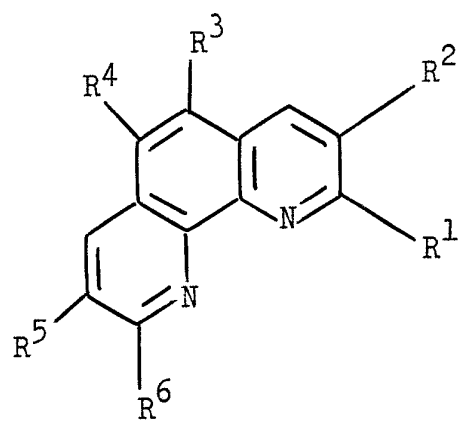
Dissolvem-se 2,1 gramas (0,0087 moles) de 5-cloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina e 1,6 gramas (0,0087 moles) de sacarina e aquece-se à ebulição durante 30 minutos. Em seguida, arrefece-se a 0°C e elimina-se o dissolvente por destilação. Retoma-se o resíduo em éter e aquece-se à ebulição durante 30 minutos. Depois de se arrefecer até à temperatura ambiente, separa-se o sólido por filtração e seca-se.

Obtêm-se 3,1 gramas (84 % da teoria) do sal de sacarina da 5-cloro-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina com o ponto de fusão igual a 177 - 178°C.

Procedendo de maneira análoga à dos métodos descritos nos Exemplos 1 a 7 e tendo em atenção as indicações nas descrições dos processos de acordo com a presente invenção, obtêm-se os produtos finais da fórmula (I) indicados na seguinte Tabela

Wifama

51



(I)

unfama

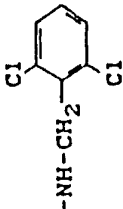
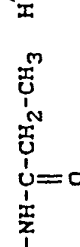
52

Ex. Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Complexo metalico, sal de adicão de ácido	Ponto de fusão °C
(I)-8	CH ₃	H	H	Cl	H	CH ₃	CuCl ₂ ·H ₂ O	180
(I)-9	CH ₃	H	H	Cl	H	CH ₃	NiCl ₂ ·H ₂ O	>240
(I)-10	CH ₃	H	H	Cl	H	CH ₃	ZnCl ₂	>240
(I)-11	CH ₃	H	H	Cl	H	CH ₃	FeCl ₃ ·H ₂ O	>240
(I)-12	CH ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₃	NiCl ₂ ·1/2H ₂ O	205
(I)-13	CH ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₃	FeCl ₂ ·1/2H ₂ O	>220
(I)-14	CH ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₃	CuCl ₂ ·H ₂ O	>220
(I)-15	CH ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₃	CoCl ₂	>220
(I)-16	CH ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₃	ZnCl ₂	>220
(I)-17	H	H	H	H	H	H	HCl, H ₂ O	215
(I)-18	CH ₃	H	H	Cl	H	H		90
(I)-19	CH ₃	H	H	H	H	H	HCl	
(I)-20	H	H	H	CH ₃	H	H		113
(I)-21	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CuCl ₂ CH ₃ -CH ₂ -OH	
(I)-22	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃		

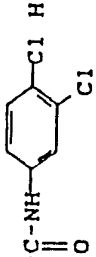
Wilfaria

Ex. Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Complexo metálico sal de adição de ácido	Ponto de fusão °C
(I)-23	CH ₃	H	H	Cl	H	H	CuCl ₂ · 1/2 C ₂ H ₅ -OH	170
(I)-24	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H		ó120
(I)-25	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-OCH ₃	H	H		ó120
(I)-26	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H		ó120
(I)-27	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	MnCl ₂	70
(I)-28	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃		159
(I)-29	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃		56
(I)-30	nC ₄ H ₉ -	H	H	H	H	nC ₄ H ₉ -		> 300
(I)-31	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	NiCl ₂ · H ₂ O	Decomp. > 300
(I)-32	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	1/2 CaBr ₂ · 3 1/2 H ₂ O	Decomp. > 300
(I)-33	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	1/2 CaCl ₂ · 3 1/2 H ₂ O	Decomp. > 300
(I)-34	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	FeCl ₃ · H ₂ O	172-174
(I)-35	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	SnCl ₂ · H ₂ O	230-235
(I)-36	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	1/2 MgCl ₂ · 3 1/2 H ₂ O	260

Winfar

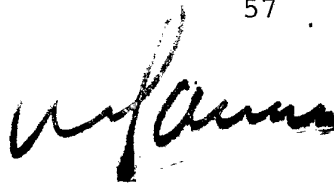
Ex. Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Complexo metálico sal de adição de ácido	Ponto de fusão °C
(I)-37	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	ZnCl ₂	>300
(I)-38	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CoCl ₂ · 1/2 C ₂ H ₅ OH	
(I)-39	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	FeCl ₂ · C ₂ H ₅ OH	Decomp >300
(I)-40	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	HCl, H ₂ O	
(I)-41	CH ₃	H	H	H	H	H		77-78
(I)-42	CH ₃	H	H	H	H	H	CuCl ₂	260-261
(I)-43	CH ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₃	MnCl ₂	295
(I)-44	CH ₃	H	NH ₃ ⁺	H	H	CH ₃	SnCl ₆ ²⁻ ·2H ₂ O	262-265
(I)-45	CH ₃	H		H	H	CH ₃		232 Decomp.
(I)-46	CH ₃	H		H	H	CH ₃		225-227
(I)-47	CH ₃	H	-OCH ₃	H	H	CH ₃		174-177

Wifama

Ex. Nº	Complexo metálico						Ponto de fusão °C
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	
(I)-48	CH ₃	H		H	H	CH ₃	257
(I)-49	H	H	NO ₂	H	H	H	198-200
(I)-50	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	265-266
(I)-51	H	H	H	-OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	82-83
(I)-52	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	100-103
(I)-53	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	186-187
(I)-54	CH ₃	H	NO ₂	H	H	CH ₃	195
(I)-55	CH ₃	H	H	H	H	H	140-141
(I)-56	H	H	CH ₃	H	H	H	202-203
(I)-57	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Óleo
(I)-58	CH ₃	H	NH ₂	H	H	CH ₃	210-213
(I)-59	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	85-86
(I)-60	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	159-162
(I)-61	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Naftaleno-1,5->300 -dissulfonato

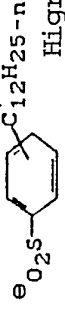
Wifama

Ex. N ^o	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Complexo metálico sal de adição de ácido	Ponto de fusão °C
(I)-62	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Sacarato	165-167
(I)-63	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Maleato	109-112
(I)-64	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	3,3-Dimetilglutara- rato	52-55
(I)-65	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	3,5-Dinitro- benzoato	202-205
(I)-66	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Perfluorbutanos-198-200 sulfonatop	198-200
(I)-67	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CuCl	328 Decomp.
(I)-68	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	MnCl ₂ x EtOH	298-299 Decomp.
(I)-69	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CuCl ₂ x EtOH	230Zers.
(I)-70	H	H	Cl	H	H	H		123
(I)-71	H	H	Br	H	H	H		80
(I)-72	CH ₃	H	H	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H ₂ O	93-95
(I)-73	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Ftalimida	169-172
(I)-74	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Citrato	166-167
(I)-75	CH ₃	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H ₂ O	74-75
(I)-76	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	H		170-172
(I)-77	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃		64-65



Ex. Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Complexo metálico sal de adição de ácido	Ponto de fusão °C
(I)-78	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	2 Naftaleno-1,5-dis-305 sulfonato	Decomp.
(I)-79	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	1/2 Naftaleno-1,5-dis-320 sulfonato H ₂ O	
(I)-80	CH ₃	H	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅		140 - 141
(I)-81	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅		118 - 120
(I)-82	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃		152 - 155
(I)-83	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CuCl ₂ · H ₂ O	210 - 214
(I)-84	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	ZnCl ₂	328 - 330
(I)-85	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CoCl ₂ · 1/2 H ₂ O	326 - 327
(I)-86	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Sacarato	147 - 148
(I)-87	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Lactato	145 - 149
(I)-88	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Estearato	62 - 164
(I)-89	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Succinato	152 - 155
(I)-90	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Oxalato	205
(I)-91	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	L(+)-tartarato	178 - 180
(I)-92	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	L(+)-Asparaginato	159 - 161

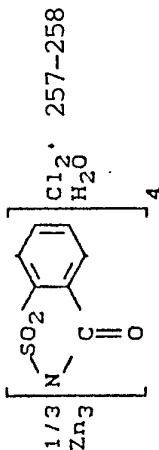
Wifama

Ex. Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Complexo metálico sal de adição de ácido	Ponto de fusão °C.
(I)- 93	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Metanossulfonato	108-110
(I)- 94	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Hexanossulfonato	Higroscópico
(I)- 95	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Tetradecanossul- fonato	130
(I)- 96	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Fumarato	216-218
(I)- 97	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Malato	73-90
(I)- 98	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	1/2 Malonato	170-174
(I)- 99	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	 e ⁻ O ₂ S- C ₁₂ H ₂₅ -n	Higroscópico
(I)-100	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Sal do ácido D- -químico	105-108
(I)-101	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅		137-138
(I)-102	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃		104-105
(I)-103	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃		134-136
(I)-104	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉		143-144
(I)-105	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇		102-104
(I)-106	H	H	Cl	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅		165-167
(I)-107	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅		140-143

Wifama

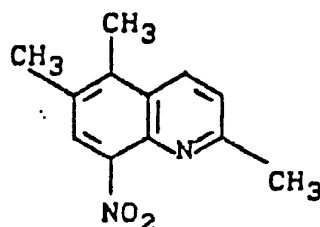
Ex. Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Complexo metálico sal de adição de ácido	Ponto de Fusão °C
(I)-108	H	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	2 X H ₂ O	70-71
(I)-109	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CuCl ₂ X 1/2 H ₂ O	197-198
(I)-110	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CdCl ₂ X 1/2 H ₂ O	303-304
(I)-111	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Sacarato	178
(I)-112	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Succinato	140-142
(I)-113	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Lactato	óleo
(I)-114	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	ZnCl ₂ · 1/2 H ₂ O	298-300
(I)-115	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅		131-135
(I)-116	CH ₃	H	H	Cl	C ₂ H ₅	H		149-152
(I)-117	CH ₃	H	SC ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅		142-144
(I)-118	CH ₃	H	SC ₂ H ₅	H	H	CH ₃		144-147
(I)-119	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	Sal do ácido sórbico	127-130
(I)-120	CH ₃	H	SCH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅		115-118
(I)-121	CH ₃	H	SCH ₃	H	H	CH ₃		183-185
(I)-122	CH ₃	H	SCH ₃	H	H	CH ₃	Sacarato	177-180

Vifama

Ex. No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Complexo metálico sal de adição de ácido	Ponto de Fusão °C.
(I)-123	CH ₃	H	SCH ₃	H	H	CH ₃		> 330
(I)-124	CH ₃	H	SC ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅		236-240
(I)-125	CH ₃	H	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅		206-208
(I)-126	CH ₃	H	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅		266-267
(I)-127	CH ₃	H	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅		257-258
(I)-128	CH ₃	H	SCH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	ZnCl ₂ · 1/2 H ₂ O	323-326
(I)-129	CH ₃	H	SCH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Sacarato	238 240
(I)-130	CH ₃	H	OCH ₃	H	H	CH ₃	Sacarato	192-195

Vifama

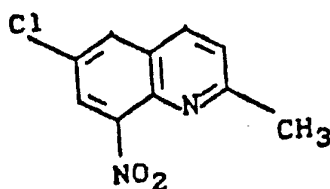
Preparação das substâncias de partida



(IIa-1)

Misturam-se gota a gota 67,0 gramas (0,4 mole) de 4,5-dimetil-2-nitro-anilina no seio de 240 mililitros de ácido clorídrico concentrado a uma temperatura inicial igual a 55°C com eventual arrefecimento com 68 mililitros (1,2 moles) de aldeído acético e, depois de se ter adicionado metade da quantidade de aldeído acético, aquece-se a mistura reaccional a 68°C. Depois de a adição ter terminado, continua-se a aquecer a 68°C durante mais uma hora. Em seguida, arrefece-se a mistura reaccional a 40°C, despeja-se em 600 mililitros de água com gelo e, sob arrefecimento com gelo, neutraliza-se com solução de amónia a 25 por cento. Separa-se por filtração o sólido que se formou e recristaliza-se em etanol.

Obtêm-se 52,3 gramas (60 % da teoria) de 2,5,6-trimetil-8-nitroquinolina com o ponto de fusão igual a 180 - 181°C.

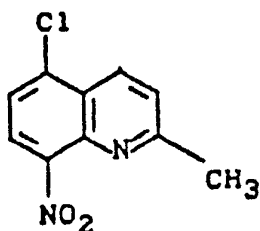


(IIa-2)

Wifama

A 450,0 gramas (2 moles) do sal de sódio do ácido 3-nitrobenzenossulfônico no seio de 200 mililitros de água adicionam-se gota a gota 1032 mililitros de ácido sulfúrico concentrado e 346,0 gramas (2 moles) de 4-cloro-2-nitro-anilina. Em seguida, aquece-se a mistura reaccional a 80°C e, durante uma hora, adicionam-se gota a gota 275,6 mililitros (3,3 moles) de aldeído crotônico. Em seguida, aquece-se a 120°C até 125°C ainda durante mais uma hora. O processamento da mistura reaccional procedendo de maneira análoga à que se descreveu no exemplo de preparação (IIa-1).

Obtêm-se 280,0 gramas (62 % da teoria) de 6-cloro-2-metil-8-nitroquinolina com o ponto de fusão igual a 125°C.



(IIa-3)

No seio de 200 mililitros de clorobenzeno, aquecem-se a 110°C até 120°C 17,3 gramas (0,1 mole) de 5-cloro-2-nitro-anilina e uma pitada de ácido p-toluenossulfônico. A esta mistura adicionam-se gota a gota 14,0 gramas (0,2 mole) de aldeído crotônico e aquece-se a mistura reaccional a 120°C durante o tempo necessário para a formação de água se tenha completado. Depois de se arrefecer até à temperatura ambiente, separa-se o dissolvente por destilação sob alto vácuo. O processamento posterior da mistura reaccional realiza-se procedendo de maneira análoga à que se descreveu no exemplo de preparação (IIa-1).

Obtêm-se 8,9 gramas (45 % da teoria) de 5-cloro-2-metil-8-nitroquinolina com o ponto de fusão igual a 129°C.

W. J. J. J.

Procedendo de maneira análoga à que se descreveu nos Exemplos (IIa-1) a (IIa-3) obtêm-se as substâncias de partida da fórmula (IIa) em seguida referidas

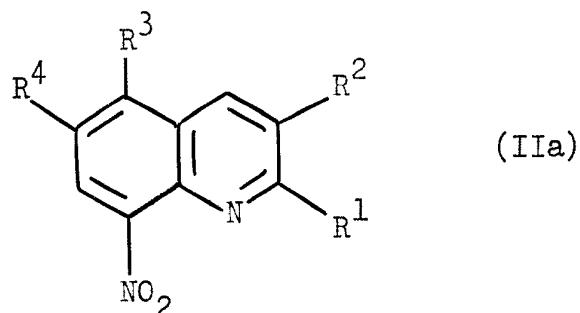
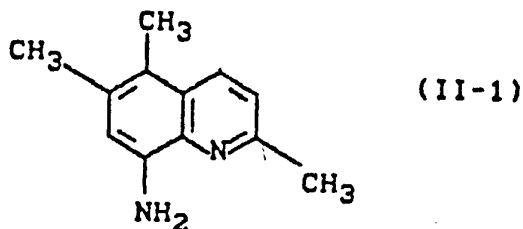


Tabela 3:

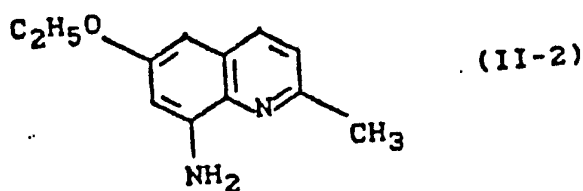
Ex. Nº.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ponto de fusão °C
IIa-4	CH ₃	H	H	OCH ₃	180-183
IIa-5	CH ₃	H	H	OC ₂ H ₅	139-141
IIa-6	CH ₃	H	H	CH ₃	113
IIa-7	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	155
IIa-8	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	140
II-a-9	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	125
IIa-10	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	153
IIa-11	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	98-100
IIa-12	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	150-53
IIa-13	C ₂ H ₅	CH ₃	H	t.-C ₄ H ₉	76-79
IIa-14	CH ₃	H	H	t.-C ₄ H ₉	153-54
IIa-15	CH ₃	H	SC ₂ H ₅	H	126-27
IIa-16	CH ₃	H	SCH ₃	H	145-46

Wifama



A 90,0 gramas (0,4 mole) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e 180 mililitros de ácido clorídrico concentrado adicionam-se 24,0 gramas (0,1 mole) de 2,5,6-trimetil-8-nitroquinolina e aquece-se a mistura reaccional a 90°C durante 30 minutos. Em seguida, despeja-se a mistura reaccional em 500 mililitros de água e extrai-se com cloreto de metileno. Lavam-se com água as fases orgânicas depois de reunidas, secam-se com sulfato de sódio e concentram-se até à secura.

Obtêm-se 5,5 gramas (27 % da teoria) de 8-amino-2,5,6-trimetil-quinolina com o ponto de fusão compreendido entre 69°C e 71°C .



Em autoclave, hidrogenam-se 65,3 gramas (0,28 mole) de 6-etoxi-2-metil-8-nitroquinolina e 10,0 gramas de níquel de Raney durante 5 horas a 45°C a 55°C e sob uma pressão de 35 a 40 bares. Em seguida, separa-se o catalisador em terra de diatomáceas e concentra-se o filtrado até à secura. Retoma-se o resíduo em cloreto de metileno, filtra-se sobre ter-

ra de infusórios e concentra-se o filtrado de novo até à secura.

Obtêm-se 47,7 gramas (84 % da teoria) de 8-amino-6-etoxi-2-metil-quinolina com o ponto de fusão de 69° a 72° C.

Procedendo de maneira análoga à que se descreveu nos Exemplos (II-1) e (II-2), obtêm-se as seguintes substâncias de partida da fórmula (II) mencionadas na Tabela 4

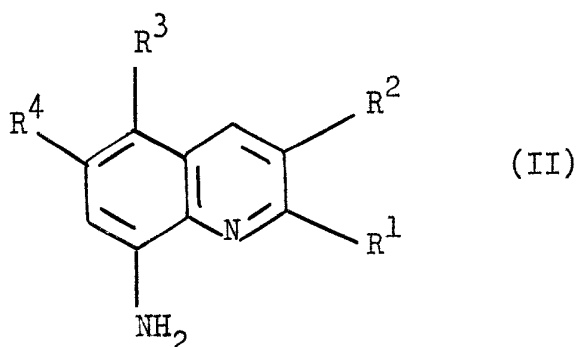


Tabela 4:

Exemplo Nº.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ponto de fusão °C
II-3	CH ₃	H	H	OCH ₃	
II-4	H	H	H	OCH ₃	
II-5	CH ₃	H	H	CH ₃	100
II-6	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	65
II-7	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	75-80
II-8	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	88
II-9	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	67
II-10	CH ₃	H	Cl	H	93-95

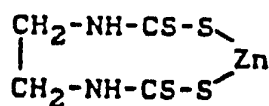
W. F. F. F.

Tabela 4: (continuação)

Exemplo Nº.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ponto de fusão °C
II-11	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	82-84
II-12	CH ₃	H	H	Cl	100-104
II-13	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	H	76-77
II-14	C ₂ H ₅	CH ₃	H	t.-C ₄ H ₉	Óleo
II-15	CH ₃	H	H	t.-C ₄ H ₉	67-69
II-16	CH ₃	H	SH	H	155-60
II-17	H	H	SC ₂ H ₅	H	Óleo
II-18	CH ₃	H	SCH ₃	H	73-74

Exemplos de utilização

Nos seguintes exemplos de utilização, empregam-se como substâncias de comparação os compostos indicados em seguida

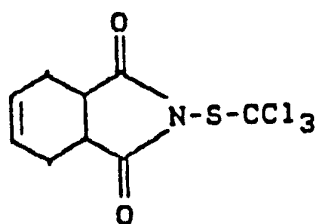


(A)

etileno-1,2-(ditiocarbamato) de zinco (conhecido a partir de R. Wegler, "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Nova Iorque, 1970, Volume 2, pág. 65 e seg.; memória descritiva da Patente Norte-Americana Nº. 2 457 674);

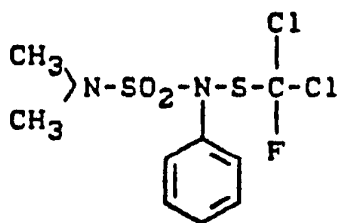
Wifama

67



(B)

cis-N-[(trichlorometil)-tio]-ciclo-hexano-1,2-dicarboimida,
(conhecida a partir de Science, (Washington) 115, 84 (1952);
memória descritiva da Patente Norte-Americana Nº. 2 553 770);



(C)

N,N-dimetil-N'-fenil-N'-(fluordiclorometiltio)-sulfamida (co-
nhecida a partir da Patente Alemã Nº. 1 193 498).

*Wifama*Exemplo A

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção protectora

Dissolvente: 12,5 partes em peso de acetona

Agente emulsionante: 0,3 parte em peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para a preparação de uma composição conveniente contendo a substância activa, mistura-se 1 parte em peso de substância activa com a quantidade indicada de dissolvente e dilui-se o concentrado com água e a quantidade referida de agente emulsionante até à concentração pretendida.

Para se ensaiar a acção de protecção, pulverizam-se plantas de arroz de tenra idade com a composição contendo a substância activa até ficarem húmidas a escorrer. Depois de a camada pulverizada secar, inoculam-se as plantas com uma suspensão aquosa de esporos de Pyricularia oryzae. Em seguida, colocam-se as plantas numa estufa com 100 % de humidade relativa do ar e a 25°C.

4 dias depois da inoculação, efectua-se a avaliação do ataque pela doença.

Neste ensaio, mostram uma melhor actividade em relação à substância de comparação A, por exemplo as substâncias de acordo com a presente invenção:

[I]-37, [I]-57, [Ia]-77, [I]-97, [I]-127,
[I]-137, [I]-157, [I]-207, [I]-247, [I]-267,
[I]-277, [I]-287, [I]-297, [I]-307, [I]-337,
[I]-367, [I]-387, [I]-407, [I]-537, [I]-547,
[I]-557, [I]-577, [I]-597 e [I]-607.

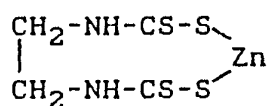
Wifama

69

T A B E L A A

Ensaio sobre Pyricularia (arroz)/acção protectora

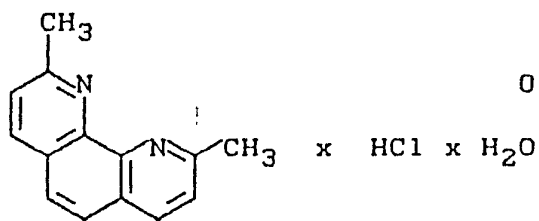
Substância activa	Concentração de substân- cia activa em %	Ataque pela doença em % em relação a con- trolos não tratados
----------------------	---	--



0,025

75

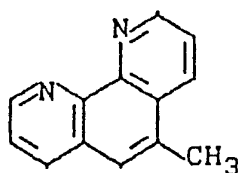
(Conhecido) (A)



0,025

0

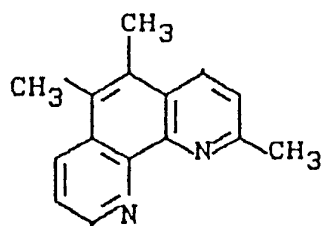
(I)-40



0,025

0

(I)-20



0,025

0

(I)-24

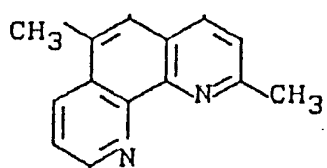
Wifama

70

T A B E L A A -Cont.

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção protectora

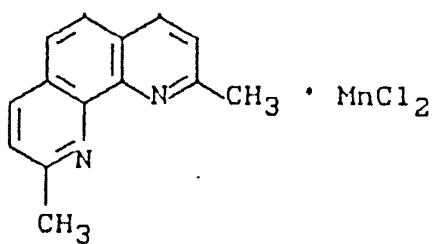
Substância activa	Concentração de substância activa em %	Ataque pela doença em % em relação a contro- los não tratados
----------------------	--	---



(I)-26

0,025

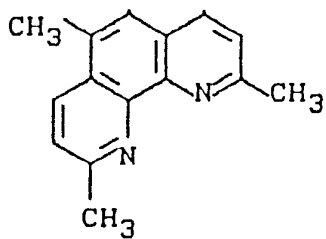
0



(I)-27

0,025

0



(I)-28

0,025

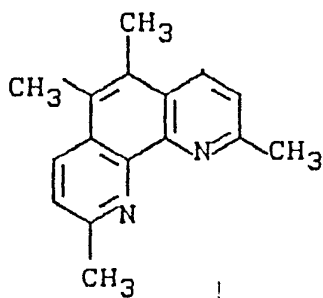
0

Wifama

T A B E L A A (Cont.)

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção protectora

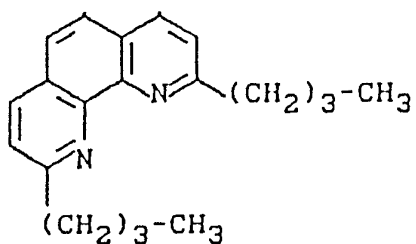
Substância activa	Concentração de substância acti va em %	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
----------------------	---	---



(I)-29

0,025

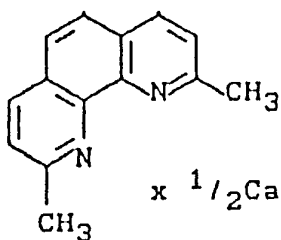
0



(I)-30

0,025

0



(I)-33

0,025

0

$\times \frac{1}{2} \text{CaCl}_2 \times 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

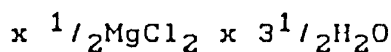
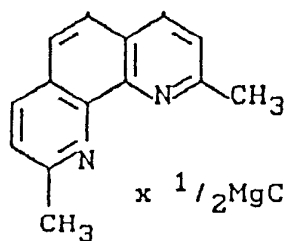
Wifama

72

T A B E L A A (Cont.)

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção protectora

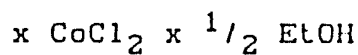
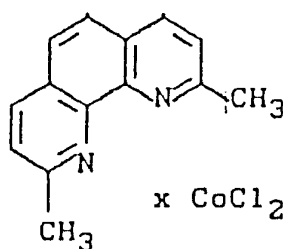
Substância activa	Concentração de substância activa em %	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
-------------------	--	---



(I)-36

0,025

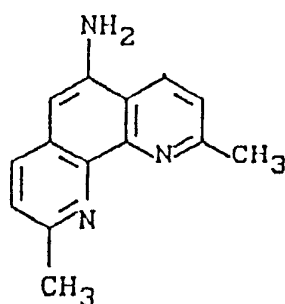
0



(I)-38

0,025

0



(I)-5

0,025

0

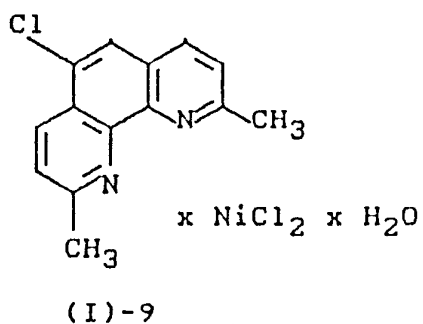
Wifama

73

T A B E L A A (Cont.)

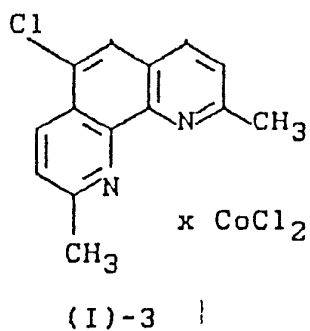
Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção protectora

Substância activa	Concentração de substância activa em %	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
-------------------	--	---



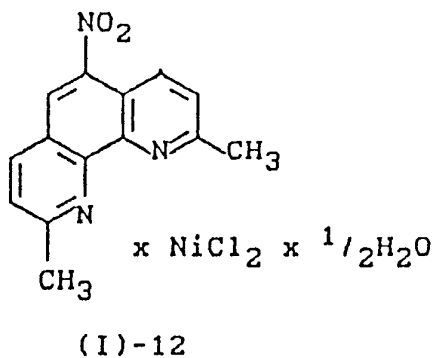
0,025

0



0,025

0



0,025

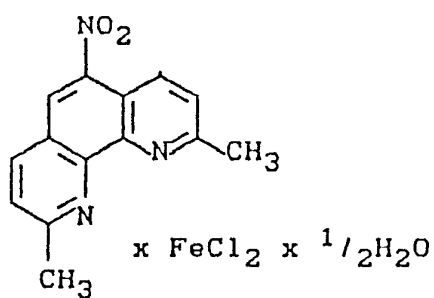
0

Wifama

T A B E L A A (Cont.)

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção protectora

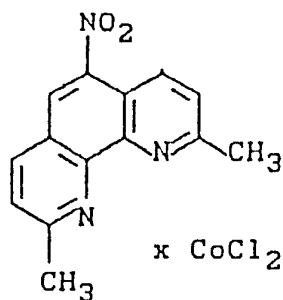
Substância activa	Concentração de substância activa em %	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
-------------------	--	---



(I)-13

0,025

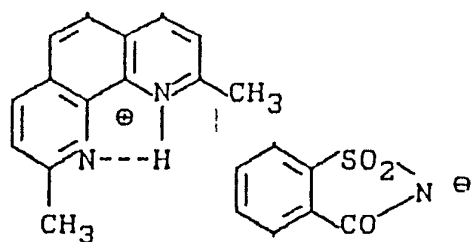
0



(I)-15

0,025

0



(I)-53

0,025

0

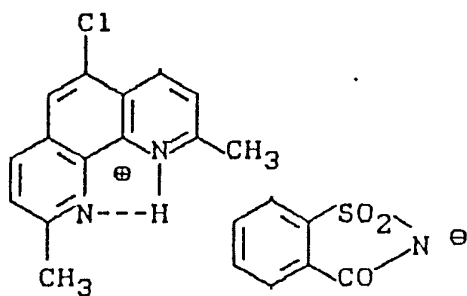
Wifama

75

T A B E L A A (Cont.)

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção protectora

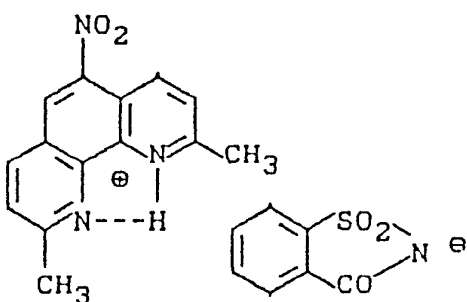
Substância activa	Concentração de substância activa em %	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
-------------------	--	---



(I)-7

0,025

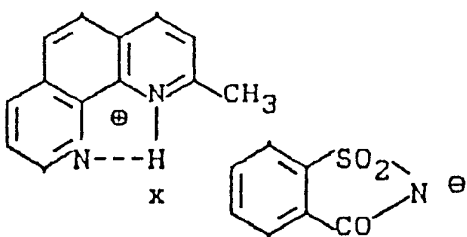
0



(I)-54

0,025

0



(I)-55

0,025

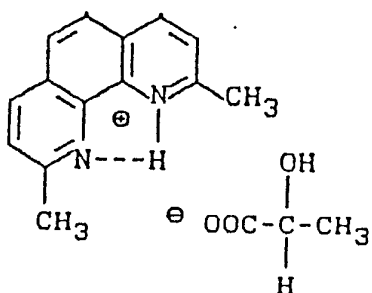
0

Wifama

T A B E L A A (Cont.)

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção protectora

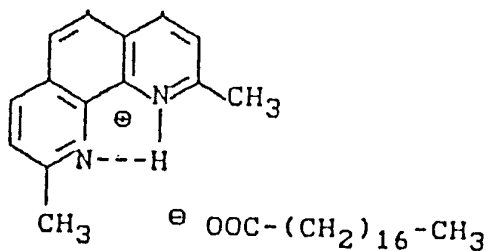
Substância activa	Concentração de substância activa em %	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
-------------------	--	---



0,025

0

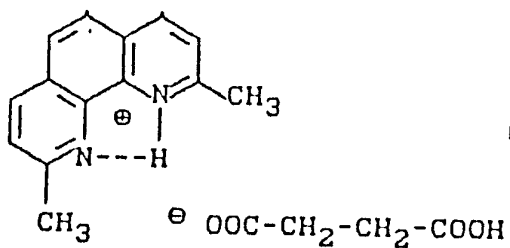
(I)-57



0,025

0

(I)-59



0,025

0

(I)-60

Wifama

77

Exemplo B

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção sistémica

Dissolvente: 12,5 partes em peso de acetona

Agente emulsionante: 0,3 parte em peso de éter alquilaril-
poliglicólico

Para a preparação de uma composição conveniente contendo a substância activa, mistura-se 1 parte em peso de substância activa com a quantidade indicada de dissolvente e dilui-se o concentrado com água e a quantidade indicada de agente emulsionante até à concentração pretendida.

Para se ensaiar as propriedades sistémicas, despejam-se 40 mililitros da composição contendo a substância activa sobre terra homogénea em que se cultivaram plantas de arroz de tenra idade. 7 dias depois do tratamento, inoculam-se as plantas com uma suspensão aquosa de esporos de Pyricularia oryzae. Em seguida, as plantas ficam numa estufa a uma temperatura de 25°C e com uma humidade relativa do ar igual a 100 % até se fazer a avaliação.

4 dias depois da inoculação realiza-se a avaliação da intensidade do ataque pela doença.

Neste ensaio, mostram uma melhor actividade em relação à substância de comparação (A), por exemplo, as substâncias de acordo com a presente invenção:

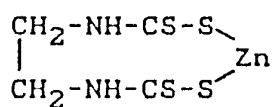
[(I)-17, [(I)-537, [(I)-547, [(I)-557 e [(I)-577.

Wifama

T A B E L A B

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção sistémica

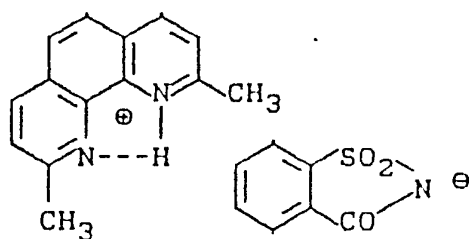
Substância activa	Quantidade uti- lizada de subs- tância activa em mg por 100 cm ²	Ataque pela doença em % em relação a controles não tra- tados
----------------------	--	--



100

100

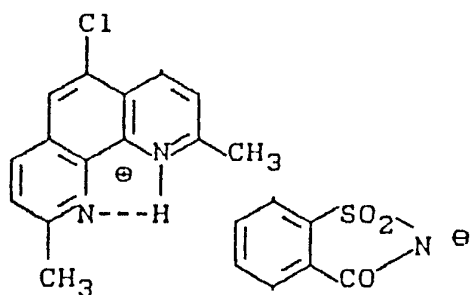
(A)



(I)-53

100

20



(I)-7

100

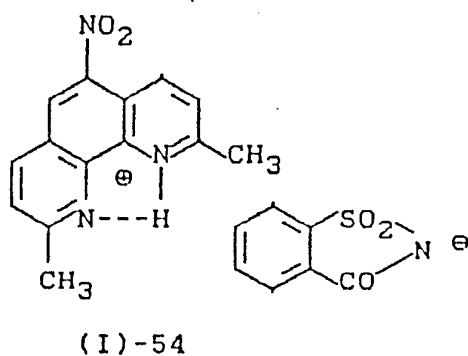
11

Wifama

T A B E L A B (Cont.)

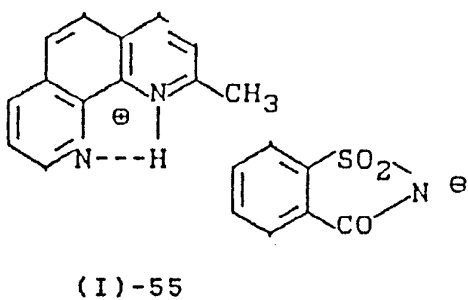
Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / acção sistémica

Substância activa	Quantidade utili- zada de substân- cia activa em mg por 100 cm ²	Ataque pela doen- ça em % em rela- ção a controlos não tratados
----------------------	--	--



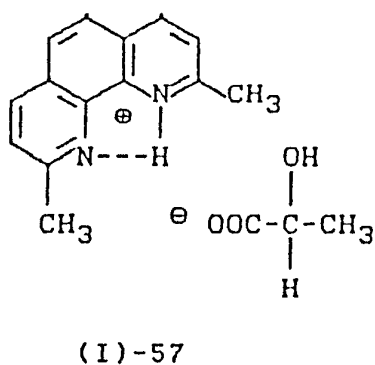
100

11



100

11



100

10

*Wifama*Exemplo C

Ensaio sobre Phytophthora (tomateiro) / acção curativa

Dissolvente: 47 partes em peso de acetona

Agente emulsionante: 0,3 parte em peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para a preparação de uma composição conveniente contendo a substância activa, mistura-se 1 parte em peso da substância activa com as quantidades indicadas de dissolvente e de agente emulsionante e dilui-se o concentrado com água até à concentração pretendida.

Para se ensaiar a actividade curativa, inoculam-se plantas de tenra idade com uma suspensão aquosa de esporos de Phytophthora infestans. As plantas permanecem durante 7 horas a 20°C e 100 % de humidade relativa numa cabina de incubação. Depois dum curto tempo de secagem, as plantas são pulverizadas com a composição da substância activa até ficarem a escorrer.

As plantas são colocadas numa cabina de incubação com 100 % de humidade relativa e a cerca de 20°C.

3 dias depois da inoculação realiza-se a avaliação do ataque pela doença.

Neste ensaio, mostram uma melhor actividade em relação à substância de comparação (A), por exemplo, as seguintes substâncias de acordo com a presente invenção:

[(I)-17], [(I)-18], [(I)-20], [(I)-21], [(I)-26], [(I)-29], [(I)-31] e [(I)-33].

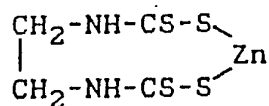
W. J. J. J.

T A B E L A C

Ensaio sobre Phytophthora (tomateiro) /acção curativa

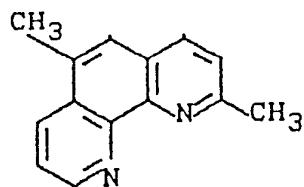
Substância
activa

Ataque em % a uma concentração
de substância activa igual a
100 ppm



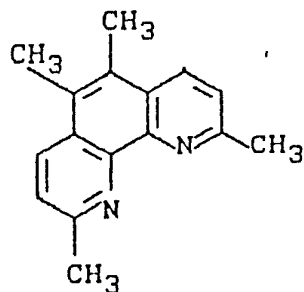
41

(A)



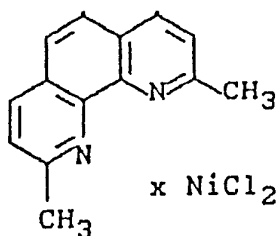
10

(I)-26



15

(I)-29



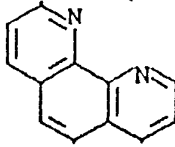
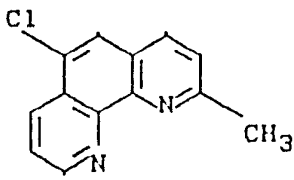
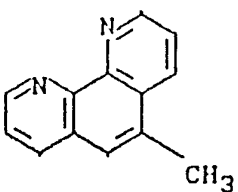
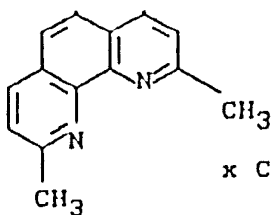
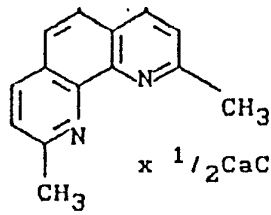
10

$\times \text{NiCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$

(I)-31

T A B E L A C (Cont.)

Ensaio sobre Phytophthora (tomateiro) / acção curativa

Substância activa	Ataque em % a uma concentração de substância activa igual a 100 ppm
 $\times \text{H}_2\text{O}$ $\times \text{HCl}$ (I)-17	15
 (I)-18	18
 (I)-20	10
 $\times \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ $\times \text{CuCl}$ (I)-21	15
 $\times \frac{1}{2}\text{CaCl}_2 \times 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (I)-33	11

Exemplo D

Ensaio sobre Erysiphe (cevada) / acção protectora

Dissolvente: 100 partes em peso de dimetilformamida

Agente emulsionante: 0,25 parte em peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para a preparação de uma composição conveniente contendo a substância activa, mistura-se 1 parte em peso de substância activa com as quantidades indicadas de dissolvente e de agente emulsionante e dilui-se o concentrado com água até à concentração pretendida.

Para se ensaiar a acção de protecção, pulverizam-se plantas de tenra idade com a composição contendo a substância activa até ficarem húmidas a escorrer. Depois de a camada pulverizada secar, polvilham-se as plantas com esporos de Erysiphe graminis f. sp. hordei.

Colocam-se as plantas numa estufa a uma temperatura igual a cerca de 20°C e a uma humidade relativa do ar igual a cerca de 80 % para favorecer o desenvolvimento de pústulas de míldio.

7 dias depois da inoculação, efectua-se a avaliação do ataque pela doença.

Neste ensaio, mostram uma melhor actividade do que a substância de comparação (A), por exemplo, as substâncias de acordo com a presente invenção:

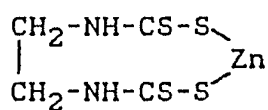
/(I)-17, /(I)-37, /(I)-47, /(I)-57, /(I)-67, /(I)-77, /(I)-87, /(I)-97, /(I)-107, /(I)-117, /(I)-137, /(I)-147, /(I)-157, /(I)-177, /(I)-187, /(I)-267, /(I)-287, /(I)-307, /(I)-327, /(I)-357, /(I)-397, /(I)-407, /(I)-537, /(I)-557, /(I)-577, /(I)-597 e /(I)-607.

Wifama

T A B E L A D

Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

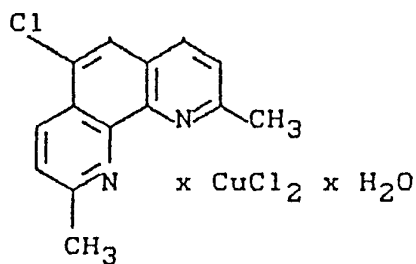
Substância activa	Concentração de substância activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
-------------------	---	---



0,025

100

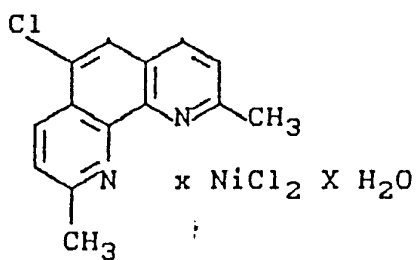
(A)



0,025

9,6

(I)-8



0,025

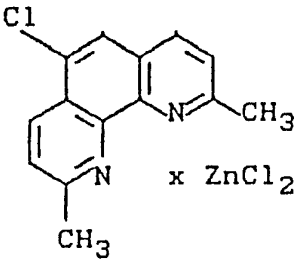
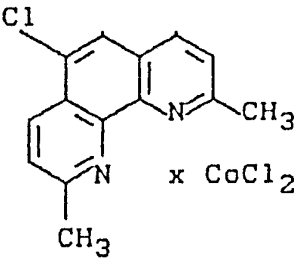
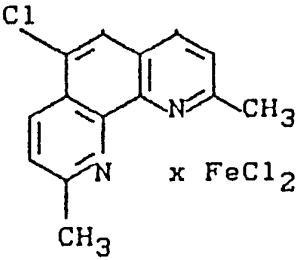
13,7

(I)-9

Wifano

T A B E L A D (Cont.)

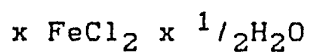
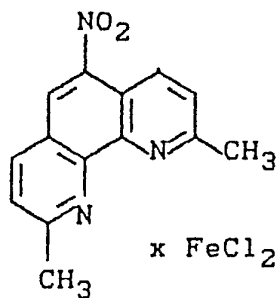
Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

Substância activa	Concentração de substância activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
 (I)-10	0,025	13,7
 (I)-3	0,025	13,7
 (I)-11	0,025	13,7

T A B E L A D (Cont.)

Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

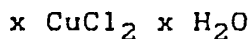
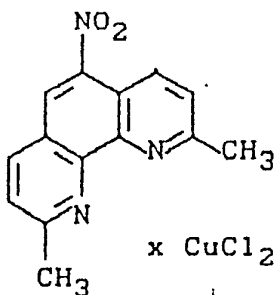
Substância activa	Concentração de substância activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
-------------------	---	---



(I)-13

0,025

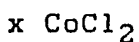
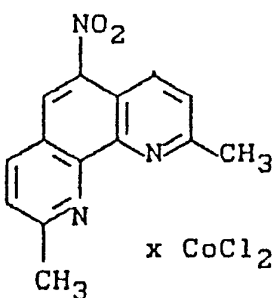
17,8



(I)-14

0,025

45,2



(I)-15

0,025

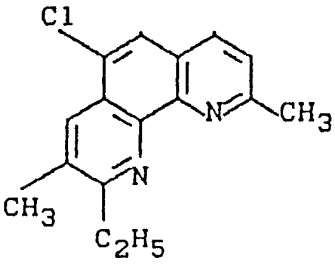
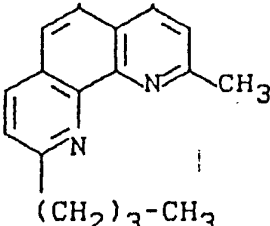
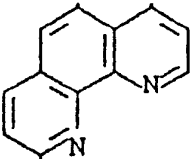
17,4

Wifama

87

T A B E L A D (Cont.)

Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

Substância activa	Concentração de substância activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
 (I)-1	0,025	12,5
 (I)-6	0,025	0,0
 x HCl x H₂O (I)-17	0,025	12,5

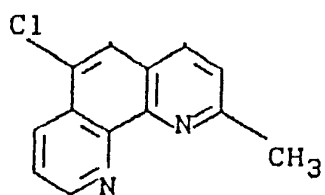
Vifama

88

T A B E L A D (cont.)

Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

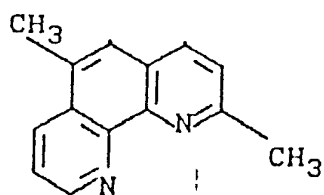
Substância activa	Concentração de substância activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
-------------------	---	---



(I)-18

0,025

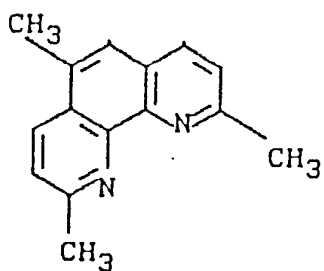
0,0



(I)-26

0,025

12,5



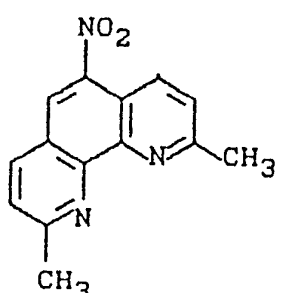
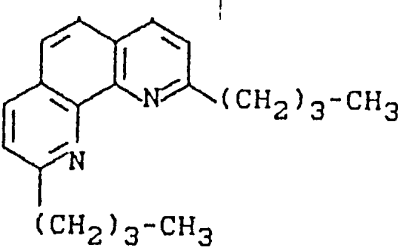
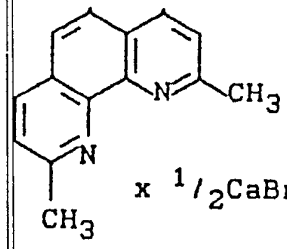
(I)-28

0,025

0,0

T A B E L A D (cont.)

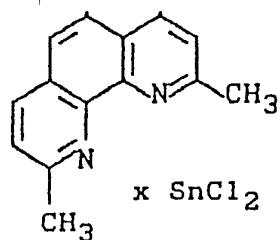
Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

Substância activa	Concentração de substância activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doença em % em relação a controlos não tratados
 (I)-5	0,025	49,2
 (I)-30	0,025	12,5
 (I)-32 $\times \frac{1}{2} \text{CaBr}_2 \times 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,025	0,0

T A B E L A D (Cont.)

Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

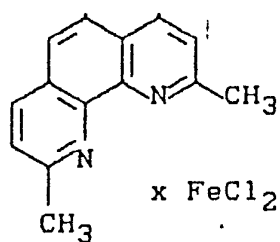
Substância activa	Concentração de substân- cia activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doen- ça em % em rela- ção a controlos não tratados
----------------------	---	--



(I)-35

0,025

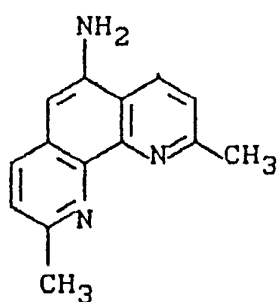
3,7



(I)-39

0,025

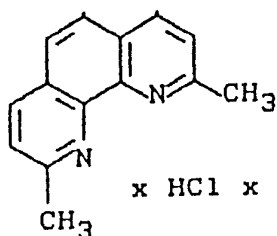
16,2



(I)-4

0,025

40,3



(I)-40

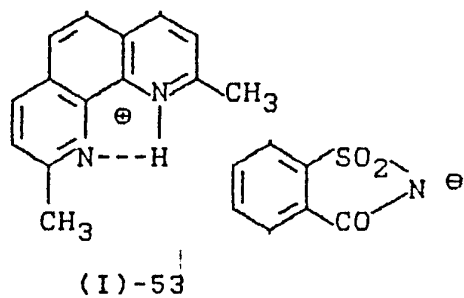
0,025

8,7

T A B E L A D (Cont.)

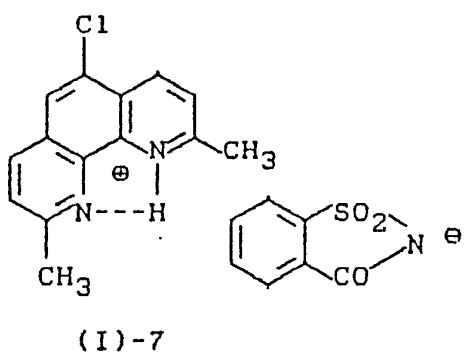
Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

Substância activa	Concentração de substân- cia activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doen- ça em % em rela- ção a controlos não tratados
----------------------	---	--



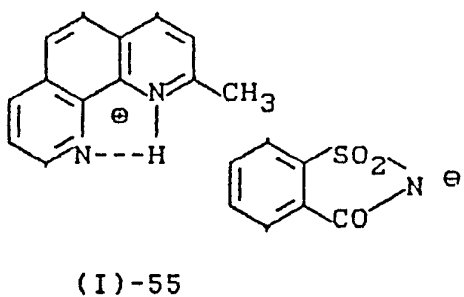
0,025

12,5



0,025

12,5



0,025

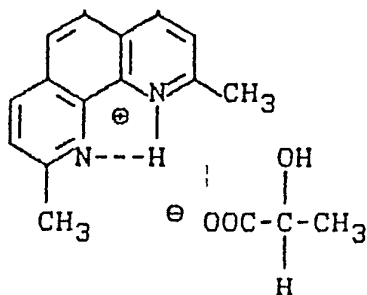
25

Wifams

T A B E L A D (Cont.)

Ensaio sobre Erysiphe (Cevada) / acção protectora

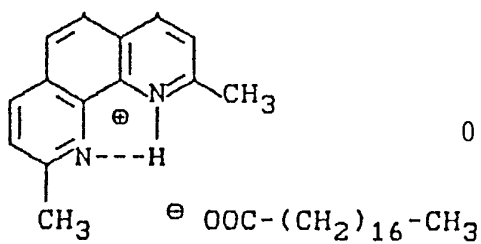
Substância activa	Concentração de substân- cia activa na calda de pulverização em % em peso	Ataque pela doen- ça em % em rela- ção a controlos não tratados
----------------------	---	--



0,025

0

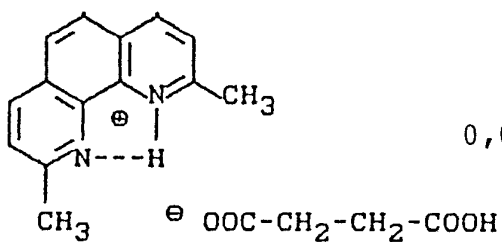
(I)-57



0,025

8,7

(I)-59



0,025

0

(I)-60

Exemplo E

Ensaio sobre Drechslera graminea / Tratamento de sementes (cevada) (sin. Helminthosporium gramineum)

A utilização das substâncias activas faz-se sob a forma de composições secas para o tratamento de sementes. Estas preparam-se diluindo a respectiva substância activa com pedra pulverizada de maneira a obter-se uma mistura finamente pulverizada que garante uma distribuição uniforme sobre a superfície das sementes.

Para se efectuar o tratamento, sacodem-se as sementes infectadas com a composição durante 3 minutos com a composição de tratamento num balão de vidro fechado.

Enterram-se as sementes em terra normalizada, húmida, peneirada, em cápsulas de Petri fechadas, e mantém-se estas em frigorífico durante 10 dias a uma temperatura de 4°C. Nestas condições, inicia-se a germinação da cevada e eventualmente também dos esporos do fungo. Em seguida, semeiam-se as sementes de cevada previamente germinadas com 2 x x 50 grãos à profundidade de 3 cm numa terra normalizada e cultivam-se em estufa a uma temperatura de cerca de 18°C em caixas de sementeira que diariamente são expostas à luz durante 15 horas.

Cerca de 3 semanas depois da sementeira, efectua-se a avaliação das plantas relativamente aos sintomas da doença das riscas.

Neste ensaio, mostram uma melhor actividade do que a substância de comparação (A) por exemplo, as substâncias de acordo com a presente invenção:

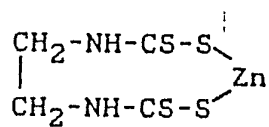
/I-17, /I-18 e /I-40.

T A B E L A E

Ensaio sobre Drechslera graminea / Tratamento de sementes
(Cevada) (sin. Helminthosporium gramineum)

Substância activa	Quantidades de substância activa em mg/kg de sementes	Plantas afectadas pela doença em % das plantas totais germinadas
----------------------	--	--

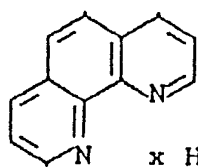
-	23,4
---	------



500

18,0

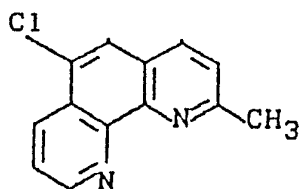
(conhecida) (A)

x HCl x H₂O

500

0,0

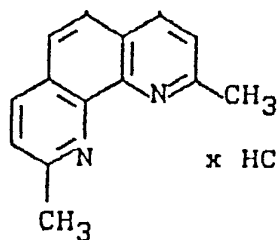
(I)-17



500

0,0

(I)-18

x HCl x H₂O

500

0,0

(I)-40

Exemplo F

Ensaio sobre Botrytis (feijoeiro) / acção protectora

Dissolvente: 4,7 partes em peso de acetona

Agente emulsionante: 0,3 parte em peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para a preparação de uma composição conveniente contendo a substância activa, mistura-se 1 parte em peso de substância activa com as quantidades indicadas de dissolvente e de agente emulsionante e dilui-se o concentrado com água até à concentração pretendida.

Para se ensaiar a acção de protecção, pulverizam-se plantas de tenra idade com a composição contendo a substância activa até ficarem húmidas a escorrer. Depois de a camada pulverizada secar, colocam-se duas pequenas porções de agar cobertas com Botrytis cinerea sobre cada folha. Em seguida, colocam-se as plantas inoculadas numa câmara húmida, obscurecida e à temperatura de 20°C.

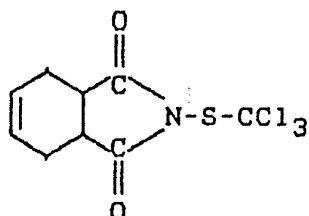
3 dias depois da inoculação, efectua-se a avaliação do tamanho das manchas do ataque nas folhas.

Neste ensaio, mostram uma melhor actividade em relação à substância de comparação (B), por exemplo, os seguintes compostos de acordo com a presente invenção:

/I-27, /I-307 e /I-357.

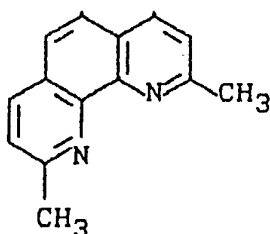
T A B E L A F

Ensaio sobre Botrytis (feijoeiro) / acção protectora
 Substância activa Ataque em % a uma concentração de subs-
 tância activa igual a 100 ppm



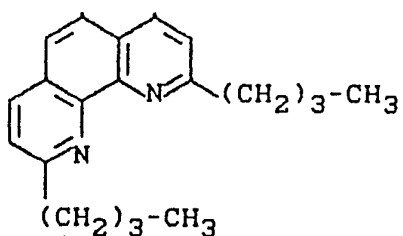
38

(conhecida) (B)



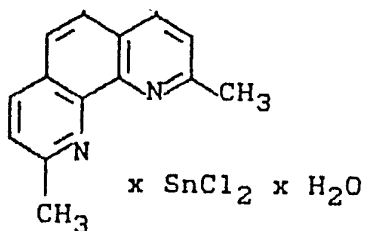
3

(I)-2



4

(I)-30



6

(I)-35

Exemplo G

Ensaio sobre Venturia (macieiras) / acção protectora

Dissolvente: 4,7 partes em peso de acetona

Agente emulsionante: 0,3 parte em peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para a preparação de uma composição conveniente contendo a substância activa, mistura-se 1 parte, em peso, de substância activa com as quantidades indicadas de dissolvente e de agente emulsionante e dilui-se o concentrado com água até à concentração pretendida.

Para se ensaiar a acção de protecção, pulverizam-se plantas de tenra idade com a composição contendo a substância activa até ficarem húmidas a escorrer. Depois de a camada pulverizada secar, inoculam-se as plantas com uma suspensão aquosa dos conídios do microrganismo que provoca as escaras da macieira (*Venturia inaequalis*) e em seguida conservam-se a 20°C e a 100 % de humidade relativa do ar numa cabina de incubação.

As plantas são depois colocadas numa estufa a 20°C e uma humidade relativa do ar igual a cerca de 70 %.

12 dias depois da inoculação, efectua-se a avaliação do ataque pela doença.

Neste ensaio, mostram uma melhor actividade em relação à substância de comparação (C), por exemplo, os seguintes compostos de acordo com a presente invenção:

[(I)-77, [(I)-537, [(I)-547, [(I)-567 e [(I)-577.

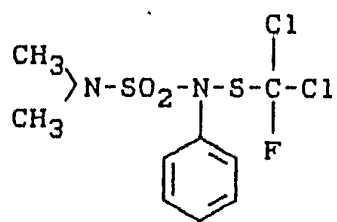
Wiferson

T A B E L A G

Ensaio sobre Venturia (macieira) / acção protectora

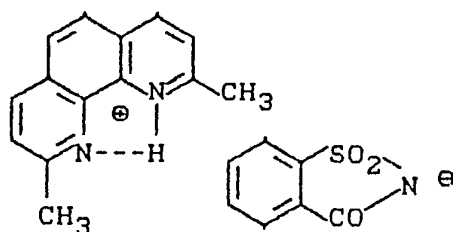
Substância
activa

Ataque em % a uma concentração de substância activa igual a 10 ppm



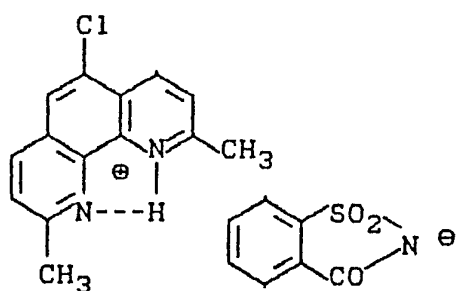
26

(conhecida) (C)



6

(I)-53



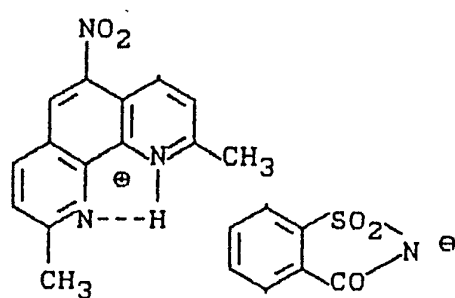
10

(I)-7

T A B E L A G (Cont.)

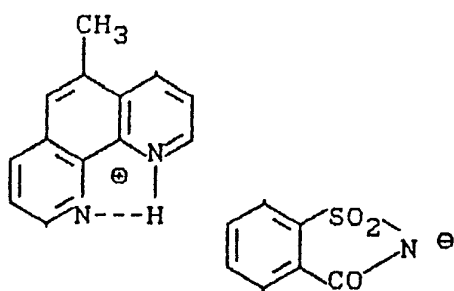
Ensaio sobre Venturia (macieira) / acção protectora

Substância	Ataque em % a uma concentração de substância activa igual a 10 ppm
Activa	



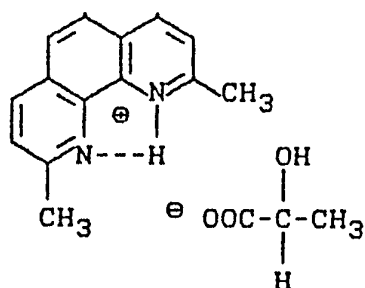
(I)-54

9



(I)-56

13

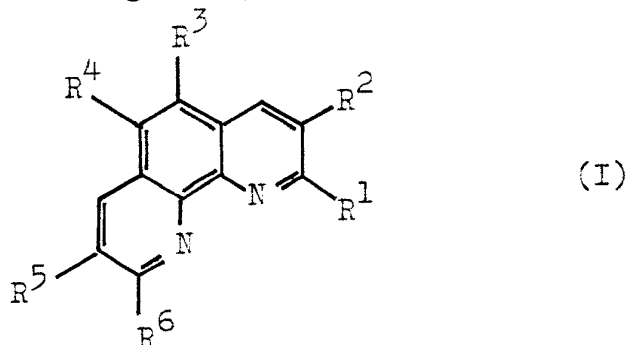


(I)-57

11

REIVINDICAÇÕES:

1a. - Processo para a preparação duma composição fungicida com base em 1,10-fenantrolinas caracterizado pelo facto de se misturar pelo menos uma 1,10-fenantrolina substituída da fórmula geral (I)



na qual

R^1 e R^6 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, halogéneo, alcoxi, alquiltio, alquilamino ou dialquilamino,

R^2 e R^5 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou alquilo,

R^3 e R^4 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, halogéneo, hidroxí, alcoxi, mercapto, alquiltio, alquilsulfinilo, alquisulfonilo, nitro, arilo eventualmente substituído, amino, alquilamino, arilamino eventualmente substituído, aralquilamino, dialquilamino, diaralquilamino ou os agrupamentos das fórmulas

$-NH-CO-R^7$, $-NH-CY-X-R^8$, $-NH-SO_2-R^9$, $-Y^1-CO-R^{10}$,

$-Y^2-CO-X^1-R^{11}$, $-Y^3-CS-X^2-R^{12}$ ou $-CO-R^{13}$

em que R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} e R^{13} são iguais ou diferentes e significam alquilo ou fenilo eventualmente substituído,

Wifama

Y , Y^1 , Y^2 e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigénio ou enxofre e

X , X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigénio, enxofre ou o grupo $N-R^{14}$, em que R^{14} significa hidrogénio ou alquilo, ou um dos seus sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos, nomeadamente uma 1,10-fenantrolina substituída, da fórmula (I),

em que

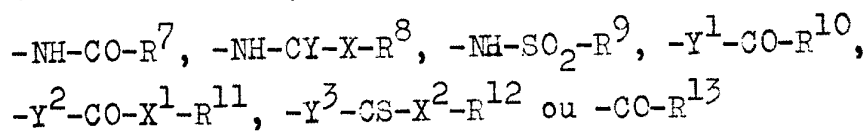
R^1 e R^6 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogénio iguais ou diferentes, halogéneo, alcoxi, ou alquiltio cada um com respectivamente 1 a 4 átomos de carbono, alquilamino ou dialquilamino de cadeia linear ou ramificada cada um com respectivamente 1 a 4 átomos de carbono em cada radical alquilo,

R^2 e R^5 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, e

R^3 e R^4 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, halogéneo, hidróxi, alcoxi ou alquiltio cada um respectivamente com 1 a 4 átomos de carbono, mercapto, alquilsulfinilo ou alquilsulfonylo cada um respectivamente com 1 a 4 átomos de carbono, nítro, fenilo eventualmente monossubstituído ou dissubstituído, de maneira iguais ou diferente, por halogéneo, alquilo ou halogenoalquilo cada um respectivamente com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, amino, alquilamino ou dialquilamino cada um respectivamente com o agrupamento alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a

W. J. J. J.

4 átomos de carbono, fenilamino eventualmente monossubstituído ou dissubstituído, de maneira igual ou diferente, por halogéneo alquilo ou halogenoalquilo cada um com respectivamente 1 a 3 átomos de carbono e eventualmente 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, fenilalquilamino ou difenilalquilamino com respectivamente 1 ou 2 átomos de carbono no agrupamento alquilo e eventualmente monossubstituído ou polissubstituído por um átomo ou vários átomos de halogéneo iguais ou diferentes, ou os agrupamentos das fórmulas



em que

$\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ e R^{13} são iguais ou diferentes e significam alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo eventualmente monossubstituído, dissubstituído ou trissubstituído de maneira igual ou diferente por halogéneo, nitro ou alquilo com 1 a 4 átomos de carbono,

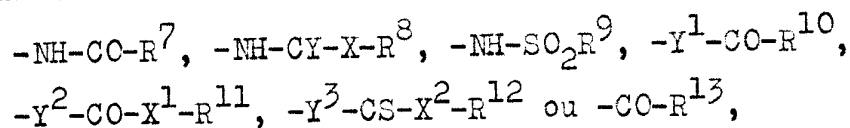
$\text{Y}, \text{Y}^1, \text{Y}^2$ e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigénio ou enxofre, e

X, X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigénio, enxofre ou o grupo $\text{N}-\text{R}^{14}$, em que R^{14} significa hidrogénio ou alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, assim como um dos seus sais de adição de ácido ou complexos de sais metálicos, e particularmente, uma 1,10-fenantroline, substituída da fórmula (I), em que

R^1 e R^6 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, clorometilo, bromometilo, triclorometilo, cloro, bromo, metoxi, etoxi, metilamino ou dimetilamino, R^2 e R^5 são iguais ou diferentes e significam hidrogénio,

metilo ou etilo, e

R^3 e R^4 são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, cloro, bromo, iodo, hidróxi, metóxi, etilo, n-propóxi, i-propóxi, mercapto, metiltio, etiltio, n-butilsulfinilo, metilsulfonilo, nitro, fenilo eventualmente monossubstituído ou dissubstituído de maneira igual ou diferente por flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, i-propilo ou trifluormetilo, amino, metilamino, etilamino, 2,6-diclorobenzilamino, dimetilamino, dietilamino, fenilamino eventualmente monossubstituído ou dissubstituído de maneira igual ou diferente por flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, i-propilo ou trifluormetilo ou os agrupamentos das fórmulas



em que

$R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ e R^{13} são iguais ou diferentes e significam metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo ou fenilo eventualmente monossubstituído ou dissubstituído, de maneira igual ou diferente, por flúor, cloro, bromo, nitro, metilo, etilo, metóxi ou trifluormetilo,

Y, Y^1, Y^2 e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigênio ou enxofre, e

X, X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigênio, enxofre ou o grupo $\text{N}-\text{R}^{14}$ em que

R^{14} significa hidrogênio ou metilo, ou

um dos seus sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos, com diluentes e/ou agentes tensio-activos.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1,

Wifama

- 104 -

caracterizado pelo facto de se empregarem de preferência, cerca de 0,5 a 90 partes em peso de substância activa para 99,5 a 10 partes em peso de substâncias auxiliares.

3a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de se empregarem, como dissolventes, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos clorados, hidrocarbonetos alifáticos clorados, hidrocarbonetos alifáticos, álcoois e seus ésteres e éteres, cetonas, dissolventes fortemente polares e água; como diluentes ou portadores gasosos liquefeitos, agentes de arrastamento de aerossóis; como substâncias veiculares sólidas, produtos minerais naturais e sintéticos pulverizados e produtos minerais e orgânicos naturais e sintéticos granulados; como agentes emulsionantes e/ou espumificantes, agentes emulsionantes não ionogénicos e aniónicos; como agentes dispersantes, lixívias de lenhina-sulfito e metilcelulose; como agentes aderentes, carboximetilcelulose, polímeros sintéticos ou naturais sob a forma de pó, de grânulos ou de látex ou fosfolípidos naturais e sintéticos; e ainda óleos minerais e vegetais.

4a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se poderem empregar corantes e oligo elementos.

5a. - Processo para combater fungos através da actuação sobre os fungos ou os seus habitats de uma composição fungicida, caracterizado pelo facto de o combate ser efectuada com uma composição fungicida que contém uma substância activa da fórmula (I), de acordo com a reivindicação 1, empregada em quantidades ou em concentrações compreendidas, de preferência,

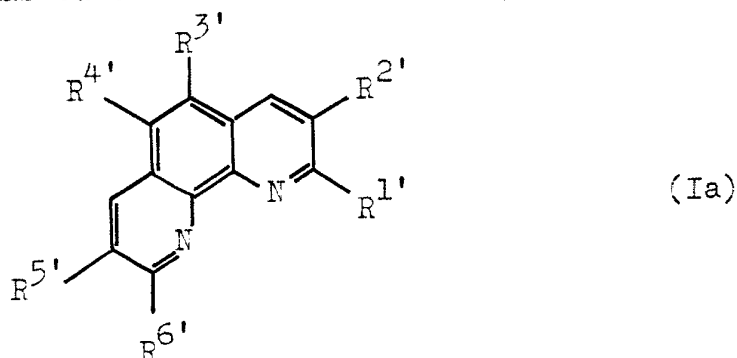
a) no tratamento de partes de plantas, entre cerca de 0,001 e 0,5 % em peso;

Wifama

- 105 -

- b) no tratamento de sementes, entre cerca de 0,01 e 10 g por Kg de sementes; e
- c) no tratamento do solo, entre cerca de 0,0001 e 0,02 % em peso, em mistura com diluentes e/ou agentes tensio-activos.

6a. - Processo para a preparação de novas 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia)

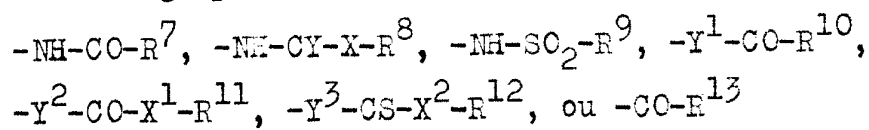


na qual

$R^{1'}$ e $R^{6'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, halogénio, alcóxi, alquiltio, alquilamino ou dialquilamino,

$R^{2'}$ e $R^{5'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio ou alquilo, e

$R^{3'}$ e $R^{4'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, halogénio, hidróxi, alcoxi, mercapto, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, nitro, arilo eventualmente substituído, amino, alquilamino, arilamino ou aralquilamino, cada um eventualmente substituído, dialquilamino ou diaralquilamino e eventualmente substituído no grupo arilo ou os agrupamentos das fórmulas



Wif...

em que

$R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ e R^{13} são iguais ou diferentes e significam alquilo ou fenilo eventualmente substituído,

Y, Y^1, Y^2 e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigênio ou enxofre, e

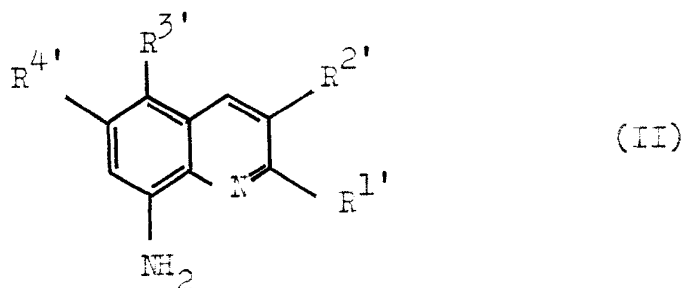
X, X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigênio, enxofre ou o grupo $N-R^{14}$ em que R^{14} significa hidrogênio ou alquilo, os seus sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos, mas em que, no entanto,

a) $R^{1'}$ e $R^{6'}$ não significam simultaneamente hidrogênio, nem

b) $R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}$ e $R^{5'}$ significam simultaneamente hidrogênio, nem

c) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogênio ou alquilo, $R^{1'}$ significaria simultaneamente metilo, caracterizado pelo facto de

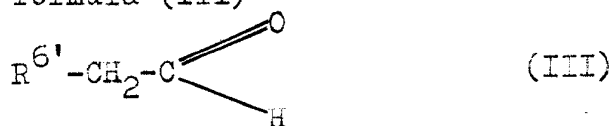
A) se ciclizarem 8-aminoquinolinas da fórmula (II)



na qual

$R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}$ e $R^{4'}$ têm as significações acima referidas, mas em que no entanto, no caso de $R^{3'}$ significar hidrogênio ou alquilo, $R^{1'}$ não significa simultaneamente metilo,

α) com aldeídos da fórmula (III)

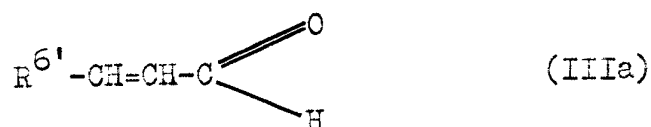


Wifama

na qual

$R^{6'}$ tem as significações acima referidas, eventualmente em presença de agentes diluentes assim como também eventualmente em presença de ácidos fortes e eventualmente se transformarem os produtos assim obtidos nos respectivos sais de adição de ácidos ou complexos de sais metálicos, ou

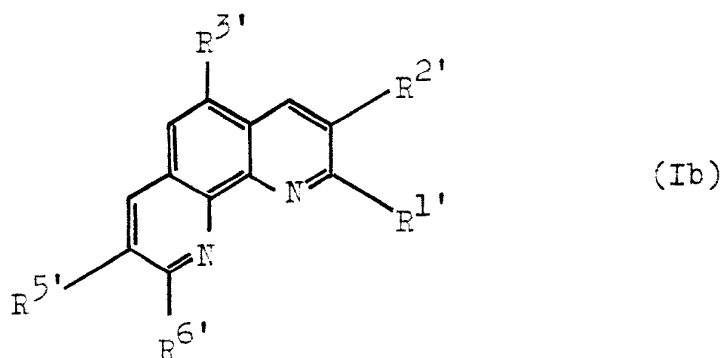
β) com aldéidos α, β -insaturados da fórmula (IIIa)



na qual

$R^{6'}$ tem as significações acima mencionadas, eventualmente em presença de agentes diluentes assim como eventualmente em presença dum agente oxidante ou eventualmente em presença dum catalisador com utilização de separação de água e eventualmente se transformarem os produtos assim obtidos nos seus sais de adição de ácido ou dos seus complexos de sais metálicos, ou para a preparação de 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia) ainda não conhecidas,

B) em primeiro lugar e numa primeira fase, se substituirem na posição 5 ou na posição 6 derivados substituídos de 1,10-fenantrolina da fórmula (Ib)



na qual

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{5'}$ e $R^{6'}$ têm as significações acima citadas, mas em que, no entanto,

- a) $R^{1'}$ e $R^{6'}$ não significa simultaneamente hidrogénio, nem
- b) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogénio ou alquilo, $R^{1'}$ significa simultaneamente metilo, mediante reacção com reagentes electrofílicos da fórmula (IV)



na qual

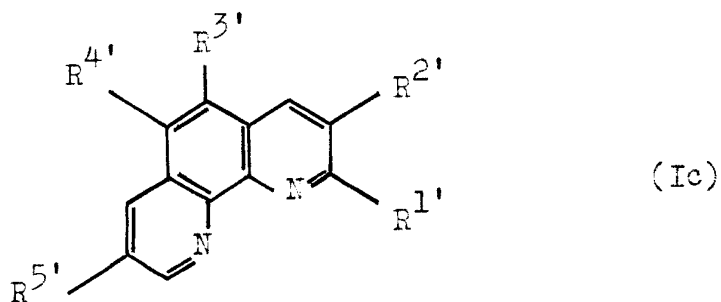
R^{15} significa halogéneo, nitro, hidroxissulfonilo, clorosulfonilo, alquilo, formilo, alcanóilo ou aroilo e

E significa um grupo facilmente eliminável com afinidade pelo electrão, ou com outros reagentes electrofílicos correntes electrofílicos correntes, eventualmente em presença dum agente diluente e eventualmente em presença dum catalisador ou dum agente auxiliar da reacção e, em seguida, no caso de se ter de transformar $R^{4'}$ da fórmula (Ia) de uma função nitro numa função amina, numa segunda fase do processo, se efectuar a reacção de redução eventualmente em presença de agentes diluentes e eventualmente em presença dum catalisador ou dum agente auxiliar da reacção e eventualmente se transformarem as 1,10-fenantrolinas substituídas, assim obtidas nos seus sais de adição de ácido ou complexos de sais metálicos, ou

para a preparação de 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia) ainda não conhecidas,

C) se fizerem reagir derivados de 1,10-fenantrolina substituídos da fórmula (Ic)

Wifama



na qual

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ têm as significações acima referidas, mas em que, no entanto,

a) $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ não significam simultaneamente hidrogênio nem

b) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogênio ou alquilo, $R^{1'}$ significa simultaneamente metilo,

com compostos de lítio da fórmula (V)



na qual

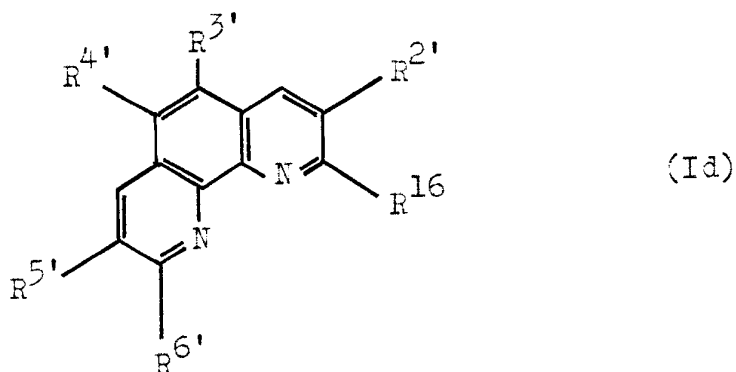
$R^{6'}$ tem as significações acima mencionadas, eventualmente em presença de agentes diluentes e eventualmente em presença dum gás inerte,

em seguida se hidrolisarem e depois se desidrogenarem com um agente oxidante e eventualmente se transformarem os produtos assim obtidos nos respectivos sais de adição de ácido ou complexos de sais metálicos, ou

para a preparação de derivados de 1,10-fenantrolinas substituídas da fórmula (Ia),

D) se transformarem compostos da fórmula (Id)

W. J. ...



na qual

R^{16} significa halogéneo e

$R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$ e $R^{6'}$, possuem as significações acima citadas mas em que

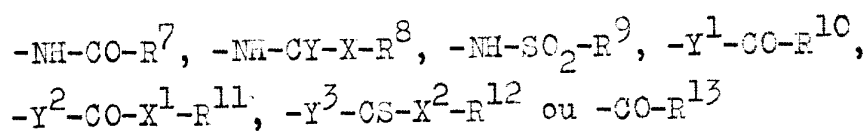
$R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ não significam simultaneamente hidrogénio, por meio duma substituição nucleofílica realizada na posição 2 com alcoolatos, tiolatos ou compostos de N,N-dialquilamino, eventualmente em presença de agentes diluentes e eventualmente em presença dum catalisador ou dum agente auxiliar da reacção, de maneira a obter-se a correspondente 2-alkiloxi-1,10-fenantrolina, 2-alkiltio-1,10-fenantrolina ou 2-N,N-dialquilamino-1,10-fenantrolina e eventualmente se transformarem os produtos assim obtidos nos seus sais de adição ou nos seus complexos de sais metálicos.

7a. - Processo para a preparação de novas 1,10-fenantrolinas substituídas, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de, como produtos finais, se obterem, derivados de 1,10-fenantrolina substituídos da fórmula geral (Ia) em que $R^{1'}$ e $R^{6'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono de cadeia linear ou ramificada, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, halogéneo, alcoxi ou alkiltio cada num respectivamente com

1 a 4 átomos de carbono, alquilamino ou dialquilamino de cadeia linear ou ramificada cada um respectivamente com 1 a 4 átomos de carbono em cada radical alquilo,

$R^{2'}$ e $R^{5'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogênio ou alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, e

$R^{3'}$ e $R^{4'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogênio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogênio iguais ou diferentes, halogênio, hidróxi, alcoxi ou alquiltio cada um com respectivamente 1 a 4 átomos de carbono, mercapto, alquilsulfinilo ou alquilsulfonylo cada um com respectivamente 1 a 4 átomos de carbono, nitro, fenilo eventualmente monossustituído ou dissustituído, de maneira igual ou diferente por halogênio, alquilo ou halogenoalquilo cada um com respectivamente 1 a 3 átomos de carbono e eventualmente com 1 a 5 átomos de halogênio iguais ou diferentes, ou ainda amino, alquilamino ou dialquilamino cada um com respectivamente cadeia linear ou ramificada e cada um com 1 a 4 átomos de carbono em cada radical alquilo respectivamente, fenilamino eventualmente monossustituído ou dissustituídos, de maneira igual ou diferente, por halogênio, alquilo ou halogenoalquilo cada um respectivamente com halogenoalquilo cada um respectivamente com 1 a 3 átomos de carbono e eventualmente com 1 a 5 átomos de halogênio iguais ou diferentes, fenilalquilamino ou difenilalquilamino cada um respectivamente monossustituído ou polissustituído, de maneira igual ou diferente, por halogênio e cada um respectivamente com 1 ou 2 átomos de carbono no grupo alquilo, ou os agrupamentos das fórmulas



em que

$R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ e R^{13} são iguais ou diferentes e significam alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo eventualmente monossubstituído, dissusbtituído ou trissubstituído, de maneira igual ou diferente, por halogéneo, nitro ou alquilo com 1 a 4 átomos de carbono,

Y, Y^1, Y^2 e Y^3 são iguais ou diferentes e significam oxigénio ou enxofre, e

X, X^1 e X^2 são iguais ou diferentes e significam oxigénio, ou enxofre ou o grupo $N-R^{14}$, em que R^{14} significa hidrogénio ou alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, os seus sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos, mas em que no entanto

- a) $R^{1'}$ e $R^{6'}$ não significam simultaneamente hidrogénio, nem
- b) $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ significam simultaneamente hidrogénio, nem
- c) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogénio ou alquilo, $R^{1'}$ significa simultaneamente metilo.

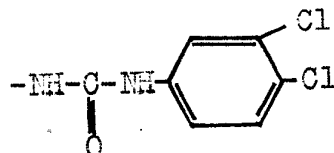
8a. - Processo para a preparação de novas 1,10-fenantrolinas substituídas de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de, como produtos finais, se obterem derivados de 1,10-fenantrolina substituídos da fórmula geral (Ia) em que

$R^{1'}$ e $R^{6'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo ou t-butilo,

$R^{2'}$ e $R^{5'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio, metilo ou etilo, e

$R^{3'}$ e $R^{4'}$ são iguais ou diferentes e significam hidrogénio,

metilo, cloro, metoxi, nitro, amino, 2,6-diclorobenzilamino, etilcarbonilamino ou o radical da fórmula



os seus sais de adição de ácido e complexos de sais metálicos, mas em que, no entanto,

- a) $R^{1'}$ e $R^{6'}$ não significam simultaneamente hidrogénio, nem
- b) $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ e $R^{5'}$ significam simultaneamente hidrogénio, nem
- c) no caso de $R^{3'}$ significar hidrogénio ou alquilo, $R^{1'}$ significa simultaneamente metilo.

9a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A ($\propto$), 7 e 8, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre 20 e 180°C, de preferência, entre 50 e 130°C.

10a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A ($\propto$), e 7 a 9, caracterizado pelo facto de, como dissolventes, se empregarem benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, diclorobenzeno, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano, ligroína ou ciclo-hexano.

11a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A ($\propto$), e 7 a 10, caracterizado pelo facto de, como ácidos fortes se empregarem ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido Pp-toluenossulfónico.

12a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A ($\propto$), e 7 a 11, caracterizado pelo facto de, por 1 mole de 8-aminoquinolina da fórmula (II), se empregarem 1,0 a 4,0 moles, preferivelmente, 1,5 a 3,5-moles.

Handwritten signature

13a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A β), 7 e 8, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre 20 e 180°C, de preferência, entre 50 e 130°C.

14a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A β), 7, 8 e 13, caracterizado pelo facto de como dissolvente, se empregar benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, diclorobenzeno, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano, ligroína ou ciclo-hexano.

15a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A β), 7, 8, 13 e 14, caracterizado pelo facto de, como ácido forte se empregar ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido p-toluenossulfónico.

16a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A β), 7, 8 e 13 a 15, caracterizado pelo facto de, como agente oxidante se empregar ácido arsénico ou ácido 3-nitrobenzenossulfónico.

17a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo A β), 7, 8 e 13 a 16, caracterizado pelo facto de, por 1mole de 8-aminoquinolina da fórmula (II), se empregarem 1,0 a 4,0 moles, preferivelmente, 1,5 a 3,5 moles dos aldeídos da fórmula (IIIa) e 1,0 a 2,0 moles, preferivelmente, 1,0 mole de agente oxidante.

18a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B), 7 e 8, caracterizado pelo facto de se efectuar a primeira fase do processo reaccional a uma temperatura compreendida entre -50 e +200°C, de preferência, entre -20 e +150°C.

19a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B) 7, 8, 17 e 18, caracterizado pelo

Wifan

facto de se efectuar a primeira fase do processo reaccional de preferência à pressão atmosférica.

20a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B), 7, 8, 18 e 19, caracterizado pelo facto de como dissolvente, se empregarem ácido sulfúrico, ácido clorossulfónico, ácido nítrico, mistura sulfonitrica, cloreto de sulfurilo, oxiclreto de fósforo, ácido acético glacial, cloreto de metileno, clorofórmio ou tetracloreto de carbono.

21a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B), 7, 8 e 18 a 20, caracterizado pelo facto de, como catalisadores, se empregarem ácido sulfúrico, cloreto de ferro-(III) ou anidrido acético.

22a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B), 7, 8 e 18 a 21, caracterizado pelo facto de na primeira fase da sequência reaccional, por 1 mole de 1,10-benantrolina da fórmula (Ib), se empregarem 1,0 a 150 moles, de preferência, 1,0 a 100 moles de reagentes electrofílico da fórmula (IV) e eventualmente 0,01 a 30 moles de catalisador.

23a. - Processo de acordo com a reivindicação 6, variante B), 7 e 8, caracterizado pelo facto de se efectuar a segunda fase da reacção a uma temperatura compreendida entre 20 e 150°C, de preferência, entre 70 e 100°C.

24a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B), 7, 8 e 23, caracterizado pelo facto de se efectuar a segunda fase da reacção em geral à pressão atmosférica.

25a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B), 7, 8, 23 e 24, caracterizado pelo

facto de, como dissolventes, se empregarem água, ácido clorídrico, benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclo-hexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter dietílico, dioxano, tetra-hidrofurano, éter etilenoglicoldimetílico, éter etilenoglicoldietílico, acetona, butanona, acetonitrilo, propionitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona, triamida do ácido hexametilfosfórico, acetato de etilo ou sulfóxido de dimetilo.

26a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B), 7, 8 e 23 a 25, caracterizado pelo facto de, como agentes redutores, se empregarem sais de estanho-II ou hidrogénio/níquel de Raney.

27a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo B), 7, 8 e 23 a 26, caracterizado pelo facto de, na segunda fase da sequência reaccional, por 1 mole de nitro-1,10-fenantrolina, se empregarem 2,0 a 6,0 moles, de preferência, 4,0 a 5,0 moles de agente redutor.

28a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo C), 7 e 8, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre 0 e 100°C, de preferência, entre 25 e 50°C.

29a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo C), 7, 8 e 28, caracterizado pelo facto de, como dissolventes, se empregarem pentano, hexano, heptano, ciclo-hexano, éter de petróleo, benzina, ligroína, benzeno, tolueno e xileno.

30a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo C), 7, 8, 28 e 29, caracterizado pelo facto de, como gás inerte, se empregar azoto ou árgon.

31a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo C), 7, 8 e 28 a 30, caracterizado pelo facto de se empregarem proporções aproximadamente equimolares entre os reagentes.

32a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo D), 7 e 8, caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre -50 e 200°C , de preferência, entre -20 e 150°C .

33a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo D), 7, 8 e 32, caracterizado pelo facto de, como dissolventes, se empregarem benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter dietílico, dioxano, tetra-hidrofurano, éter etilenoglicoldietílico, acetona, butanona, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona, triamida do ácido hexametilfosfórico, acetato de etilo e sulfóxido de dimetilo.

34a. - Processo de acordo com as reivindicações 6, variante de processo D), 7, 8, 32 e 33, caracterizado pelo facto de se empregarem proporções aproximadamente equimolares entre os reagentes.

35a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 6 a 34, caracterizado pelo facto de, para a preparação dum sal de adição de ácido dum composto da fórmula (Ia), se dissolver o composto da fórmula geral (Ia) num dissolvente inerte apropriado e se adicionar à solução um ácido fisiologicamente aceitável tal como ácido clorídrico, ácido bromídrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, ácido oleico,

ácido esteárico, ácido benzoico eventualmente monossubstituído ou polissubstituído por nitro e halogéneo, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido sulfámico, ácido p-toluenossulfónico, ácido 1,5-naftalenodissulfónico, ácido metanossulfónico, ftalimida, sacarina ou tiossacarina.

36a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 6 a 34, caracterizado pelo facto de, para a preparação dum complexo de sal metálico dum composto da fórmula geral (Ia) se dissolver num álcool, por exemplo, etanol, um cloreto, brometo, fosfato, nitrato de sulfato dum metal dos Grupos Principais I, II e III, ou dos Grupos Secundários I, II, VII e VIII da Classificação Periódica dos Elementos, em especial, de cobre, zinco, manganês, magnésio, cálcio, estanho, ferro ou níquel e se adicionar esta solução ao composto da fórmula geral (I).

Lisboa, 11 de Março de 1988

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

A. de Li. / Américo

Américo da Silva Carvalho

Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Castilho, 201-3.º Esq.
Telef. 65 13 39 - 1000 LISBOA