



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0810654-1 B1

(22) Data do Depósito: 08/04/2008

(45) Data de Concessão: 04/10/2016



(54) Título: TIADIAZOLILOXIFENILAMIDINAS, SEU USO E SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO E MÉTODO PARA COMBATE DE MICRO-ORGANISMOS INDESEJADOS, SEMENTE RESISTENTE A MICRO-ORGANISMO INDESEJADO, BEM COMO MÉTODO PARA PROTEGER A DITA SEMENTE CONTRA MICRO-ORGANISMOS

(51) Int.Cl.: A01N 43/82; C07D 285/08

(52) CPC: A01N 43/82; C07D 285/08

(30) Prioridade Unionista: 19/04/2007 EP 07007980.1

(73) Titular(es): BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(72) Inventor(es): KLAUS KUNZ, RALF DUNKEL, JÖRG NICO GREUL, OLIVER GUTH, HARTMANN BENOIT, KERSTIN ILG, WAHED AHMED MORADI, THOMAS SEITZ, RONALD EBBERT, PETER DAHMEN, ARND VOERSTE, ULRIKE WACHENDORFF-NEUMANN, EVA-MARIA FRANKEN, OLGA MALSAM, KLAUS TIEJTEN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"TIADIAZOLILOXIFENILAMIDINAS, SEU USO E SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO E MÉTODO PARA COMBATE DE MICRO-ORGANISMOS INDESEJADOS, SEMENTE RESISTENTE A MICRO-ORGANISMO INDESEJADO, BEM COMO MÉTODO PARA PROTEGER A DITA SEMENTE CONTRA MICRO-ORGANISMOS"**.

A presente invenção refere-se a tiadiazoliloxifenilamidinas da fórmula geral (I), a um processo para sua preparação, ao uso das amidinas, de acordo com a invenção, no combate a micro-organismos indesejados, e a uma composição para esta finalidade, compreendendo as tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção. Além disso, a invenção se refere a um método para o combate de micro-organismos indesejados através da aplicação dos compostos, de acordo com a invenção, nos micro-organismos e/ou no seu habitat.

A publicação WO-A-00/046 184 descreve o uso de amidinas como fungicidas.

A publicação WO-A-03/093 224 descreve o uso de derivados de arilamidina como fungicidas.

A publicação WO-A-03/024 219 descreve composições fungicidas compreendendo pelo menos um derivado de N2-fenilamidina em combinação com uma substância ativa conhecida adicionalmente selecionada.

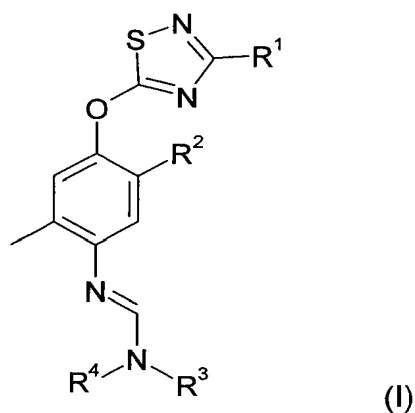
A publicação WO-A-04/037 239 descreve medicamentos fungicidas à base de derivados de N2-fenilamidina.

A publicação WO-A-07/031 513 descreve fenilamidinas tiadiazolil-substituídas e a preparação e o uso das mesmas como fungicidas.

A eficácia das amidinas descritas no estado da técnica é boa, porém em muitos casos deixa um pouco a desejar.

Por essa razão, é tarefa da presente invenção disponibilizar amidinas com uma eficácia fungicida melhorada.

A tarefa foi surpreendentemente solucionada, mediante a utilização de tiadiazoliloxifenilamidinas da fórmula (I)



onde

R^1 representa t-butila,

R^2 é selecionado do grupo consistindo em metila, halogenoalquila- C_{1-6} e halogênio;

5 R^3 representa metila e

R^4 é selecionado do grupo consistindo em etila e isopropila;

ou onde

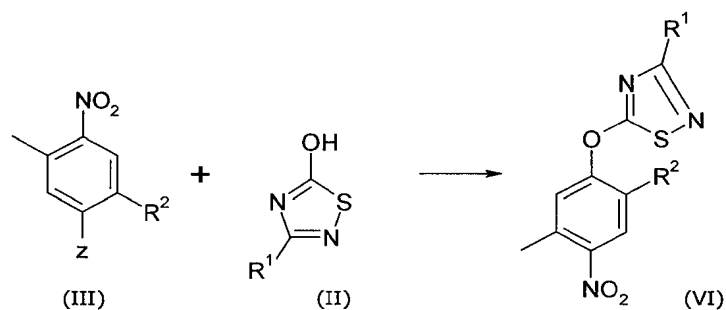
R^4 e R^3 formam, juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um radical piperidila, pirrolidila ou 2,6-dimetilmorfolinila; e os seus sais.

10

Um outro objeto da presente invenção é um processo para a preparação das tiadiazoliloxifenilamidinas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, compreendendo pelo menos um dos seguintes estágios (a) a (j):

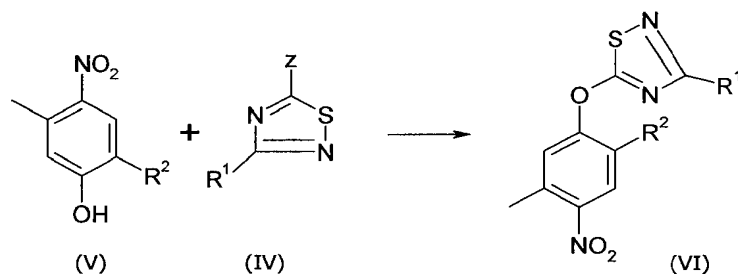
15

(a) reação de derivados de nitrobenzeno da fórmula (III) com um álcool de tiadiazolila da fórmula (II) de acordo com o seguinte esquema de reação:

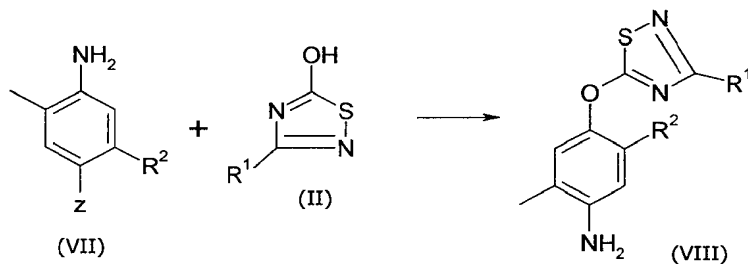


(b) reação de derivados de nitrofenol da fórmula (V) com derivados de tiadiazolila da fórmula (IV) de acordo com o seguinte esquema de

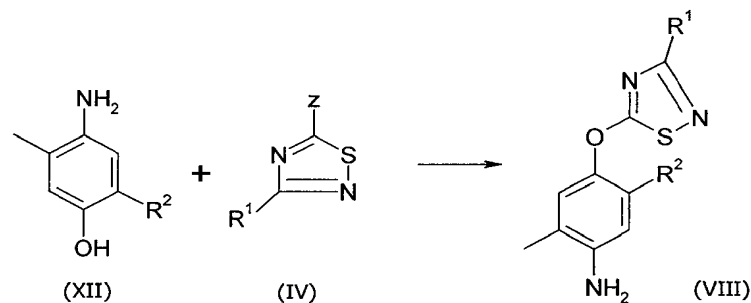
reação:



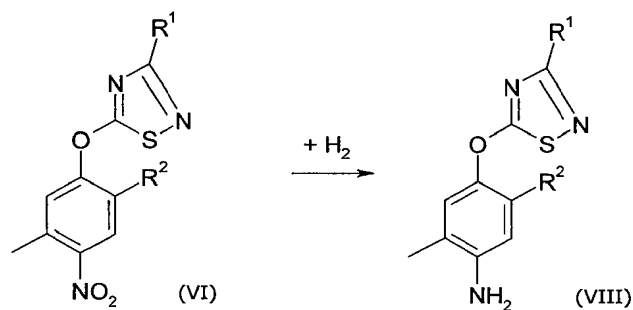
(c) reação de anilinas da fórmula (VII) com um álcool de tiadiazolila da fórmula (II), de acordo com o seguinte esquema de reação:



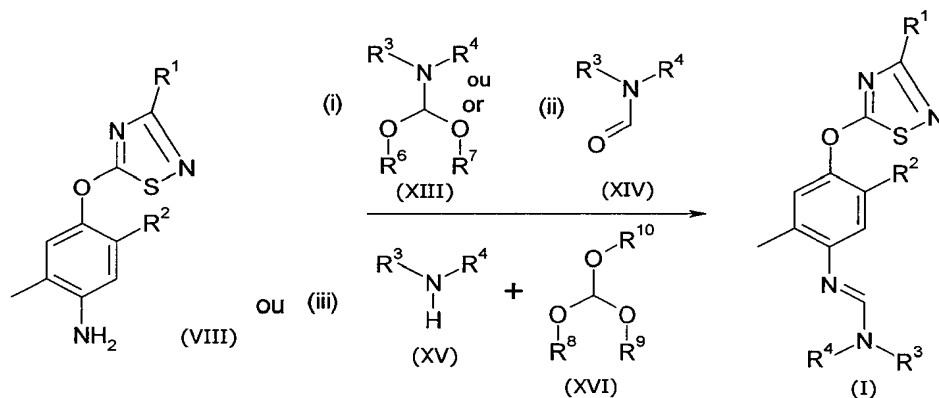
(d) reação de aminofenóis da fórmula (XII) com derivados de tiadiazolila da fórmula (IV), de acordo com o seguinte esquema de reação:



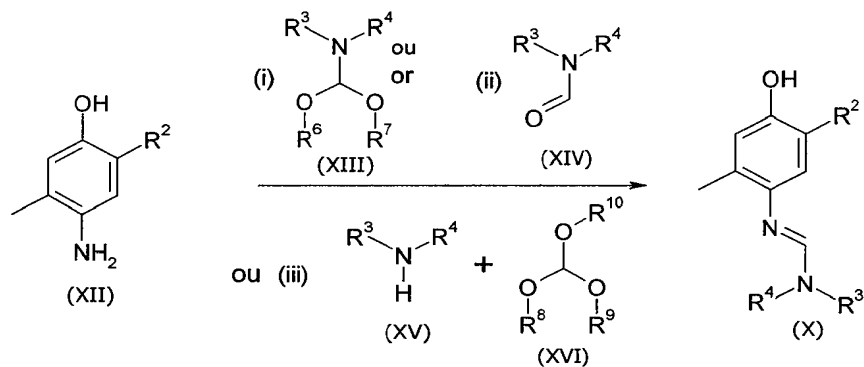
(e) redução dos éteres de nitrofenóxi da fórmula (VI) formando éteres de anilina da fórmula (VIII), de acordo com o seguinte esquema de reação:



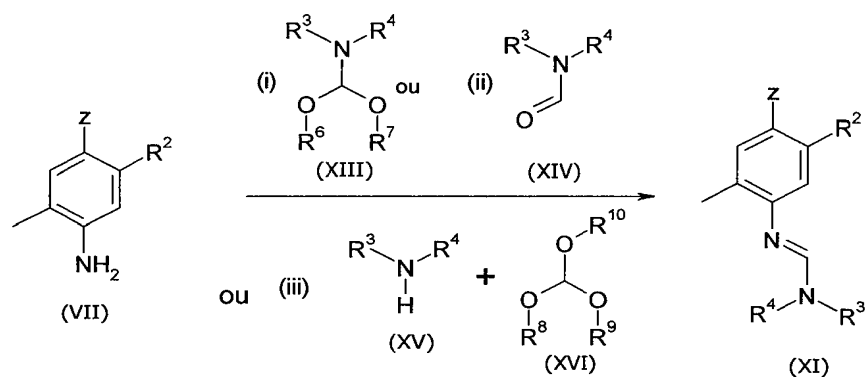
- (f) reação dos éteres de anilina da fórmula (VIII) com
- (i) aminoacetais da fórmula (XIII) ou
- (ii) amidas da fórmula (XIV) ou
- (iii) aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da fórmula (XVI) de acordo com o seguinte esquema de reação:



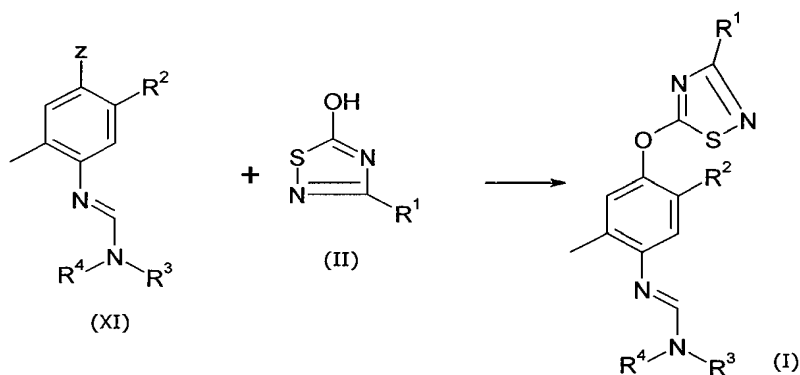
- (g) reação dos aminofenóis da fórmula (XII) com
- (i) aminoacetais da fórmula (XIII) ou
- (ii) amidas da fórmula (XIV) ou
- (iii) aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da fórmula (XVI) de acordo com o seguinte esquema de reação:



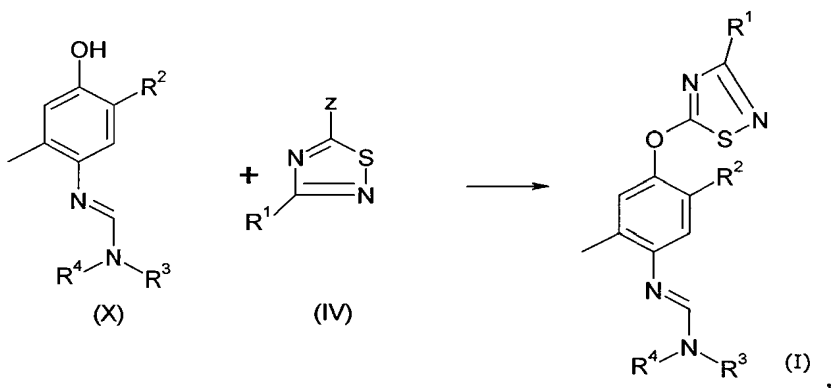
- (h) reação dos aminofenóis da fórmula (VII) com
- (i) aminoacetais da fórmula (XIII) ou
- (ii) amidas da fórmula (XIV) ou
- (iii) aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da fórmula (XVI) de acordo com o seguinte esquema de reação:



(i) reação de amidinas da fórmula (XI) com álcool de tiadiazolila da fórmula (II) de acordo com o seguinte esquema de reação:



(j) reação de amidinas da fórmula (XI) com derivados de tiadiazolila da fórmula (IV) de acordo com o seguinte esquema de reação:



5 onde, nos esquemas acima,

Z representa um grupo de partida;

R¹ a R⁴ apresentam os significados acima;

e

R⁶ e R⁷ são selecionados, independentemente entre si, do grupo
10 consistindo em hidrogênio, grupos alquila-C₁₋₁₂, alquenila-C₂₋₁₂, alquinila-

C₂₋₁₂, arila-C₅₋₁₈ e arilalquila-C₇₋₁₉ e podem formar, juntamente com os átomos aos quais estão ligados, um anel de cinco, seis ou sete membros;

R⁸ a R¹⁰ são selecionados, independentemente entre si, do grupo consistindo em hidrogênio, grupos alquila-C₁₋₁₂, alquenila-C₂₋₁₂, alquinila-C₂₋₁₂, arila-C₅₋₁₈, arilalquila-C₇₋₁₉ e alquilarila-C₇₋₁₉ e respectivamente R¹⁰ com R¹², R¹⁰ com R¹¹ ou R¹¹ com R¹² podem formar, juntamente com os átomos aos quais eles estão ligados e se necessário com outros átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio ou enxofre, um anel de cinco, seis ou sete membros.

Um terceiro objeto da presente invenção é o uso das tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção ou misturas desses micro-organismos indesejados para o respectivo combate.

Um quarto objeto da presente invenção é uma composição para combater micro-organismos indesejados, compreendendo pelo menos tiadiazoliloxifenilamidina, de acordo com a presente invenção.

Um outro objeto da invenção é um método para o combate de micro-organismos indesejados, caracterizado pelo fato de as tiadiazoliloxifenilamidinas de acordo com a invenção serem aplicadas aos micro-organismos e/ou ao seu habitat.

Além disso, a invenção se refere à semente tratada com pelo menos uma amidina, de acordo com a invenção.

Um último objeto da invenção é um método para proteger semente contra micro-organismos indesejados mediante o uso de semente tratada com pelo menos um tiadiazoliloxifenilamidina da presente invenção.

Definições gerais

Em conexão com a presente invenção, o termo halogênios (X) compreende, salvo definição contrária, aqueles elementos que são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo e iodo, sendo preferivelmente utilizados flúor, cloro e bromo e sendo particularmente preferivelmente utilizados flúor e cloro.

Grupos apropriadamente substituídos podem ser mono- ou polisubstituídos, sendo que os substituintes podem ser iguais ou diferentes em polissubstituições.

Grupos alquila substituídos com um ou mais átomos de halogênio (-X) são selecionados, por exemplo, de trifluorometila (CF_3), difluorometila (CHF_2), CF_3CH_2 , ClCH_2 , CF_3CCl_2 e CHF_2CCl_2 .

Grupos alquila, em conexão com a presente invenção, são, salvo definição contrária, grupos hidrocarboneto lineares, ramificados ou cíclicos que podem opcionalmente apresentar um, dois ou mais heteroátomos selecionados de oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Além disso, os grupos alquila, de acordo com a invenção, podem opcionalmente ser substituídos por outros grupos selecionados a partir de -R', grupos halogênio (-X), alcóxi (-OR'), tioéter ou mercapto (-SR'), amino (-NR'₂), silila (-SiR'₃), carboxila (-COOR'), ciano (-CN), acila (-C(=O)R') e amida (-CONR'₂), sendo que R' representa hidrogênio ou um grupo alquila-C₁₋₁₂, preferivelmente um grupo alquila-C₂₋₁₀, particularmente preferivelmente um grupo alquila-C₃₋₈, que pode apresentar um ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre.

A definição alquila-C_{1-C12} compreende a maior faixa aqui definida para um grupo alquila. Especificamente, esta definição compreende, por exemplo, os significados metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila e t-butila, n-pentila, n-hexila, 1,3-dimetilbutila, 3,3-dimetilbutila, n-heptila, n-nonila, n-decila, n-undecila e n-dodecila.

A definição grupos alquila-C₃₋₁₂ cíclicos compreende a maior faixa definida neste caso para um grupo alquila cíclico. Especificamente, esta definição compreende, por exemplo, os significados ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila e ciclo-octila.

Grupos alquenila em conexão com a presente invenção são, salvo definição contrária, grupos hidrocarboneto lineares, ramificados ou cíclicos que compreendem pelo menos uma insaturação simples (ligação dupla) e podem apresentar opcionalmente uma, duas ou mais insaturações simples ou duplas ou um, dois ou mais heteroátomos selecionados de oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Além disso, os grupos alquenila, de acordo com a invenção, podem ser opcionalmente substituídos por outros grupos selecionados de -R', grupos halogênio (-X), alcóxi (-OR'), tioéter ou

mercapto (-SR'), amino (-NR'₂), silila (-SiR'₃), carboxila (-COOR'), ciano (-CN), acila (-C(=O)R') e amida (-CONR'₂), sendo que R' representa hidrogênio ou um grupo alquila-C₁₋₁₂, preferivelmente um grupo alquila-C₂₋₁₀, particularmente preferivelmente um grupo alquila-C₃₋₈, que pode apresentar um
 5 ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre.

A definição alquenila-C₂-C₁₂ compreende a maior faixa definida neste caso para um grupo alquenila. Especificamente, esta definição compreende, por exemplo, os significados vinila; alila (2-propenila), isopropenila
 10 (1-metiletenila); but-1-enila (crotila), but-2-enila, but-3-enila; hex-1-enila, hex-2-enila, hex-3-enila, hex-4-enila, hex-5-enila; hept-1-enila, hept-2-enila, hept-3-enila, hept-4-enila, hept-5-enila, hept-6-enila; oct-1-enila, oct-2-enila, oct-3-enila, oct-4-enila, oct-5-enila, oct-6-enila, oct-7-enila; non-1-enila, non-2-enila, non-3-enila, non-4-enila, non-5-enila, non-6-enila, non-7-enila, non-8-enila;
 15 dec-1-enila, dec-2-enila, dec-3-enila, dec-4-enila, dec-5-enila, dec-6-enila, dec-7-enila, dec-8-enila, dec-9-enila; undec-1-enila, undec-2-enila, undec-3-enila, undec-4-enila, undec-5-enila, undec-6-enila, undec-7-enila, undec-8-enila, undec-9-enila, undec-10-enila; dodec-1-enila, dodec-2-enila, dodec-3-enila, dodec-4-enila, dodec-5-enila, dodec-6-enila, dodec-7-enila,
 20 dodec-8-enila, dodec-9-enila, dodec-10-enila, dodec-11-enila; buta-1,3-dienila, penta-1,3-dienila.

Grupos alquinila em conexão com a presente invenção são, salvo definição contrária, grupos hidrocarboneto lineares, ramificados ou cíclicos que compreendem pelo menos uma insaturação dupla (ligação tripla) e
 25 podem opcionalmente apresentar uma, duas ou mais insaturações simples ou duplas ou um, dois ou mais heteroátomos selecionados de oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Além disso, os grupos alquinila, de acordo com a invenção, podem ser opcionalmente substituídos por outros grupos selecionados de -R', grupos halogênio (-X), alcóxi (-OR'), tioéter ou mercapto (-SR'),
 30 amino (-NR'₂), silila (-SiR'₃), carboxila (-COOR'), ciano (-CN), acila (-C(=O)R') e amida (-CONR'₂), sendo que R' representa hidrogênio ou um grupo alquila-C₁₋₁₂ linear, ramificado ou cíclico que pode apresentar um ou mais heteroá-

tomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre.

A definição alquinila-C₂-C₁₂ compreende a maior faixa aqui definida para um grupo alquinila. Especificamente, esta definição compreende, por exemplo, os significados etinila (acetilenila); prop-1-inila e prop-2-inila.

5 Grupos arila em conexão com a presente invenção são, salvo definição contrária, grupos hidrocarboneto aromáticos que podem apresentar um, dois ou mais heteroátomos selecionados de oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre e podem ser opcionalmente substituídos por outros grupos selecionados de -R', grupos halogênio (-X), alcóxi (-OR'), tioéter ou mercapto
10 (-SR'), amino (-NR'₂), silila (-SiR'₃), carboxila (-COOR'), ciano (-CN), acila (-(C=O)R') e amida (-CONR'₂), sendo que R' representa hidrogênio ou um grupo alquila-C₁₋₁₂, preferivelmente um grupo alquila-C₂₋₁₀, particularmente preferivelmente um grupo alquila-C₃₋₈, que pode apresentar um ou mais heteroátomos selecionados a partir de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre.

15 A definição arila-C₅₋₁₈ compreende a maior faixa aqui definida para um grupo arila com 5 a 18 átomos. Especificamente, esta definição compreende, por exemplo, os significados ciclopentadienila, fenila, cicloheptatrienila, ciclo-octatetraenila, naftila e antracenila.

A definição grupos arila-C₅₋₁₈ que apresentam um, dois ou mais
20 heteroátomos selecionados de oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre são selecionados por exemplo, do grupo consistindo em 2-furila, 3-furila, 2-tienila, 3-tienila, 2-pirrolila, 3-pirrolila, 3-isoxazolila, 4-isoxazolila, 5-isoxazolila, 3-isotiazolila, 4-isotiazolila, 5-isotiazolila, 3-pirazolila, 4-pirazolila, 5-pirazolila, 2-oxazolila, 4-oxazolila, 5-oxazolila, 2-tiazolila, 4-tiazolila, 5-tiazolila, 2-imidazolila, 4-imidazolila, 1,2,4-oxadiazol-3-ila, 1,2,4-oxadiazol-5-ila,
25 1,2,4-tiadiazol-3-ila, 1,2,4-tiadiazol-5-ila, 1,2,4-triazol-3-ila, 1,3,4-oxadiazol-2-ila, 1,3,4-tiadiazol-2-ila e 1,3,4-triazol-2-ila; 1-pirrolila, 1-pirazolila, 1,2,4-triazol-1-ila, 1-imidazolila, 1,2,3-triazol-1-ila, 1,3,4-triazol-1-ila; 3-piridazinila, 4-piridazinila, 2-pirimidinila, 4-pirimidinila, 5-pirimidinila, 2-pirazinila, 1,3,5-triazin-2-ila e 1,2,4-triazin-3-ila.
30

Grupos arilalquila (grupos aralquila) em conexão com a presente invenção são, salvo definição contrária, grupos alquila substituídos com gru-

pos arila que podem apresentar uma cadeia alquilenos- C_{1-8} e podem ser substituídos na cadeia principal arila ou na cadeia alquilenos com um ou mais heteroátomos selecionados de oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre e opcionalmente com outros grupos selecionados de -R', grupos halogênio (-X), alcóxi (-OR'), tioéter ou mercapto (-SR'), amino (-NR'₂), silila (-SiR'₃), carboxila (-COOR'), ciano (-CN), acila (-C(=O)R') e amida (-CONR'₂), sendo que R' representa hidrogênio ou um grupo alquila- C_{1-12} , preferivelmente um grupo alquila- C_{2-10} , particularmente preferivelmente um grupo alquila- C_{3-8} , que pode apresentar um ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre.

A definição grupo aralquila- C_{7-19} compreende a maior faixa definida neste caso para um grupo arilalquila com um total de 7 a 19 átomos na cadeia principal e cadeia alquilenos. São preferidos grupos aralquila- C_{7-19} compreendendo 5 ou 6 átomos de carbono ou heteroátomos na cadeia principal arila e 1 a 8 átomos de carbono na cadeia alquilenos. Especificamente, esta definição compreende, por exemplo, os significados benzila e feniletila.

Grupos alquilarila (grupos alcarila) em conexão com a presente invenção são, salvo definição contrária, grupos arila substituídos com grupos alquila que podem apresentar uma cadeia alquilenos- C_{1-8} e podem ser substituídos na cadeia principal arila ou na cadeia alquilenos com um ou mais heteroátomos selecionados de oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre e opcionalmente com outros grupos selecionados de -R', grupos halogênio (-X), alcóxi (-OR'), tioéter ou mercapto (-SR'), amino (-NR'₂), silila (-SiR'₃), carboxila (-COOR'), ciano (-CN), acila (-C(=O)R') e amida (-CONR'₂), sendo que R' representa hidrogênio ou um grupo alquila- C_{1-12} , preferivelmente um grupo alquila- C_{2-10} , particularmente preferivelmente um grupo alquila- C_{3-8} , que pode apresentar um ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre.

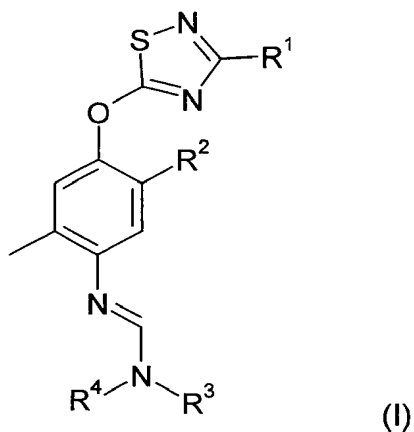
A definição grupo alquilarila- C_{7-19} compreende a maior faixa definida neste caso para um grupo alquilarila com um total de 7 a 19 átomos na cadeia principal e na cadeia alquilenos. São preferidos grupos aralquila- C_{7-19} que compreendem 5 ou 6 átomos de carbono ou heteroátomos na cadeia

principal arila e 1 a 8 átomos de carbono na cadeia alquilenos. Especificamente, esta definição compreende, por exemplo, os significados toli-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- ou 3,5-dimetilfenila.

Os grupos alquila, alquênica, alquínica, arila, alquilarila e aralquila
5 podem também apresentar um ou mais heteroátomos que, salvo definição contrária, são selecionados de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre. Os heteroátomos neste contexto substituem os átomos de carbono indicados.

Os compostos, de acordo com a invenção, podem estar presentes, se necessário, como misturas de diferentes formas isoméricas possíveis, particularmente de estereoisômeros, tais como, por exemplo, isômeros E e Z, treó- e eritro-isômeros, assim como isômeros ópticos, porém, se necessário, também tautômeros. Estão descritos e são reivindicados tanto os isômeros E e Z, como também os treó- e eritro-isômeros, como também os isômeros ópticos, qualquer mistura destes isômeros, e as possíveis formas
15 tautoméricas.

As amidinas, de acordo com a invenção, são compostos da fórmula (I)



ou os sais, N-óxidos, complexos metálicos destes e seus estereoisômeros.

Na fórmula (I), os grupos apresentam significados abaixo definidos. As definições encontradas são igualmente válidas para todos os produtos intermediários:
20

R¹ representa t-butila;

R² é selecionado do grupo consistindo em metila, haloalquila-C₁₋₆ e halogênio;

R^3 representa alquila- C_{1-8} ;

R^4 é selecionado do grupo consistindo em etila e isopropila.

Em uma forma de concretização alternativa, de acordo com a invenção, R^3 e R^4 podem formar, juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um radical piperidila, pirrolidila ou 2,6-dimetilmorfolinila.

Na fórmula (I), os grupos apresentam os significados *preferidos* abaixo definidos. As definições encontradas como *preferidas* são válidas igualmente para todos os produtos intermediários:

R^1 representa *preferivelmente* t-butila;

R^2 é *preferivelmente* selecionado de metila, cloro e trifluorometila;

R^3 representa *preferivelmente* metila;

R^4 representa *preferivelmente* etila.

Em uma forma de concretização alternativa, de acordo com a invenção, R^4 e R^3 podem formar, juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados ou com outros átomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre, um anel de cinco ou seis membros que pode ser substituído com um grupo alquila- C_{1-12} , preferivelmente um grupo alquila- C_{2-10} , particularmente preferivelmente um grupo alquila- C_{3-8} .

Na fórmula (I), os radicais apresentam os significados *particularmente preferidos* abaixo definidos. As definições encontradas são válidas como *particularmente preferidas* para todos os produtos intermediários igualmente:

R^1 representa *particularmente preferivelmente* t-butila;

R^2 é *particularmente preferivelmente* selecionado de metila e trifluorometila;

R^3 representa *particularmente preferivelmente* metila;

R^4 representa *particularmente preferivelmente* etila.

Em uma forma de concretização *particularmente preferida* alternativa, de acordo com a invenção, R^4 e R^3 podem formar, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um anel piperidila.

Dependendo do tipo dos substituintes acima definidos, os compostos da fórmula (I) apresentam propriedades acídicas ou básicas e podem formar sais com ácidos inorgânicos ou orgânicos ou com bases ou com íons metálicos, se necessário também sais internos ou adutos.

5 Como íons metálicos são adequados particularmente os íons dos elementos do segundo grupo principal, particularmente cálcio e magnésio, do terceiro ou quarto grupo principal, particularmente alumínio, estanho e chumbo, assim como do primeiro ao oitavo subgrupo, particularmente cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco e outros. São particu-
10 larmente preferidos íons metálicos dos elementos do quarto período. Os metais podem neste contexto estar presentes nas diferentes valências a eles adequadas.

Se os compostos da fórmula (I) portarem grupos hidroxila, carboxila ou outros grupos que induzem propriedades acídicas, tais compostos
15 poderão ser reagidos com bases para formar sais.

Bases adequadas são, por exemplo, hidróxidos, carbonatos ou hidrogenocarbonatos de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos, particularmente aqueles de sódio, potássio, magnésio e cálcio, além disso, amônia, aminas primárias, secundárias e terciárias com grupos alquila-(C₁-C₄), mono-, di- e trialcanolaminas de alcanóis-(C₁-C₄), colina e clorocolina.
20

Se os compostos da fórmula (I) portarem amino, alquilamino ou outros grupos que induzem propriedades básicas, esses compostos poderão reagir com ácidos formando sais.

Exemplos de ácidos inorgânicos são ácidos halogenados, tais
25 como fluoreto de hidrogênio, cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio e iodeto de hidrogênio, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido nítrico e sais ácidos, tais como NaHSO₄ e KHSO₄.

Ácidos orgânicos adequados são, por exemplo, ácido fórmico, ácido carbônico e ácidos alcanoicos, tais como ácido acético, ácido trifluoro-
30 acético, ácido tricloroacético e ácido propiônico, assim como ácido glicólico, ácido tiociânico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinâmico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfônicos (ácidos sulfônicos com

cadeia linear ou grupos alquila ramificados contendo 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfônicos ou ácidos arildissulfônicos (grupos aromáticos, tais como fenila e naftila, que portam um ou dois grupos ácido sulfônico), ácidos alquilfosfônicos (ácidos fosfônicos com cadeia linear ou grupos alquila ramificados contendo 1 a 20 átomos de carbono) e ácidos arilfosfônicos ou ácidos arildifosfônicos (radicais aromáticos, tais como fenila e naftila, que portam um ou dois grupos ácido fosfônico), sendo possível para os grupos alquila ou arila portar substituintes adicionais, por exemplo ácido p-toluenossulfônico, ácido salicílico, ácido p-aminossalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, e similares.

Os sais assim obtidos também apresentam propriedades fungicidas.

No sentido da presente invenção, amidinas são particularmente preferivelmente selecionadas do grupo consistindo em:

(A-1) N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-dimetilfenil}-N-etil-N-metilimidoformamida; (A-2) N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-dimetilfenil}-N-isopropil-N-metilimidoformamida; (A-3) 4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-dimetil-N-[(1E)-piperidin-1-ilmetileno]anilina; (A-4) 4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2-metil-N-[(1E)-piperidin-1-ilmetileno]-5-(trifluorometil)anilina; (A-5) N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2-metil-5-(trifluorometil)fenil}-N-etil-N-metilimidoformamida; (A-6) N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2-metil-5-(trifluorometil)fenil}-N-isopropil-N-metilimidoformamida; (A-7) N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-5-cloro-2-metilfenil}-N-isopropil-N-metilimidoformamida; (A-8) N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-5-cloro-2-metilfenil}-N-etil-N-metilimidoformamida; (A-9) 4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-5-cloro-2-metil-N-[(1E)-piperidin-1-ilmetileno]anilina.

Preparação das Amidinas de acordo com a Invenção

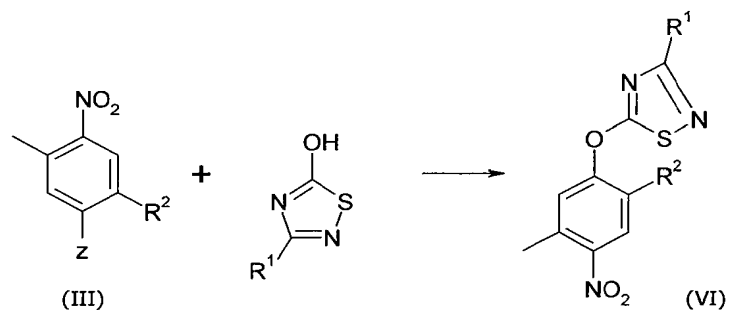
As amidinas, de acordo com a invenção, podem ser obtidas pelo processo representado no esquema a seguir (I):

Etapa (a)



derivados de nitrobenzeno da fórmula (III) são reagidos com alcoóis de tiadi-

azolila da fórmula (II) ou com os alcóxidos formados a partir deles, de acordo com o seguinte esquema de reação formando nitrofenil éteres da fórmula (VI):



Todos os substituintes são adequados como grupo de partida z
 5 que apresenta uma nucleofugacidade satisfatória sob as condições de reação
 que prevalecentes. Podemos mencionar como grupos de partida adequados
 a título de exemplo halogênios, triflato, mesilato, tosilato ou SO₂Me.

A reação se realiza preferivelmente na presença de uma base.

Bases adequadas são bases orgânicas e inorgânicas que são
 10 utilizadas normalmente em tais reações. São preferivelmente utilizadas bases
 que, por exemplo, são selecionadas do grupo consistindo em hidretos,
 hidróxidos, amidas, alcóxidos, acetatos, fluoretos, fosfatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos
 de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos. Neste caso, é particularmente preferido amida
 15 de sódio, hidreto de sódio, *tert*-butóxido de potássio, hidróxido de sódio,
 hidróxido de potássio, acetato de sódio, fosfato de sódio, fosfato de sódio,
 fluoreto de potássio, fluoreto de cézio, carbonato de sódio, carbonato de potássio,
 hidrogenocarbonato de potássio, hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de cézio. Além disso,
 20 são aminas terciárias, por exemplo, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina,
 N,N-dimetilbenzilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilamino-
 piridina, diazabicyclo-octano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) e diazabicycloundeceno (DBU).

Se necessário, pode ser usado um catalisador do grupo consistindo em paládio, cobre e os sais ou seus complexos.
 25

A reação dos derivados de nitrobenzeno com o fenol pode ser

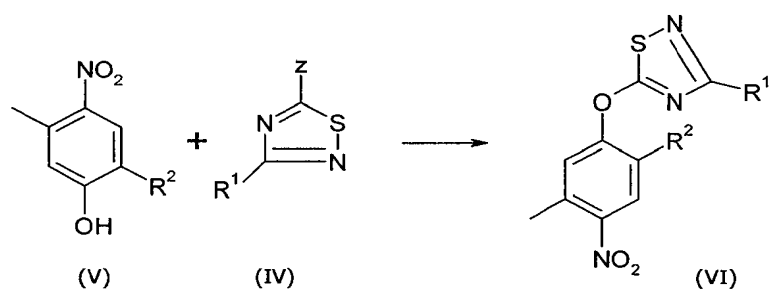
feita pura ou em um solvente; preferivelmente, a reação é feita em um solvente selecionado de solventes padrão que são inertes sob as condições de reação prevalentes.

São preferidos hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos, tais como, por exemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclo-hexano, benzeno, tolueno, xileno ou decalina; hidrocarbonetos halogenados, tais como, por exemplo, clorobenzeno, diclorobenzeno, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dicloroetano ou tricloroetano; éteres, tais como, por exemplo, dietil éter, di-isopropil éter, metil terc-butil éter (MTBE), metil terc-amil éter, dioxano, tetra-hidrofurano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dietoxietano ou anisóis; nitrilas, tais como, por exemplo, acetonitrila, propionitrila, n-butironitrila, isobutironitrila ou benzonitrila; amidas, tais como, por exemplo, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona (NMP) ou hexametilfosforamida; ou misturas destes com água, assim como água pura.

A reação pode ser feita sob vácuo, sob pressão padrão ou sob pressão excessiva e a temperaturas de -20 a 200°C; preferivelmente, a reação é realizada sob pressão padrão e temperaturas de 50 a 150°C.

Etapa (b)

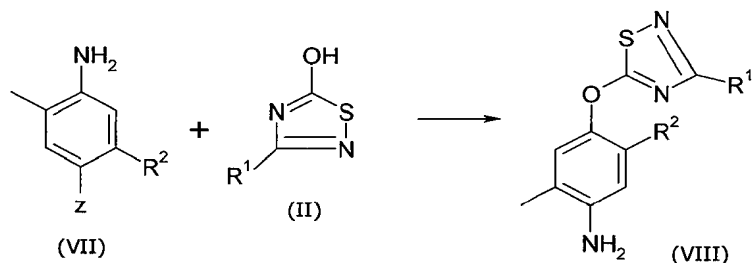
Em uma forma de concretização alternativa, de acordo com a invenção, derivados de nitrofenol da fórmula (V) ou os fenóxidos formados a partir destes são reagidos com derivados de tiadiazolila da fórmula (IV), de acordo com o seguinte esquema de reação formando nitrofenil éteres da fórmula (VI):



Com relação às condições de reação, solventes, catalisadores e grupos de partida adequados, é feita referência à etapa (a).

Etapa (c)

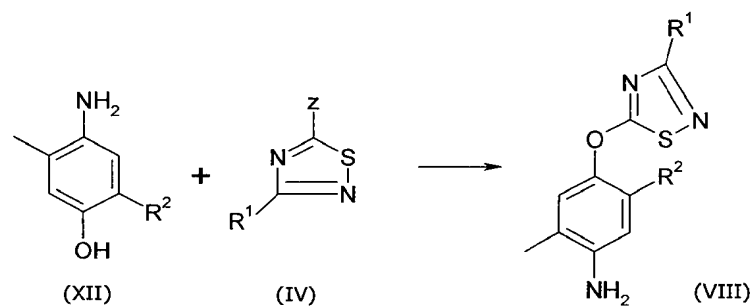
- Em uma outra forma de concretização alternativa, de acordo com a invenção, anilinas da fórmula (VII) são reagidas com alcoóis de tiadiazolila da fórmula (II) ou os alcóxidos formados a partir destes, de acordo com
- 5 o seguinte esquema de reação formando aminofenil éteres da fórmula (VIII):



Com relação às condições de reação, solventes e catalisadores e grupos de partida adequados, é feita referência à etapa (a).

Etapa (d)

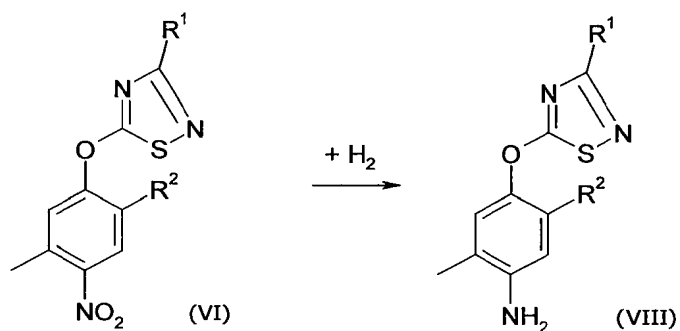
- Em uma outra forma de concretização alternativa de acordo com
- 10 a invenção, aminofenóis da fórmula (XII) são reagidos com derivados de tiadiazolila da fórmula (IV) de acordo com o seguinte esquema de reação formando aminofenil éteres da fórmula (VIII):



Com relação às condições de reação, solventes, catalisadores e grupos de partida adequados, é feita referência à etapa (a) e etapa (c).

- 15 Etapa (e)

Os nitrofenil éteres da fórmula (VI) obtidos nas etapas (a) e (b) podem ser reduzidos de acordo com o seguinte esquema de reação formando os éteres de anilina da fórmula (VIII):



A redução, de acordo com a etapa (e) pode ser realizada mediante o uso de todos os métodos descritos no estado da técnica para a redução de grupos nitro.

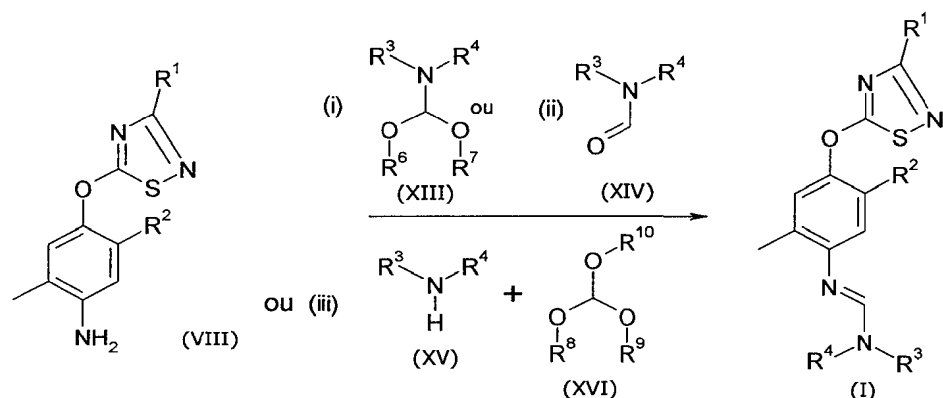
A redução é preferivelmente realizada com cloreto de estanho em ácido clorídrico concentrado, conforme descrito na publicação WO-A-0 046 184. Alternativamente, a redução, porém, pode ser também feita com gás hidrogênio, se necessário, na presença de catalisadores de hidrogenação adequados, tais como, por exemplo, níquel de Raney ou Pd/C. As condições de reação estão previamente descritas no estado da técnica e são conhecidas pelo versado na técnica.

Se a redução for feita na fase líquida, a reação ocorrerá em um solvente que é inerte com relação às condições de reação prevalentes. Tais como tolueno, por exemplo.

Etapa (f)

A reação, de acordo com a etapa (f) dos éteres de anilina da fórmula (VIII) para formar as amidinas da fórmula (I), de acordo com a invenção, pode ser feita, conforme representado no esquema (I), de acordo com os diferentes métodos alternativos mediante utilização de:

- (i) aminoacetais da fórmula (XIII) ou
- (ii) amidas da fórmula (XIV) ou
- (iii) aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da fórmula (XVI), de acordo com o seguintes esquema de reação:



As formas de concretização alternativas individuais (i) a (iii) do método de acordo com a invenção serão a seguir resumidamente esclarecidas abaixo:

(i) de acordo com uma forma de concretização de acordo com a invenção, que é representada no esquema (I) como etapa (i), os éteres de anilina da fórmula (VIII) são reagidos com aminoacetais da fórmula (XIII), na qual R³ e R⁴ são, conforme definidos acima, e R⁶ e R⁷ são selecionados de grupos alquila-C₁₋₈, preferivelmente de grupos alquila-C₂₋₆, particularmente preferivelmente de grupos alquila-C₃₋₅, e podem formar, juntamente com os átomos de oxigênio aos quais estão ligados, um anel de cinco a seis membros, para formar as tiadiazoliloxifenilamidinas da fórmula (I) de acordo com a invenção.

Os aminoacetais da fórmula (XIII) podem ser obtidos a partir das formamidas descritas em JACS, 65, 1566 (1943), pela reação com reagentes alquilantes, tais como, por exemplo, sulfato de dimetila.

A reação, de acordo com a etapa (i) ocorre preferivelmente na presença de um ácido.

Ácidos adequados são, por exemplo, selecionados do grupo consistindo em ácidos orgânicos e inorgânicos, sendo ácido p-toluenossulfônico, ácido metanossulfônico, ácido clorídrico (gasoso, aquoso ou em solução orgânica) ou ácido sulfúrico.

(ii) Em uma forma de concretização alternativa, de acordo com a invenção, representada no esquema (I) como etapa (ii), os éteres de anilina da fórmula (VIII) são reagidos com amidas da fórmula (XIV), na qual os grupos R³ e R⁴ são, conforme definido acima, para formar as tiadiazoliloxifenil-

lamidinas, de acordo com a invenção.

A reação, de acordo com a etapa (ii) se realiza, se necessário, na presença de um agente halogenante. Agentes halogenantes adequados são, por exemplo, selecionados do grupo consistindo em PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 ou SOCl_2 .

Além disso, a reação pode ser alternativamente feita na presença de um agente de condensação.

Agentes de condensação adequados são aqueles que são normalmente usados para ligar ligações amida; é feita referência, por exemplo, a compostos que formam haletos ácidos, tais como, por exemplo, fosgênio, tribrometo de fósforo, tricloreto de fósforo, pentacloreto de fósforo, cloreto de fosforila ou cloreto de tionila; compostos que formam anidridos, tais como, por exemplo, cloroformiato, cloroformiato de metila, cloroformiato de isopropila, cloroformato de isobutila ou cloreto de metanossulfonila; carbodi-imidas, tais como, por exemplo, N,N'-diciclo-hexilcarbodi-imida (DCC), ou outros agentes de acoplamento padrão, tais como, por exemplo, pentóxido de fósforo, ácido polifosfórico, N,N'-carbodi-imidazol, 2-etóxi-N-etoxicarbonil-1,2-dihidroquinolina (EEDQ), trifenilfosfina/tetraclorometano ou hexafluorofosfato de bromotripirrolidino-fosfônio.

A reação de acordo com a etapa (ii) se realiza preferivelmente em um solvente selecionado dos solventes normais que são inertes sob as condições de reação prevalecentes. São preferivelmente empregados hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos, tais como, por exemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclo-hexano, metilciclo-hexano, benzeno, tolueno, xileno ou decalina; hidrocarbonetos halogenados, tais como, por exemplo, clorobenzeno, diclorobenzeno, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dicloroetano ou tricloroetano; éteres, tais como, por exemplo, dietil éter, di-isopropil éter, metil terc-butil éter (MTBE), metil terc-amil éter, dioxano, tetra-hidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano ou anisol; nitrilas, tais como, por exemplo, acetonitrila, propionitrila, n-butironitrila, isobutironitrila ou benzonitrila; amidas, tais como, por exemplo, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirroli-

dona (NMP) ou hexametilfosforamida; ésteres, tais como, por exemplo, acetato de metila ou etila; sulfóxidos, tais como, por exemplo, sulfóxido de dimetila (DMSO); sulfonas, tais como, por exemplo, sulfolano; alcoóis, tais como, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, etanodiol, 1,2-propanodiol, etoxietanol, metoxietanol, dietileno glicol monometil éter, dietileno glicol monoetil éter ou misturas destes.

(iii) de acordo com uma outra forma de concretização alternativa, de acordo com a invenção, representada no esquema (I) como etapa (iii), os éteres de anilina da fórmula (VIII) são reagidos com aminas da fórmula (XV), na qual os grupos R^3 e R^4 estão na presença de ortoésteres da fórmula (XVI), na qual R^1 é hidrogênio e R^8 a R^{10} são selecionados, independentemente entre si, de grupos alquila- C_{1-8} , preferivelmente de grupos alquila- C_{2-6} , particularmente preferivelmente de grupos alquila- C_{3-5} , e podem formar, juntamente com os átomos de oxigênio aos quais estão ligados, um anel de cinco a seis membros, para formar as tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção.

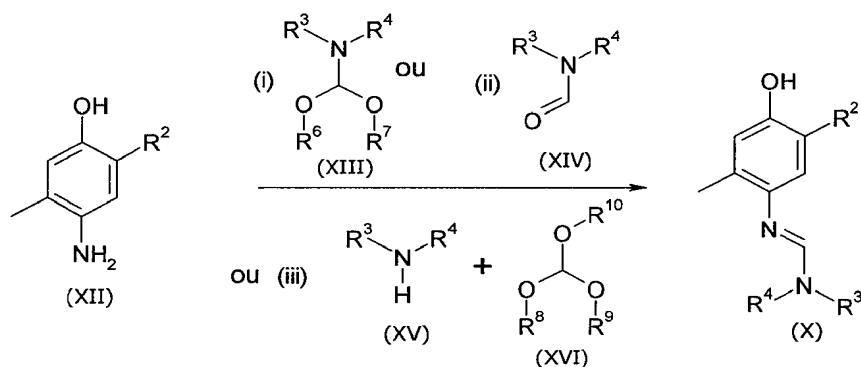
A reação, de acordo com a etapa (iii) preferivelmente se realiza em um solvente selecionado dos solventes normais que são inertes sob as condições de reação prevalecentes. São preferivelmente utilizados hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos, tais como, por exemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclo-hexano, metilciclo-hexano, benzeno, tolueno, xileno ou decalina; hidrocarbonetos halogenados, tais como, por exemplo, clorobenzeno, diclorobenzeno, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dicloroetano ou tricloroetano; éteres, tais como, por exemplo, dietil éter, di-isopropil éter, metil terc-butil éter (MTBE), metil terc-amil éter, dioxano, tetra-hidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano ou anisol; nitrilas, tais como, por exemplo, acetonitrila, propionitrila, n-butironitrila, isobutironitrila ou benzonitrila; amidas, tais como, por exemplo, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona (NMP) ou hexametilfosforamida; ésteres, tais como, por exemplo, acetato de metila ou etila; sulfóxidos, tais como, por exemplo, sulfóxido de dimetila

(DMSO); sulfonas, tais como, por exemplo, sulfolano; alcoóis, tais como, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, etanodiol, 1,2-propanodiol, etoxietanol, metoxietanol, dietileno glicol monometil éter, dietileno glicol monoetil éter; ou misturas
5 destes com água assim como água pura.

Etapa (g)

Em uma forma de concretização alternativa, de acordo com a invenção, os aminofenóis da fórmula (XII) podem ser já reagidos

- (i) com aminoacetais da fórmula (XIII) ou
10 (ii) com amidas da fórmula (XIV) ou
(iii) com aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da fórmula (XVI), de acordo com o seguinte esquema de reação, para formar amidinas da fórmula (X):



Com relação às condições de reação, solventes e catalisadores,
15 é feita referência à etapa (f).

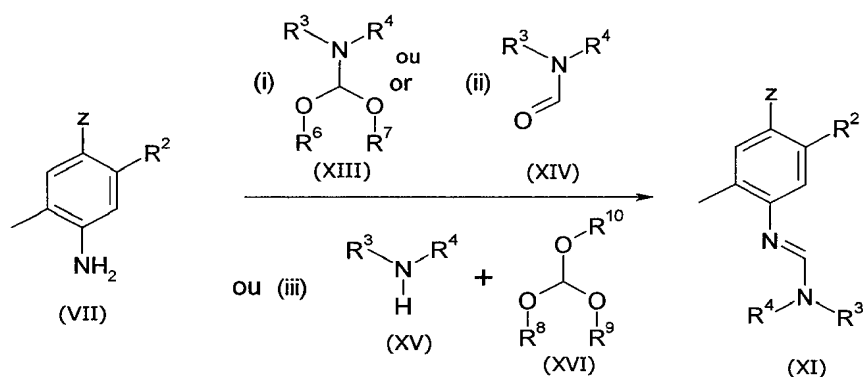
A outra reação das amidinas da fórmula (X) para formar as moléculas-alvo da fórmula (I), de acordo com a invenção pode ser feita, por exemplo, conforme descrito na etapa (j).

Etapa (h)

Em uma forma de concretização alternativa, de acordo com a invenção, os derivados de aminofenila da fórmula (VII) podem ser reagidos

- (i) com aminoacetais da fórmula (XIII) ou
(ii) com amidas da fórmula (XIV) ou
(iii) com aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da
25 fórmula (XVI) de acordo com o seguinte esquema de reação, para formar

amidinas da fórmula (XI):

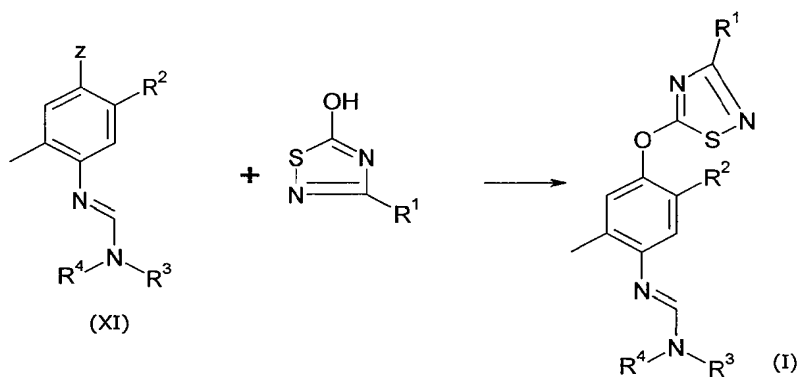


Com relação a condições de reação, solventes e catalisadores, é feita referência à etapa (f).

- 5 A outra reação das amidinas da fórmula (XI) para formar as moléculas-alvo da fórmula (I) de acordo com a invenção pode ser feita, por exemplo, conforme descrito na etapa (i).

Etapa (i)

- 10 De acordo com uma outra forma de concretização, de acordo com a invenção, as amidinas da fórmula (XI) que podem ser obtidas a partir da etapa (h) podem ser reagidas de acordo com o seguinte esquema de reação com alcoóis de tiadiazolila ou alcóxidos formados a partir destes para formar as moléculas-alvo da fórmula (I) de acordo com a invenção:

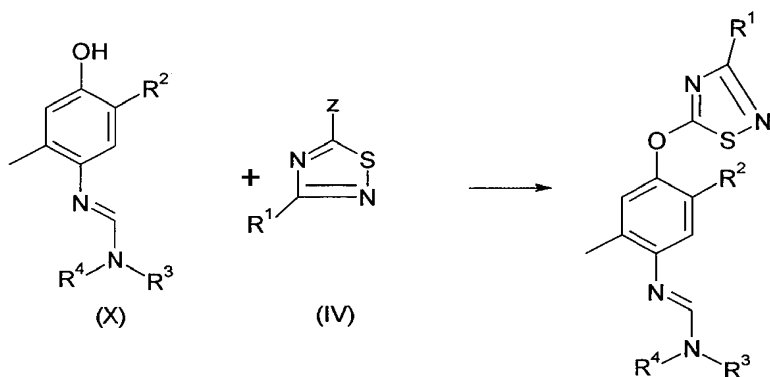


Com relação às condições de reação, solventes e catalisadores, é feita referência à etapa (f).

- 15 Etapa (j)

De acordo com uma outra forma de concretização de acordo com a invenção, as amidinas da fórmula (X), que podem ser obtidas a partir

da etapa (g) podem ser reagidas de acordo com o seguinte esquema de reação com derivados de tiadiazolila da fórmula (IV) para formar as moléculas-alvo da fórmula (I), de acordo com a invenção:



Com relação às condições de reação, solventes e catalisadores,
5 é feita referência à etapa (f) e às tabelas I e II.

Em conexão com os processos de acordo com a invenção, para a preparação das amidinas da fórmula (I), devem ser consideradas como vantajosas as seguintes combinações de etapas de reação: etapas (a), (e) e (f); etapas (b), (e) e (f); etapas (c) e (f); etapas (d) e (f); etapas (h) e (i) e/ou
10 etapas (g) e (j).

A preparação das tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção, é feita, se necessário, sem isolamento intermediário dos produtos intermediários.

A purificação conclusiva das tiadiazoliloxifenilamidinas pode, se
15 necessário, ser feita através de métodos normais de purificação. Preferivelmente, a purificação é feita por cristalização.

Combate de micro-organismos indesejados

As amidinas, de acordo com a invenção, apresentam uma forte
ação microbicida e podem ser usadas para combater micro-organismos in-
20 desejados, tais como fungos e bactérias, em fitoproteção e em proteção de material.

Fitoproteção

Fungicidas podem ser usados em fitoproteção para o combate de plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomicetos, zigomicetos, ascomi-

cetos, basidiomicetos e deuteromicetos.

Bactericidas podem ser usados em fitoproteção para o combate de *Pseudomonadaceae*, *Rhizobiaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Corynebacteriaceae* e *Streptomycetaceae*.

- 5 Pode-se mencionar a título de exemplo porém sem caráter limitativo, alguns patógenos de doenças fúngicas e bacterianas que se enquadram sob os termos genéricos acima listados:

Doenças causadas por patógenos de míldio pulverulento, tais como, por exemplo,

- 10 Espécies *Blumeria*, tais como, por exemplo, *Blumeria graminis*;
Espécies *Podosphaera*, tais como, por exemplo, *Podosphaera leucotricha*;

 Espécies *Sphaerotheca*, tais como, por exemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;

- 15 Espécies *Uncinula*, tais como, por exemplo, *Uncinula necator*;
Doenças causadas por patógenos de ferrugem, tais como, por exemplo,

 Espécies *Gymnosporangium*, tais como, por exemplo, *Gymnosporangium sabinae*;

- 20 Espécies *Hemileia*, tais como, por exemplo, *Hemileia vastatrix*;
Espécies *Phakopsora*, tais como, por exemplo, *Phakopsora pachyrhizi* e *Phakopsora meibomiae*;

 Espécies *Puccinia*, tais como, por exemplo, *Puccinia recondita*;

- 25 Espécies *Uromyces*, tais como, por exemplo, *Uromyces appendiculatus*;

Doenças causadas por patógenos do grupo Oomicetos, tais como, por exemplo,

 Espécies *Bremia*, tais como, por exemplo, *Bremia lactucae*;

- 30 Espécies *Peronospora*, tais como, por exemplo, *Peronospora pisi* ou *P. brassicae*;

 Espécies *Phytophthora*, tais como, por exemplo, *Phytophthora infestans*;

- Espécies *Plasmopara*, tais como, por exemplo, *Plasmopara viticola*;
- Espécies *Pseudoperonospora*, tais como, por exemplo, *Pseudoperonospora humuli* ou
- 5 *Pseudoperonospora cubensis*;
- Espécies *Pythium*, tais como, por exemplo, *Pythium ultimum*;
- doenças causadoras de mancha foliar e murchamentos de folha causadas, por exemplo,
- Espécie *Alternaria*, tais como, por exemplo, *Alternaria solani*;
- 10 Espécies *Cercospora*, tais como, por exemplo, *Cercospora beticola*;
- Espécies *Cladosporium*, tais como, por exemplo, *Cladosporium cucumerinum*;
- Espécies *Cochliobolus*, tais como, por exemplo, *Cochliobolus*
- 15 *sativus*
- (forma conidial: *Drechslera*, sin: *Helminthosporium*);
- Espécies *Colletotrichum*, tais como, por exemplo, *Colletotrichum lindemuthianum*;
- Espécies *Cycloconium*, tais como, por exemplo, *Cycloconium*
- 20 *oleaginum*;
- Espécies *Diaporthe*, tais como, por exemplo, *Diaporthe citri*;
- Espécies *Elsinoe*, tais como, por exemplo, *Elsinoe fawcettii*;
- Espécies *Gloeosporium*, tais como, por exemplo, *Gloeosporium laeticolor*;
- 25 Espécies *Glomerella*, tais como, por exemplo, *Glomerella cingulata*;
- Espécies *Guignardia*, tais como, por exemplo, *Guignardia bidwelli*;
- Espécies *Leptosphaeria*, tais como, por exemplo, *Leptosphaeria*
- 30 *maculans*;
- Espécies *Magnaporthe*, tais como, por exemplo, *Magnaporthe grisea*;

- Espécies *Mycosphaerella*, tais como, por exemplo, *Mycosphaerella graminicola* e *Mycosphaerella fijiensis*;
- Espécies *Phaeosphaeria*, tais como, por exemplo, *Phaeosphaeria nodorum*;
- 5 Espécies *Pyrenophora*, tais como, por exemplo, *Pyrenophora teres*;
- Espécies *Ramularia*, tais como, por exemplo, *Ramularia collo-cygni*;
- 10 Espécies *Rhynchosporium*, tais como, por exemplo, *Rhynchosporium secalis*;
- Espécies *Septoria*, tais como, por exemplo, *Septoria apii*;
- Espécies *Typhula*, tais como, por exemplo, *Typhula incarnata*;
- Espécies *Venturia*, tais como, por exemplo, *Venturia inaequalis*;
- Doenças de raízes e do colmo causadas, por exemplo, por
- 15 Espécies *Corticium*, tais como, por exemplo, *Corticium gramine-arum*;
- Espécies *Fusarium*, tais como, por exemplo, *Fusarium oxysporum*;
- Espécies *Gaeumannomyces*, tais como, por exemplo, *Gaeumannomyces graminis*;
- 20 Espécies *Rhizoctonia*, tais como, por exemplo, *Rhizoctonia solani*;
- Espécies *Tapesia*, tais como, por exemplo, *Tapesia acuformis*;
- Espécies *Thielaviopsis*, tais como, por exemplo, *Thielaviopsis*
- 25 *basicola*;
- Doenças na espiga e panículas (incluindo sabugos de milho) causadas por, por exemplo,
- Espécies *Alternaria*, tais como, por exemplo, *Alternaria spp.*;
- Espécies *Aspergillus*, tais como, por exemplo, *Aspergillus flavus*;
- 30 Espécies *Cladosporium*, tais como, por exemplo, *Cladosporium cladosporioides*;
- Espécies *Claviceps*, tais como, por exemplo, *Claviceps purpure-*

- a;
- Espécies *Fusarium*, tais como, por exemplo, *Fusarium culmorum*;
- Espécies *Gibberella*, tais como, por exemplo, *Gibberella zeae*;
- 5 Espécies *Monographella*, tais como, por exemplo, *Monographella nivalis*;
- Doenças causadas por farruscas, tais como, por exemplo,
- Espécies *Sphacelotheca*, tais como, por exemplo, *Sphacelotheca reiliana*;
- 10 Espécies *Tilletia*, tais como, por exemplo, *Tilletia caries*;
- Espécies *Urocystis*, tais como, por exemplo, *Urocystis occulta*;
- Espécies *Ustilago*, tais como, por exemplo, *Ustilago nuda*;
- Podridão de fruto causada por, por exemplo,
- Espécies *Aspergillus*, tais como, por exemplo, *Aspergillus flavus*;
- 15 Espécies *Botrytis*, tais como, por exemplo, *Botrytis cinerea*;
- Espécies *Penicillium*, tais como, por exemplo, *Penicillium expansum* e *Penicillium purpurogenum*;
- Espécies *Sclerotinia*, tais como, por exemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;
- 20 Espécies *Verticillium*, tais como, por exemplo, *Verticillium albo-atrum*;
- Podridões e murchamentos associados a fungos de semente de solo, e doenças de plantas novas, causados por, por exemplo,
- Espécies *Alternaria*, tais como, por exemplo, *Alternaria brassicicola*;
- 25 Espécies *Aphanomyces*, tais como, por exemplo, *Aphanomyces euteiches*;
- Espécies *Ascochyta*, tais como, por exemplo, *Ascochyta lentis*;
- Espécies *Aspergillus*, tais como, por exemplo, *Aspergillus flavus*;
- 30 Espécies *Cladosporium*, tais como, por exemplo, *Cladosporium herbarum*;
- Espécies *Cochliobolus*, tais como, por exemplo, *Cochliobolus*

- sativus*
- (forma conidial: *Drechslera*, *Bipolaris* syn: *Helminthosporium*);
- Espécies *Colletotrichum*, tais como, por exemplo, *Colletotrichum*
- coccodes*;
- 5 Espécies *Fusarium*, tais como, por exemplo, *Fusarium culmo-*
- rum*;
- Espécies *Gibberella*, tais como, por exemplo, *Gibberella zeae*;
- Espécies *Macrophomina*, tais como, por exemplo, *Macrophomi-*
- na phaseolina*;
- 10 Espécies *Monographella*, tais como, por exemplo, *Monographel-*
- la nivalis*;
- Espécies *Penicillium*, tais como, por exemplo, *Penicillium expan-*
- sum*;
- Espécies *Phoma*, tais como, por exemplo, *Phoma lingam*;
- 15 Espécies *Phomopsis*, tais como, por exemplo, *Phomopsis sojae*;
- Espécies *Phytophthora*, tais como, por exemplo, *Phytophthora*
- cactorum*;
- Espécies *Pyrenophora*, tais como, por exemplo, *Pyrenophora*
- graminea*;
- 20 Espécies *Pyricularia*, tais como, por exemplo, *Pyricularia oryzae*;
- Espécies *Pythium*, tais como, por exemplo, *Pythium ultimum*;
- Espécies *Rhizoctonia*, tais como, por exemplo, *Rhizoctonia sola-*
- ni*;
- Espécies *Rhizopus*, tais como, por exemplo, *Rhizopus oryzae*;
- 25 Espécies *Sclerotium*, tais como, por exemplo, *Sclerotium rolfsii*;
- Espécies *Septoria*, tais como, por exemplo, *Septoria nodorum*;
- Espécies *Typhula*, tais como, por exemplo, *Typhula incarnata*;
- Espécies *Verticillium*, tais como, por exemplo, *Verticillium dahl-*
- iae*;
- 30 cancos, doença de galhas e vassoura-de-bruxa causadas por,
- por exemplo,
- Espécies *Nectria*, tais como, por exemplo, *Nectria galligena*;

- Murchamentos causados por, por exemplo,
 Espécies Monilinia, tais como, por exemplo, *Monilinia laxa*;
 deformações de folhas, flores e frutos causadas por, por exemplo,
- 5 Espécies Taphrina, tais como, por exemplo, *Taphrina deformans*;
- Doenças degenerativas de plantas lenhosas causadas por, por exemplo,
- 10 Espécies Esca, tais como, por exemplo, *Phaeomoniella chlamydospora*, *Phaeoacremonium aleophilum* e *Fomitiporia mediterranea*;
- Doenças de flores e sementes causadas por, por exemplo,
 Espécies Botrytis, tais como, por exemplo, *Botrytis cinerea*;
 Doenças de tubérculos de planta causadas por, por exemplo,
 Espécies Rhizoctonia, tais como, por exemplo, *Rhizoctonia solani*;
- 15 Espécies Helminthosporium, tais como, por exemplo, *Helminthosporium solani*;
- Doenças causadas por patógenos bacterianos, tais como, por exemplo,
- 20 Espécies Xanthomonas, tais como, por exemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
- Espécies pseudomonas, tais como, por exemplo, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
- Espécies Erwinia, tais como, por exemplo, *Erwinia amylovora*.
- 25 Preferivelmente, podem ser combatidas as seguintes doenças e feijões de soja:
- Doenças fúngicas de folhas, colmos, vagens e sementes causadas por, por exemplo,
- 30 mancha-de-alternaria (*Alternaria* spec. *atrans tenuissima*), antracnose (*Colletotrichum gloeosporoides dematium* var. *truncatum*), mancha-marrom (*Septoria glycines*), mancha-de-cercospora e murchidão por cercospora (*Cercospora kikuchii*), murchidão por choanephora (*Choanephora* in-

fundibulifera trispora (Syn.)), mancha-de-dactuliophora (*Dactuliophora glycines*), míldio (*Peronospora manshurica*), murchidão por drechslera (*Drechslera glycini*), frog-eye leaf spot (*Cercospora sojae*), mancha-de-leptosphaerulina (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha-de-phylosticta (*Phyllosticta sojaecola*),
 5 murchidão do murchidão da haste e da vagem (*Phomopsis sojae*), oídio (*Microsphaera diffusa*), mancha-de-pyrenochaeta (*Pyrenochaeta glycines*), murchidão foliar, aérea e de tecido (*Rhizoctonia solani*), ferrugem (*Phakopsora pachyrhizi*), podridão (*Sphaceloma glycines*), murchidão da folha por stemphylium (*Stemphylium botryosum*), manchas alvo (*Corynespora cassicola*)
 10 cola)

doenças fúngicas em raízes e base de caule causadas por , por exemplo,

podridão-negra em raiz (*Calonectria crotalariae*), podridão seca (*Macrophomina phaseolina*), mancha-de-fusarium, podridão radicular, e podridão de vagem e colarinho (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*,
 15 *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podridão radicular por mycoleptodiscus (*Mycoleptodiscus terrestris*), neocosmospora (*Neocosmopora vasinfecta*), murchidão da vagem e do caule (*Diaporthe phaseolorum*), cancro do caule (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), podridão por phytophthora
 20 (*Phytophthora megasperma*), podridão-marrom do caule (*Phialophora gregata*), podridão por pythium (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotylum*, *Pythium ultimum*), podridão da raiz, decaimento de caule, e tombamento (*Rhizoctonia solani*), decaimento de caule por (*Sclerotinia sclerotiorum*), murchidão por (*Sclerotinia rolfsii*), podridão da raiz por thielaviopsis (*Thielaviopsis basicola*).
 25

As substâncias ativas, de acordo com a invenção, também apresentam uma ação intensamente fortificante em plantas. Elas são adequadas para mobilizar defesas intrínsecas de plantas contra o ataque por microorganismos indesejados.

30 No presente contexto, substâncias (indutoras de resistência) fortalecedoras de planta devem ser entendidas como aqueles materiais que são capazes de estimular o sistema de defesa de plantas de forma que as

plantas tratadas, em subsequente inoculação de micro-organismos indesejados, apresentem uma extensa resistência a esses micro-organismos.

No presente caso, entende-se por micro-organismos indesejados bactérias, vírus e fungos fitopatogênicos. As substâncias, de acordo com a invenção, podem assim ser utilizadas para proteger plantas contra o ataque dos patógenos nocivos mencionados durante um certo período de tempo, após o tratamento. O período de tempo dentro do qual essa proteção é conferida se estende em geral de 1 a 10 dias, preferivelmente de 1 a 7 dias, após o tratamento das plantas com as substâncias ativas.

O fato de as substâncias ativas serem bem-toleradas por plantas nas concentrações necessárias para combater as doenças de planta torna possível o tratamento de partes áreas de plantas, de material de propagação e semente, assim como do solo.

Neste caso, as substâncias ativas de acordo com a invenção podem ser utilizadas particularmente com êxito no combate a doenças de cereais, tais como, por exemplo, espécies *Puccinia*, e doenças em viticultura e no cultivo de frutos e vegetais, tais como, por exemplo, espécies *Botrytis*, *Venturia* ou *Alternaria*.

As substâncias ativas, de acordo com a invenção, também são adequadas para aumentar o rendimento de culturas. Além disso, elas são de baixa toxicidade e são bem toleradas por plantas.

As substâncias ativas, de acordo com a invenção, também podem ser opcionalmente utilizadas, em concentrações específicas e quantidades de aplicação, como herbicidas, para interferir no crescimento de plantas e para combater pestes animais. Elas podem ser opcionalmente também usadas como produtos intermediários e precursores da síntese de outras substâncias ativas.

Todas as plantas e partes de plantas podem ser tratadas de acordo com a invenção. Entende-se por plantas neste caso todas as plantas e populações de plantas, tais como plantas selvagens desejadas ou indesejadas ou plantas de cultivo (incluindo naturalmente plantas de cultura que surgirem). Plantas de cultivo podem ser plantas que podem ser obtidas por me-

lhoramento genético convencional e métodos de otimização ou por métodos de engenharia biotecnológica ou genética ou combinações desses métodos, incluindo as plantas transgênicas e incluindo cultivares de plantas que podem ou não ser protegidos por certificados de reprodutores de plantas. Entende-se por partes de plantas todas as partes e órgãos das plantas aéreos e subterrâneos, tais como broto, folha, flor e raiz, podendo ser mencionados como exemplos folhas, hastes, caules, troncos, flores, polpas de fruta, frutas e sementes e também raízes, tubérculos e rizomas. Partes de plantas também incluem material cultivado e material vegetativo e generativo, por exemplo, sementeiras, tubérculos, rizomas, entalhos e sementes.

O tratamento das plantas e partes de plantas, de acordo com a invenção, com as combinações de substância ativa é feita diretamente ou permitindo que os compostos ajam em seu meio ambiente, habitat ou área de armazenagem, de acordo com métodos de tratamento usuais, por exemplo, por imersão, pulverização, evaporação, atomização, dispersão, aplicação de camada e, no caso de material de propagação, em particular no caso de sementes, também por meio de revestimento mono ou multicamada.

Micotoxinas

Além disso, é possível, através do tratamento de acordo com a invenção, reduzir o teor de micotoxina em culturas colhidas e os gêneros alimentícios preparados com elas. Neste caso, é feita referência particularmente, mas não exclusivamente, às seguintes micotoxinas: deoxinivalenol (DON), nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, toxina T2 e HT2, fumonisinas, zearalenona, moniliformina, fusarina, diacetoxiscirpenol (DAS), beauvericina, eniatina, fusaroproliferina, fusarenol, ocratoxinas, patulina, alcaloides de ergotina e aflatoxinas, que podem ser causadas, por exemplo, pelos seguintes fungos: *Fusarium spec.*, tais como *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikoroj*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides*, e outros, assim como pelo *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*, *Claviceps purpu-*

rea, *Stachybotrys spec.*, e outros.

Proteção de material

Em proteção de material, as substâncias, de acordo com a invenção, podem ser usadas para a proteção de materiais industriais contra o
5 ataque e destruição por micro-organismos indesejados.

Entende-se por materiais industriais no presente contexto como materiais não vivos que foram preparados para aplicação na indústria. Por exemplo, materiais industriais que devem ser protegidos através de substâncias ativas de acordo com a invenção contra destruição ou alteração
10 microbiana, podem ser adesivos, colas, papéis e papelão, tecidos, couros, lã, pinturas artigos plásticos, lubrificantes frios e outros materiais que podem ser atacados ou destruídos por micro-organismos. No contexto dos materiais, que devem ser protegidos, é feita menção a partes de plantas de produção, por exemplo, circuitos de água frios, que podem ser afetados prejudicialmente pela proliferação de micro-organismos. No contexto da presente
15 invenção, é feita preferivelmente menção, como materiais industriais, de adesivos, colas, papéis e papelão, couros, lã, pinturas, lubrificantes frios e líquidos de transferência de calor, particularmente preferivelmente de lã.

Exemplos que podem ser mencionados de micro-organismos
20 que podem decompor ou modificar materiais industriais são bactérias, fungos, leveduras, algas e organismos de lodo. As substâncias ativas, de acordo com a invenção, são preferivelmente ativas contra fungos, particularmente contra mofo, fungos descolorantes da lã e destruidores de lã (Basidiomycetes), e contra organismos de lodo e algas.

25 A título de exemplo é feita referência a micro-organismos dos seguintes gêneros:

Alternaria, tais como *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, tais como *Aspergillus niger*,
Chaetomium, tais como *Chaetomium globosum*,
30 *Coniophora*, tais como *Coniophora puetana*,
Lentinus, tais como *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, tais como *Penicillium glaucum*,

- Polyporus, tais como *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, tais como *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, tais como *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, tais como *Trichoderma viride*,
5 Escherichia, tais como *Escherichia coli*,
Pseudomonas, tais como *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, tais como *Staphylococcus aureus*.

Formulações

- A presente invenção se refere a uma composição para o combate de micro-organismos indesejados, compreendendo pelo menos uma das tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção.

- As tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção, podem para tal finalidade, dependendo de suas respectivas propriedades físicas e/ou químicas, ser convertidas nas formulações padrão, tais como, soluções,
15 emulsões, suspensões, pós, espumas, pastas, grânulos, aerossóis, encapsulações mito finas em substâncias poliméricas e em materiais de revestimento para semente, assim como formulações de ULV de névoa fria e quente.

- Essas formulações são preparadas de modo conhecido, por exemplo, pela mistura das substâncias ativas com extensores, que são solventes líquidos, gases liquefeitos sob pressão e/ou portadores sólidos, opcionalmente com o uso de agentes ativos na superfície, que são emulsificantes e/ou dispersantes e/ou agentes formadores de espuma. Neste caso do uso de água como extensor, podem ser empregados, por exemplo, solventes orgânicos como cossolventes. Solventes líquidos possíveis são basicamente: hidrocarbonetos aromáticos, tais como xileno, tolueno ou alquilnaftalenos, hidrocarbonetos aromáticos clorados ou hidrocarbonetos alifáticos clorados, tais como clorobenzenos, cloroetilenos ou cloreto de metileno, hidrocarbonetos alifáticos, tais como ciclo-hexano ou parafinas, por exemplo,
25 frações de petróleo, alcoóis, tais como butanol ou glicol, e os éteres e ésteres destes, cetonas, tais como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona ou ciclo-hexanona, solventes fortemente polares, tais como dimetilformamida

e sulfóxido de dimetila, assim como água. Extensores gasosos liquefeitos ou portadores devem ser entendidos como aqueles líquidos que se encontram na forma de gás sob temperatura padrão e sob pressão padrão, por exemplo, propelentes em aerossol, tais como hidrocarbonetos halogenados e butano, propano, nitrogênio e dióxido de carbono. Possíveis portadores sólidos são, por exemplo, minerais naturais triturados, tais como caulim, terras argilosas, talco, gredas, quartzo, atapulgita, montmorilonita ou terra de diatomácea, pós de pedra sintéticos tais como ácido silícico finamente dividido, alumina e silicatos; portadores sólidos adequados para grânulos são: por exemplo pedras naturais trituradas e fracionadas tais como calcita, mármore, pedra-pomes, sepiolita e dolomita, ou ainda grânulos sintéticos de farinha de milho orgânica ou inorgânica, e grânulos de material orgânico tais como serragem, cascas de coco, sabugos de milho e talos de tabaco; emulsificantes adequados e/ou formadores de espuma são: por exemplo emulsificantes não iônicos e aniônicos tais como ésteres de ácido graxo polioxietileno, éteres de ácido graxo polioxietileno, por exemplo alquilaril poliglicol éteres, alquilsulfonatos, alquil sulfatos, arilsulfonatos, ou ainda hidrolisados de proteína; dispersantes adequados são: por exemplo líquidos residuais de lignossulfito e metilcelulose.

Agentes adesivos tais como carboximetilcelulose e polímeros naturais e sintéticos na forma de pós, grânulos ou látices, tais como goma arábica, álcool polivinílico e acetato polivinílico, ou ainda fosfolipídios naturais tais como cefalinas e lecitinas e fosfolipídeos sintéticos podem ser usados nas formulações. Outros possíveis aditivos são óleos minerais e vegetais.

É possível usar corantes tais como pigmentos inorgânicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de titânio, azul da Prússia, e corantes orgânicos tais como corantes alizarina, corantes azo e corantes ftalocianina metálicos, traços de nutrientes tais como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.

As formulações geralmente compreendem entre 0,1 e 95% em peso de composto ativo, preferivelmente entre 0,5 e 90%.

As formulações descritas acima podem ser usadas em um método, de acordo com a invenção, para o combate de micro-organismos indesejados, sendo que as tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção, são aplicadas aos micro-organismos e/ou ao habitat destes.

5 Tratamento de semente

O combate de fungos fitopatogênicos através do tratamento da semente de plantas é conhecido há muito tempo, e é objeto de contínuos aperfeiçoamentos. Porém, uma série de problemas surge no tratamento de semente, que nem sempre podem ser satisfatoriamente solucionados. Assim
10 sendo, é necessário desenvolver métodos para proteger a semente e a planta germinante que tornam supérfluo ou pelo menos reduzem drasticamente a aplicação adicional de composições fitoprotetoras após a semeadura ou após a emergência das plantas. E, além disso, é necessário otimizar a quantidade da substância ativa utilizada, de forma que seja conferida à semente e
15 à planta germinante a proteção melhor possível contra o ataque por fungos fitopatogênicos sem porém que a substância ativa utilizada danifique a planta propriamente dita. Particularmente, métodos para o tratamento de semente também devem incluir as propriedades fungicidas intrínsecas de plantas transgênicas a fim de obter uma proteção ideal da semente e da planta germinante com um mínimo de aplicação de composições fitoprotetoras.
20

A presente invenção, por isso, se refere particularmente a um método para a proteção de semente e plantas germinantes contra o ataque por fungos fitopatogênicos, através do tratamento da semente com uma composição de acordo com a invenção.

25 A invenção também se refere ao uso das composições, de acordo com a invenção, para o tratamento de semente e das plantas germinantes contra os fungos fitopatogênicos.

Além disso, a invenção se refere à semente que foi tratada com a composição de acordo com a invenção a fim de protegê-la contra fungos
30 fitopatogênicos.

Uma das vantagens da presente invenção é que devido às propriedades sistêmicas particulares das composições, de acordo com a inven-

ção, o tratamento da semente com essas composições não apenas protege a semente propriamente dita contra fungos fitopatogênicos, mas também protege as plantas dela resultantes após a emergência contra fungos fitopatogênicos. Desse modo, pode-se dispensar o tratamento imediato da cultura na época da semeadura ou logo depois dele.

Também se deve considerar vantajoso o fato de as misturas de acordo com a invenção poderem particularmente ser usadas com semente transgênica.

As composições, de acordo com a invenção, são adequadas para a proteção de semente de qualquer variedade de planta utilizada em agricultura, na estufa, em florestas ou em horticulturas. A semente em questão, neste caso, é particularmente semente de cereais (tais como trigo, cevada, centeio, milho miúdo e aveia), milho, algodão, feijão de soja, arroz, batatas, girassóis, feijão, café, beterraba (por exemplo beterraba sacarina e beterraba forrageira), amendoim, bagaço de semente oleaginosa, canola e vegetais (tais como tomates, pepinos, cebolas e alface), grama e plantas ornamentais. O tratamento de semente e cereais (tais como trigo, cevada, arroz e aveias), batatas, feijão de soja e arroz é de particular importância.

No contexto da presente invenção, a composição, de acordo com a invenção, é aplicada à semente seja isoladamente ou em uma formulação adequada. Preferivelmente, a semente é tratada em um estado que é suficientemente estável para evitar danos durante o tratamento. Em geral, a semente pode ser tratada em qualquer momento entre a colheita e semeadura. A semente usualmente usada foi separada da planta e liberada de sabugos, cascas, talos, peles, fiapos e polpas dos frutos. Assim, por exemplo, é possível usar semente que foi cultivada, limpa e seca para o teor de umidade abaixo de 15% em peso. Alternativamente, também é possível usar semente que, após secagem, foi tratada, por exemplo, com água e depois seca novamente.

No tratamento da semente, é preciso observar atentamente em geral que a quantidade da composição, de acordo com a invenção, aplicada à semente e/ou a quantidade de outros aditivos e/são escolhidos de tal for-

ma que a germinação da semente não seja desvantajosamente afetada, ou que a planta resultante não seja danificada. No caso dos compostos ativos, o que importa é que eles apresentem efeitos fitotóxicos em certas taxas de aplicação.

5 As composições, de acordo com a invenção, podem ser diretamente aplicadas, isto é, sem compreender outros componentes e sem terem sido diluídas. Em geral, é preferível aplicar as composições à semente na forma de uma formulação adequada. Formulações adequadas e métodos para o tratamento de semente são conhecidos pelo versado na técnica e são
10 descritos, por exemplo, nos seguintes documentos: US 4.272.417 A, US 4.245.432 A, US 4.808.430 A, US 5.876.739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

 As combinações de substância ativa que podem ser utilizadas, de acordo com a invenção, podem ser convertidas nas formulações de tra-
15 tamento de semente convencionais, tais como soluções, emulsões, suspensões, pós, espumas, lamas ou outros materiais de revestimento para semente, assim como formulações de ULV.

 Essas formulações são preparadas de forma convencional através da mistura das substâncias ativas ou combinações de substâncias ativas
20 com aditivos convencionais, tais como, por exemplo, extensores convencionais assim como solventes ou diluentes, corantes, agentes umectantes, dispersantes, emulsificantes, agentes antiespumantes, conservantes, espessantes secundários, adesivos, giberelinas assim como água.

 Corantes adequados que podem estar presentes nas formula-
25 ções de tratamento de semente que podem ser utilizadas de acordo com a invenção, compreendem todos os corantes convencionais para tal finalidade. Neste caso, podem ser empregados tanto pigmentos, que são levemente solúveis em água, e tintas, que são solúveis em água. A título de exemplo, é feita referência aos corantes conhecidos sob as descrições Rhodamine B,
30 C.I. Pigment Red 112 e C.I. Solvent Red 1.

 Possíveis agentes umectantes que podem estar presentes nas formulações de tratamento de semente que podem ser utilizadas de acordo

com a invenção compreendem todas as substâncias que promovem a umectação e são convencionais na formulação de substâncias ativas agroquímicas. São preferivelmente empregados alquilnaftalenossulfonatos, tais como di-isopropil- ou di-isobutilnaftalenossulfonatos.

5 Dispersantes adequados e/ou emulsificantes que podem estar presentes nas formulações de tratamento de semente que podem ser empregadas de acordo com a invenção, compreendem todos os dispersantes não iônicos, aniônicos e catiônicos convencionais na formulação de substâncias ativas agroquímicas. São preferivelmente utilizados dispersantes não
10 iônicos, ou aniônicos ou misturas de dispersantes não iônicos ou aniônicos. É feita referência particularmente, como dispersantes não iônicos adequados, a polímeros em bloco de óxido de etileno /óxido de propileno, alquilfenol poliglicol éteres assim como triestirilfenol poliglicol éteres, e os derivados fosfatados e sulfatados destes. Dispersantes aniônicos adequados são parti-
15 cularmente lignossulfonatos, sais de ácido poliacrílico e condensados de arilsulfonato/formaldeído.

 Agentes antiespumantes que podem estar presentes nas formulações de tratamento de semente que podem ser utilizadas de acordo com a invenção, compreendem todas as substâncias inibidoras de espuma con-
20 vencionais na formulação de substâncias ativas agroquímicas. São preferivelmente utilizados agentes antiespumantes e estearato de magnésio.

 Como conservantes podem estar presentes nas formulações de tratamento de semente utilizadas de acordo com a invenção, todas as substâncias que podem ser utilizadas em composições agroquímicas para tal
25 finalidade. Pode-se mencionar a título de exemplo diclorofeno e benzil álcool hemiformal.

 Como agentes espessantes secundários podem estar presentes nas formulações de tratamento de semente utilizadas de acordo com a invenção, todas as substâncias que podem ser usadas em composições agro-
30 químicas para tais propósitos. São preferivelmente adequados derivados de celulose, derivados de ácido acrílico, xantana, argilas modificadas e sílica altamente dispersada.

Como possíveis adesivos podem estar presentes nas formulações de tratamento de semente utilizadas de acordo com a invenção todos os ligantes convencionais que podem ser usados nos tratamentos de semente. Pode-se mencionar preferivelmente polivinilpirrolidona, polivinil acetato, polivinil álcool e tilose.

Possíveis giberelinas que podem estar presentes nas formulações de tratamento de semente que podem ser utilizadas de acordo com a invenção, compreendem preferivelmente giberelinas A1, A3 (= ácido giberélico), A4 e A7; é preferivelmente utilizado ácido giberélico. Giberelinas são conhecidas (cf. R. Wegler, "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel" [Chemistry of Plant Protection and Pest Control Agents], Vol. 2, Springer Verlag, 1970, pp. 401-412).

As formulações de tratamento de sementes que podem ser usadas de acordo com a invenção podem ser usadas, seja imediatamente ou após prévia diluição com água, para o tratamento de semente das mais variadas espécies. Desse modo, os concentrados ou as composições que podem ser obtidas a partir destes mediante diluição com água podem ser usados para o tratamento da semente de cereais, tais como trigo, cevada, centeio, cevadas e triticale, assim como a semente de milho, arroz, colza, ervilhas, feijões, algodão, girassóis e beterraba, ou também de semente de vegetal das mais variadas espécies. As formulações de tratamento de semente que podem ser usadas de acordo com a invenção ou as composições diluídas destas também podem ser usadas para o tratamento de semente de plantas transgênicas. Neste caso, os efeitos sinérgicos adicionais também podem ocorrer em interação com as substâncias formadas por expressão.

Todos os dispositivos de mistura que podem ser convencionalmente utilizados para o tratamento são adequados para o tratamento de semente com as formulações de tratamento de semente que podem ser usadas de acordo com a invenção ou as composições preparadas destas mediante adição de água. Especificamente, o procedimento de tratamento é tal que a semente é introduzida em um misturador, a quantidade de formulação de tratamento de semente desejada é adicionada, seja como tal ou após

prévia diluição com água, e misturada até a formulação ser uniformemente distribuída sobre a semente. Se necessário, é feita em seguida uma operação de secagem.

5 A taxa de aplicação das formulações de tratamento de semente que podem ser usadas de acordo com a invenção pode ser variada dentro de uma margem relativamente ampla. Isso depende do respectivo conteúdo das substâncias ativas nas formulações e na semente. As taxas de aplicação de combinação de substância ativa se situam em geral entre 0,01 e 15 g por quilograma de semente.

10 Mistura com fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematicidas ou inseticidas conhecidos

As amidinas, de acordo com a invenção, podem ser usadas como tais ou em suas formulações, também em uma mistura com fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematicidas ou inseticidas conhecidos, para assim,
15 por exemplo, ampliar o espectro de atividade ou para impedir o desenvolvimento de resistência.

Uma mistura com outras substâncias ativas conhecidas, tais como, herbicidas, ou com fertilizantes e reguladores do crescimento, agentes protetores ou semioquímicos também é possível.

20 Além disso, os compostos da fórmula (I), de acordo com a invenção, também apresentam atividades antimicóticas muito boas. Eles apresentam um espectro muito amplo de atividade antimicótica, particularmente contra dermatófitos e fungos semelhantes a leveduras, mofo e fungos difísicos (por exemplo, contra espécie *Candida*, tais como *Candida albicans*,
25 *Candida glabrata*), assim como *Epidermophyton floccosum*, espécies *Aspergillus*, tais como *Aspergillus niger* e *Aspergillus fumigatus*, espécies *Trichophyton*, tais como *Trichophyton mentagrophytes*, espécies *Microsporon*, tais como *Microsporon canis* e *audouinii*. A enumeração desses fungos não representa de maneira nenhuma uma limitação quanto ao espectro micótico
30 que pode ser incluído, mas possui apenas um caráter ilustrativo.

As tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção, podem ser usadas tanto em aplicações medicinais como em aplicações não medi-

nais.

As combinações de composto ativo podem ser empregadas como tais, na forma de suas formulações, nas formas de aplicação preparadas a partir destas, tais como soluções prontas para uso, suspensões, pós atomizáveis, pastas, pós solúveis, agentes polvilhantes e grânulos. Eles são aplicados de maneira usual, por exemplo, por rega, atomização, pulverização, espalhamento, espumação, aplicação de demão ou similar. Além disso, é possível aplicar os compostos ativos pelo método de volume ultrabaixo, ou para injetar a preparação de composto ativo ou o próprio composto ativo no solo. A semente das plantas também pode ser tratada.

Quando as tiadiazoliloxifenilamidinas, de acordo com a invenção, são usadas como fungicidas, as taxas de aplicação podem ser variadas dentro de uma faixa relativamente ampla dependendo do tipo de aplicação. No tratamento de partes da planta, as taxas de aplicação do composto ativo, em geral situam-se entre 0,1 e 10 000 g/ha, preferivelmente entre 10 e 1000 g/ha. Para o tratamento de semente, as taxas de aplicação de composto ativo em geral situam-se entre 0,001 e 50 g por quilograma de semente, preferivelmente entre 0,01 e 10 g por quilograma de semente. Para o tratamento do solo, as taxas de aplicação de composto ativo em geral situam-se entre 0,1 e 1000 g/h, preferivelmente entre 1 e 5000 g/h.

Como já citado acima, todas as plantas e as partes destas podem ser tratadas de acordo com a invenção. Em uma forma de concretização preferida, espécies de planta e variedades de planta que ocorrem no deserto ou são obtidas por métodos de melhoramento genético biológicos convencionais, tais como fusão de protoplasto ou de cruzamento, e partes do mesmo. Em uma outra concretização preferida. São tratadas plantas transgênicas e cultivares de plantas obtidas por métodos de engenharia genética, opcionalmente em combinação com métodos convencionais (Organismo Modificado Geneticamente), e partes das mesmas. Os termos "partes" e partes de plantas" foram acima esclarecidos.

GMOs

O método de tratamento, de acordo com a invenção, pode ser

usado no tratamento de organismos geneticamente modificados (GMOs), por exemplo plantas ou sementes. Plantas geneticamente modificadas (ou plantas transgênicas) são plantas nas quais um gene heterólogo foi integrado estavelmente no genoma. A expressão "gene heterólogo" significa essencialmente um gene que é preparado ou montado fora da planta e quando introduzido no genoma nuclear, cloroplástico ou mitocondrial confere à planta transformada novas propriedades agronômicas ou propriedades agronômicas melhoradas ou outras propriedades pela expressão de uma proteína ou polipeptídeo de interesse ou pela infrarregulação ou silenciamento de outro(s) gene(s) que estão presentes na planta (pelo uso, por exemplo, da tecnologia antissenso, tecnologia de cossupressão ou interferência de RNA – tecnologia RNAi). Um gene heterólogo que se encontra no genoma também é chamado de transgene. Um transgene, definido por sua localização específica no genoma da planta, é chamado de uma transformação ou evento transgênico.

Dependendo das espécies de planta ou cultivares de planta, sua localização e condições de crescimento (solos, clima, períodos de vegetação, dieta), o tratamento, de acordo com a invenção pode também resultar em efeitos superaditivos ("sinérgicos"). Assim são possíveis, por exemplo, taxas de aplicação reduzidas e/ou aumento na atividade de substâncias e composições que podem ser usadas, de acordo com a invenção, melhor crescimento da planta, tolerância aumentada a temperaturas elevadas e baixas, aumento de tolerância à estiagem ou teor de água ou de sal no solo, desempenho maior de florescência, colheita mais fácil, maturação acelerada, aumento dos produtos de colheita, melhor qualidade e/ou um valor nutricional mais elevado dos produtos de colheita, melhor estabilidade de estocagem e/ou processabilidade dos produtos colhidos, que ultrapassam os efeitos que atualmente eram de se esperar.

A certas taxas de aplicação, as combinações de substâncias ativas de acordo com a invenção também podem apresentar um efeito de fortalecimento em plantas. Correspondentemente, elas são adequadas para mobilizar o sistema de defesa da planta contra o ataque de fungos fitopato-

gênicos indesejados e/ou micro-organismos e/ou vírus. Desse modo, se necessário, pode ser uma das razões para a atividade intensificada das combinações de acordo com a invenção, por exemplo contra fungos. Substâncias (indutoras de resistência-) de fortalecimento de plantas devem ser entendidas, no presente contexto, como aquelas substâncias ou combinações de substâncias que são capazes de estimular o sistema de defesa de plantas de tal modo que, quando em seguida inoculadas com fungos fitopatogênicos indesejados e/ou micro-organismos e/ou vírus, as plantas tratadas apresentam um grau de resistência significativo em relação a esses fungos fitopatogênicos indesejados e/ou micro-organismos e/ou vírus. No presente caso, fungos fitopatogênicos indesejados, e/ou micro-organismos e/ou vírus devem ser entendidos como fungos fitopatogênicos, bactérias e vírus. Desse modo, a substância de acordo com a invenção pode ser empregada para proteger plantas contra o ataque por patógenos acima mencionados dentro de um determinado período de tempo após o tratamento. O período de tempo dentro do qual a proteção é eficaz, se estende em geral de 1 a 10 dias, preferivelmente de 1 a 7 dias, após o tratamento das plantas com as substâncias ativas.

Plantas e cultivares de planta que são preferivelmente tratados de acordo com a invenção incluem todas as plantas que apresentam material genético que confere características vantajosas específicas, úteis a estas plantas (sejam obtidas por melhoramento genético e/ou meios biotecnológicos).

Plantas e cultivares de planta que também são preferivelmente tratados de acordo com a invenção são resistentes contra um ou mais estresses bióticos, ou seja, as ditas plantas mostram uma defesa melhor contra pestes animais e microbianas, tais como contra nematódeos, insetos, ácaros, fungos fitopatogênicos, bactérias, vírus e/ou viroides.

Plantas e cultivares de planta que também podem ser tratados de acordo com a invenção são aquelas plantas que são resistentes a um ou mais estresses abióticos. Condições de estresse abiótico podem incluir, por exemplo, seca, exposição a temperaturas baixas, exposição ao calor, es-

tresse osmótico, inundação, salinidade do solo aumentada, exposição mineral aumentada, exposição ao ozônio, exposição à iluminação, disponibilidade limitada de nutrientes de nitrogênio, disponibilidade limitada de nutrientes de fósforo, evitar sombra.

5 Plantas e cultivares de planta que também podem ser tratados de acordo com a invenção são aquelas plantas caracterizadas por características de rendimento otimizado. Rendimento aumentado nas ditas plantas pode ser o resultado de, por exemplo, fisiologia, crescimento e desenvolvimento de planta melhorados, tais como eficiência no uso de água, eficiência em retenção de água, uso de nitrogênio melhorado, assimilação de carbono intensificada, fotossíntese melhorada, eficiência em germinação aumentada e maturação acelerada. Além disso, o rendimento pode ser afetado pela arquitetura da planta melhorada (sob condições de estresse e não estresse), incluindo florescimento prematuro, controle de florescimento para produção de semente híbrida, vigor de semeadura, tamanho da planta, número internodal e distância internodal, crescimento de raiz, tamanho da semente, tamanho do fruto, tamanho da vagem, número de vagem ou espiga, número de sementes por vagem ou espiga, massa de semente, carga de semente aumentada, redução de queda de de semente, diminuição da deterioração de vagens e estabilidade. Outras características de rendimento incluem composição da semente, tais como teor de carboidrato, conteúdo de proteína, teor e composição de óleo, valor nutricional, redução em compostos antinutricionais, processabilidade melhorada e melhor estabilidade à armazenagem.

25 Plantas que podem ser tratadas de acordo com a invenção são plantas híbridas que já expressam as características de heterose ou vigor híbrido que resulta em geral em rendimento mais elevado, maior vigor, saúde e resistência em relação a fatores de estresse biótico e abiótico. Tais plantas são tipicamente produzidas por cruzamento em linhagem-mãe macho-estéril inata (linhagem mãe fêmea) com outra linhagem mãe macho-estéril inata (linhagem mãe macho). Semente híbrida é tipicamente colhida das plantas macho-estéril e vendidas a agricultores. Plantas macho-estéril

algumas vezes (por exemplo, em milho) podem ser produzidas por despen-
doamento (ou seja, a remoção mecânica dos órgãos reprodutivos masculi-
nos ou flores macho), porém, mais tipicamente, macho-esterilidade é o resul-
tado de determinantes genéticos no genoma da planta. Neste caso, e espe-
5 cialmente quando a semente é o produto desejado que deve ser colhido das
plantas híbridas, é tipicamente útil assegurar que macho-fertilidade em plan-
tas híbridas que contêm os determinantes genéticos responsáveis por ma-
cho-esterilidade é totalmente restaurada. Pode-se assegurar que os genito-
res masculinos apresentam genes restauradores de fertilidade apropriados
10 que são capazes de restaurar a macho-fertilidade em plantas híbridas que
contêm os determinantes genéticos responsáveis por macho esterilidade.
Determinantes genéticos para macho-esterilidade podem estar localizados
no citoplasma. Exemplos de macho-esterilidade citoplásmica (CMS) foram,
por exemplo, descritos em espécies Brassica (WO 1992/005251, WO
15 1995/009910, WO 1998/27806, WO 2005/002324, WO 2006/021972 e US 6
229 072). Porém, determinantes genéticos para macho-esterilidade podem
também estar localizados no genoma nuclear. Plantas macho-estéreis tam-
bém podem ser obtidas por métodos de biotecnologia, tais como engenharia
genética. Um meio particularmente útil de obtenção de plantas macho-
20 estéreis é descrito na publicação WO 89/10396 na qual, por exemplo, uma
ribonuclease, tal como barnase, é seletivamente expressa nas células do
tapete nos estames. A fertilidade pode ser restaurada pela expressão nas
células de tapete de um inibidor de ribonuclease, tais como barstar (por e-
xemplo WO 1991/002069).

25 Plantas ou cultivares de planta (obtidos por métodos biotecnoló-
gicos de planta tais como engenharia genética) que podem ser tratados de
acordo com a invenção, são plantas herbicida-tolerantes, ou seja, plantas
feitas tolerantes em relação a um ou mais determinados herbicidas. Tais
plantas podem ser obtidas seja por transformação genética, ou por seleção
30 de plantas contendo uma mutação que proporciona tal tolerância a herbicida.

Plantas tolerantes a herbicidas são, por exemplo, plantas glifosa-
to-tolerantes, ou seja, plantas feitas tolerantes em relação a glifosato herbi-

cida ou a seus sais. Por exemplo, plantas glifosato-tolerantes podem ser obtidas pela transformação da planta com um gene que codifica a sintase da enzima 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato (EPSPS). Exemplos de tais genes EPSPS são o gene AroA (mutante CT7) da bactéria *Salmonella typhimurium* (Comai et al., Science (1983), 221, 370-371), o gene CP4 da bactéria *Agrobacterium sp.* (Barry et al., Curr. Topics Plant Physiol. (1992), 7, 139-145), os genes que codificam a EPSPS de petunia (Shah et al., Science (1986), 233, 478-481), um EPSPS de tomate (Gasser et al., J. Biol. Chem. (1988), 263, 4280-4289) ou um EPSPS de eleusina (WO 2001/66704). Também pode ser um mutante de EPSPS conforme descrito, por exemplo, na publicação EP-A 0837944, WO 2000/066746, WO 2000/066747 ou WO 2002/026995. Plantas glifosato-tolerantes também são obtidas pela expressão de um gene que codifica uma enzima glifosato oxidorreductase conforme descrito na publicação US 5 776 760 e US 5 463 175. Plantas glifosato-tolerantes também podem ser obtidas pela expressão de um gene que codifica uma enzima glifosato acetil transferase conforme descrito em, por exemplo, WO 2002/036782, WO 2003/092360, WO 2005/012515 e WO 2007/024782. Plantas glifosato-tolerantes também podem ser obtidas contendo mutações que ocorrem naturalmente dos genes acima referidos, conforme descrito, por exemplo, na publicação WO 2001/024615 ou WO 2003/013226.

Outras plantas herbicida-resistentes são, por exemplo, plantas que são feitas tolerantes em relação a herbicidas que inibem a enzima glutamina sintase, tais como bialafos, fosfinotricina ou glufosinato. Tais plantas podem ser obtidas pela expressão de uma enzima que desintoxica o herbicida ou um mutante da enzima glutamina sintase que é resistente à inibição. Uma enzima de ação desintoxicante eficaz desse tipo é uma enzima que codifica uma fosfinotricina acetiltransferase (tal como a proteína bar ou pat da espécie *Streptomyces*). Plantas que expressam uma fosfinotricina acetiltransferase exógena são, por exemplo, descritas nos documentos US 5 561 236; US 5 648 477; US 5 646 024; US 5 273 894; US 5 637 489; US 5 276 268; US 5 739 082; US 5 908 810 e US 7 112 665.

Outras plantas tolerantes a herbicida também são plantas que

são feitas tolerantes em relação a herbicidas que inibem a enzima hidroxifenilpiruvatodioxigenase (HPPD). Hidroxifenilpiruvatodioxigenases são enzimas que catalisam a reação na qual para-hidroxifenilpiruvato (HPP) é transformado em homogentisato. Plantas tolerantes a inibidores de HPPD podem

5 ser transformadas com um gene que codifica uma enzima HPPD resistente que ocorre naturalmente ou um gene que codifica um mutante da enzima HPPD conforme descrito na publicação WO 1996/038567, WO 1999/024585 e WO 1999/024586. Tolerância a inibidores de HPPD também pode ser obtida pela transformação de plantas com genes que codificam determinadas

10 enzimas que capacitam a formação de homogentisato apesar da inibição da enzima HPPD nativa através do inibidor de HPPD. Tais plantas e genes são descritos nos documentos WO 1999/034008 e WO 2002/36787. Tolerância de plantas a inibidores de HPPD também podem ser melhorados pela transformação de plantas com um gene que codifica uma enzima prefenato desidrogenase além de um gene que codifica uma enzima tolerante a HPPD,

15 conforme descrito na publicação WO 2004/024928.

Outras plantas resistentes a herbicida são plantas que são feitas tolerantes em relação a inibidores de acetolactato sintase (ALS). Inibidores de ALS conhecidos incluem, por exemplo, sulfonilureia, imidazolinona, triazolopirimidinas, pirimidiniloxi(tio)benzoatos e/ou herbicidas sulfonilaminocarbonilimidazolinona. Mutações diferentes na enzima ALS (também conhecida como acetohidroxiácido sintase, AHAS) são conhecidas para conferir tolerância a diferentes herbicidas e grupos de herbicidas, conforme descrito, por exemplo, em Tranel and Wright, *Weed Science* (2002), 50, 700-712, também

20 em US 5 605 011, US 5 378 824, US 5 141 870 e US 5 013 659. A produção de plantas tolerantes à sulfonilureia e plantas tolerantes à imidazolinona é descrita no documento US 5 605 011; US 5 013 659; US 5 141 870; US 5 767 361; US 5 731 180; US 5 304 732; US 4 761 373; US 5 331 107; US 5 928 937; e US 5 378 824; e na publicação internacional WO 1996/033270.

25

30 Outras plantas tolerantes à imidazolinona também são descritas, por exemplo, na publicação WO 2004/040012, WO 2004/106529, WO 2005/020673, WO 2005/093093, WO 2006/007373, WO 2006/015376, WO 2006/024351 e

WO 2006/060634. Outras plantas tolerantes à sulfonilureia e imidazolinona também são descritas, por exemplo, na publicação WO 2007/024782.

Outras plantas tolerantes à imidazolinona e/ou sulfonilureia podem ser obtidas pela mutagênese induzida, seleção em culturas celulares na
 5 presença de herbicida ou indução de mutação conforme descrito para feijões de soja no documento US 5 084 082, para arroz no documento WO 1997/41218, para beterraba sacarina no documento US 5 773 702 e WO 1999/057965, para alface no documento US 5 198 599, ou para girassol no documento WO 2001/065922.

10 Plantas ou cultivares de planta (obtidos por métodos biotecnológicos tais como engenharia genética) que podem também ser tratados de acordo com a invenção são plantas resistentes a inseto, ou seja, plantas feitas resistentes ao ataque por certos insetos-alvo. Tais plantas podem ser obtidas pela transformação genética ou pela seleção de plantas que contêm
 15 uma mutação que confere tal resistência a insetos.

Uma "planta transgênica resistente a inseto", conforme aqui utilizada, inclui qualquer planta contendo pelo menos um transgene que compreende uma sequência codificadora que codifica:

1) uma proteína cristal inseticida de *Bacillus thuringiensis* ou
 20 uma porção inseticida desta, tais como, as proteínas cristais inseticidas relacionadas por Crickmore et al., Microbiology and Molecular Biology Reviews (1998), 62, 807-813, atualizada por Crickmore et al. (2005) em *Bacillus thuringiensis* nomenclatura de toxina, online em: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/), ou porções inseti-
 25 cidas destas, por exemplo proteínas da proteína Cry classes Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae ou Cry3Bb ou porções inseticidas destas ou

2) uma proteína cristal *Bacillus thuringiensis* ou uma porção desta que é inseticida na presença de uma segunda proteína cristal de *Bacillus thuringiensis* ou uma porção desta, tal como a toxina binária feita das proteí-
 30 nas cristais Cy34 e Cy35 (Moellenbeck et al., Nat. Biotechnol. (2001), 19, 668-72; Schnepf et al., Applied Environm. Microb. (2006), 71, 1765-1774); ou

3) uma proteína inseticida híbrida compreendendo partes de du-

as proteínas cristais inseticidas diferentes de *Bacillus thuringiensis*, tais como um híbrido das proteínas de 1) acima ou um híbrido das proteínas de 2) acima, por exemplo a proteína Cry1A.105 produzida pelo milho MON98034 (WO 2007/027777); ou

5 4) uma proteína de qualquer uma da 1) a 3) acima em que alguns, particularmente de 1 a 10, aminoácidos foram substituídos por outro aminoácido para obter uma atividade inseticida maior em relação a espécies de inseto alvo, e/ou para ampliar a faixa de espécies de inseto alvo afetadas, e/ou por causa alterações introduzidas na codificação do DNA durante a clo-
10 nagem ou transformação, tais como a proteína Cry3Bb1 em eventos do milho MON863 ou MON88017, ou a proteína Cry3A em evento de milho MIR 604;

 5) uma proteína inseticida secretada de *Bacillus thuringiensis* ou *Bacillus cereus*, ou uma porção inseticida desta, tais como as
15 proteínas inseticidas vegetativas (VIP) relacionadas em http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html, por exemplo, proteínas da classe VIP3Aa; ou

 6) uma proteína secretada de *Bacillus thuringiensis* ou *Bacillus cereus* que é inseticida na presença de uma segunda proteína secretada de
20 *Bacillus thuringiensis* ou *B. cereus*, tais como a toxina binária feita das proteínas VIP1A e VIP2A (WO 1994/21795);

 7) uma proteína inseticida híbrida, compreendendo partes de diferentes proteínas secretadas de *Bacillus thuringiensis* ou *Bacillus cereus*, tais como um híbrido das proteínas em 1) acima ou um híbrido das proteínas
25 em 2) acima; ou

 8) uma proteína de qualquer uma de 1) a 3) acima sendo que alguns, particularmente de 1 a 10, aminoácidos são substituídos por outro aminoácido para obter uma atividade inseticida maior em relação a espécies de inseto alvo afetadas, e/ou por causa de alterações introduzidas na codifi-
30 cação de DNA durante a clonagem ou transformação (enquanto a codificação de uma proteína inseticida permanece), tais como a proteína VIP3Aa em evento de algodão COT 102.

Naturalmente, uma planta transgênica resistente a inseto, conforme aqui utilizada, também inclui qualquer planta compreendendo uma combinação de genes que codificam as proteínas de qualquer uma das classes acima de 1 a 8. Em uma forma de concretização, uma planta resistente a inseto contém mais do que um transgene que codifica uma proteína de qualquer uma das classes acima de 1 a 8, para ampliar a faixa de espécies de inseto alvo afetadas ou para retardar o desenvolvimento de resistência a inseto em relação a plantas pela utilização de diferentes proteínas inseticidas à mesma espécie de inseto alvo, porém que apresentam um modo diferente de ação, tais como ligação a diferentes sítios de ligação de receptor no inseto.

Plantas ou cultivares de planta (obtidos por métodos biotecnológicos tais como engenharia genética) que podem ser tratados de acordo com a invenção são tolerantes ao estresse abiótico. Tais plantas podem ser obtidas pela transformação genética, ou pela seleção de plantas contendo uma mutação que confere tal resistência a inseto. Plantas tolerantes ao estresse particularmente úteis incluem:

a. plantas que contêm um transgene capaz de reduzir a expressão e/ou a atividade do gene poli(ADP-ribose)polimerase (PARP) nas células de planta ou plantas conforme descrito no documento WO 2000/004173 ou EP 04077984.5 ou EP 06009836.5;

b. plantas que contêm um transgene que melhora a tolerância ao estresse capaz de reduzir a expressão e/ou atividade dos genes PARG codificadores das plantas ou células de planta, conforme descrito por exemplo no documento WO 2004/090140;

c. plantas que contêm um transgene que melhora a tolerância ao estresse, os quais codificam uma enzima funcional em plantas da via de biossíntese de salvamento de nicotinamida adenina dinucleotídeo, incluindo nicotinamidase, nicotinato fosforribosiltransferase, mononucleotídeo adeniltransferase de ácido nicotínico, nicotinamida adenina dinucleotídeo sintetase ou nicotinamida fosforribosiltransferase, conforme descrito, por exemplo, no documento EP 04077624.7 ou WO 2006/133827 ou PCT/EP07/002433.

Plantas ou cultivares de planta (obtidos por métodos biotecnológicos de plantas tais como engenharia genética) que podem ser também tratados de acordo com a invenção mostram qualidade, estabilidade à armazenagem e/ou quantidade alterada do produto colhido e/ou propriedades alteradas de ingredientes específicos do produto colhido tais como:

- 1) plantas transgênicas que sintetizam um amido modificado, que é alterado quanto às suas características físico-químicas, particularmente o conteúdo de amilase ou a razão amilase /amilopectina, o grau de ramificação, o comprimento médio de cadeia, a distribuição de cadeia lateral, o comportamento de viscosidade, a resistência à gelificação, o tamanho do grão de amido e/ou a morfologia do grão de amido, em comparação ao amido sintetizado em células ou plantas do tipo selvagem, de forma que esse amido modificado seja mais adequado para aplicações especiais. As plantas transgênicas referidas que sintetizam um amido modificado são descritas, por exemplo, no documento EP 0 571 427, WO 1995/004826, EP 0 719 338, WO 1996/15248, WO 1996/19581, WO 1996/27674, WO 1997/11188, WO 1997/26362, WO 1997/32985, WO 1997/42328, WO 1997/44472, WO 1997/45545, WO 1998/27212, WO 1998/40503, WO 99/58688, WO 1999/58690, WO 1999/58654, WO 2000/008184, WO 2000/008185, WO 2000/28052, WO 2000/77229, WO 2001/12782, WO 2001/12826, WO 2002/101059, WO 2003/071860, WO 2004/056999, WO 2005/030942, WO 2005/030941, WO 2005/095632, WO 2005/095617, WO 2005/095619, WO 2005/095618, WO 2005/123927, WO 2006/018319, WO 2006/103107, WO 2006/108702, WO 2007/009823, WO 2000/22140, WO 2006/063862, WO 2006/072603, WO 2002/034923, EP 06090134.5, EP 06090228.5, EP 06090227.7, EP 07090007.1, EP 07090009.7, WO 2001/14569, WO 2002/79410, WO 2003/33540, WO 2004/078983, WO 2001/19975, WO 1995/26407, WO 1996/34968, WO 1998/20145, WO 1999/12950, WO 1999/66050, WO 1999/53072, US 6 734 341, WO 2000/11192, WO 1998/22604, WO 1998/32326, WO 2001/98509, WO 2001/98509, WO 2005/002359, US 5 824 790, US 6 013 861, WO 1994/004693, WO 1994/009144, WO 1994/11520, WO 1995/35026 ou WO 1997/20936.

2) plantas transgênicas que sintetizam polímeros de carboidrato não amido com propriedades alteradas em comparação com plantas do tipo selvagem sem modificação genética. Exemplos são plantas que produzem polifrutose, especialmente da inulina e tipo levan, conforme descrito no documento EP 0 663 956, WO 1996/001904, WO 1996/021023, WO 1998/039460 e WO 1999/024593, plantas que produzem alfa-1,4-glucanos conforme descrito no documento WO 1995/031553, US 2002/031826, US 6 284 479, US 5 712 107, WO 1997/047806, WO 1997/047807, WO 1997/047808 e WO 2000/14249, plantas que produzem alfa-1,6 ramificado alfa-1,4-glucanos, conforme descrito no documento WO 2000/73422, e plantas que produzem alternan, conforme descrito no documento WO 2000/047727, EP 06077301.7, US 5 908 975 e EP 0 728 213.

3) plantas transgênicas que produzem hialuronano, conforme por exemplo descrito no documento WO 2006/032538, WO 2007/039314, WO 2007/039315, WO 2007/039316, JP 2006/304779 e WO 2005/012529.

Plantas ou cultivares de planta (obtidos por métodos biotecnológicos de plantas, tais como engenharia genética) que podem ser também tratados de acordo com a invenção são plantas, tais como plantas de algodão, com características de fibra alteradas. Tais plantas podem ser obtidas por transformação genética, ou por seleção de plantas contendo uma mutação que confere tais características de fibra alteradas e incluem:

a) plantas, tais como plantas de algodão, contendo uma forma alterada de genes de celulose sintase conforme descrito no documento WO 1998/000549,

b) plantas, tais como plantas de algodão, contendo uma forma alterada de ácidos nucleicos homólogos rsw2 ou rsw3 conforme descrito no documento WO 2004/053219;

c) plantas, tais como plantas de algodão, com expressão aumentada de sacarose fosfato sintase conforme descrito no documento WO 2001/017333;

d) plantas, tais como plantas de algodão, com expressão aumentada de sacarose sintase conforme descrito no documento WO

02/45485;

e) plantas, tais como plantas de algodão, sendo que o momento da passagem dos plasmodesmos na base da célula de fibra é alterado, por exemplo através da infrarregulação de β -1,3-glucanase fibra-seletiva conforme descrito no documento WO 2005/017157;

f) plantas, tais como plantas de algodão, contendo fibras com reatividade alterada, por exemplo através da expressão do gene da N-acetilglucosamina transferase incluindo genes nodC e quitina sintase conforme descrito no documento WO 2006/136351.

Plantas ou cultivares de planta (obtidos por métodos biotecnológicos de planta, tais como engenharia genética) que também podem ser tratados de acordo com a invenção são plantas, tais como colza ou plantas Brassica associadas, com características da composição de óleo alteradas. Tais plantas podem ser obtidas por transformação genética ou por seleção de plantas contendo uma mutação que confere tais características de óleo alteradas e incluem:

a) plantas, tais como plantas de colza, que produzem óleo com alto teor de ácido oleico conforme descrito, por exemplo, no documento US 5 969 169, US 5 840 946, US 6 323 392 ou US 6 063 947;

b) plantas tais como plantas de colza de semente oleaginosa, que produzem óleo com baixo teor de ácido linolênico conforme descrito no documento US 6 270 828, US 6 169 190 ou US 5 965 755;

c) plantas tais como plantas de colza de semente oleaginosa, que produzem óleo com baixo nível de ácidos graxos saturados conforme descrito, por exemplo, no documento US 5 434 283.

Plantas transgênicas particularmente úteis que podem ser tratadas de acordo com a invenção são plantas que compreendem um ou mais genes que codificam para uma ou mais toxinas e são as plantas transgênicas vendidas sob os seguintes nomes comerciais: YIELD GARD® (por exemplo milho, algodão, feijão de soja), KnockOut® (por exemplo milho), BiteGard® (por exemplo milho), BT-Xtra® (por exemplo milho), StarLink® (por exemplo milho), Bollgard® (algodão), Nucotn® (algodão), Nucotn 33B®

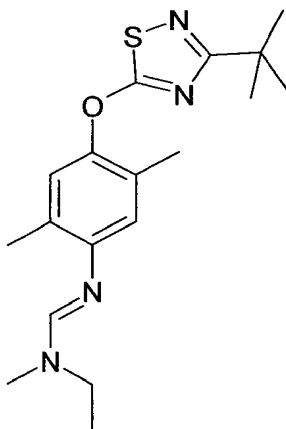
(algodão), NatureGard® (por exemplo, milho), Protecta® e NewLeaf® (bata-
ta). Exemplos de plantas tolerantes a herbicida que podem ser mencionadas
são variedades de milho, variedades de algodão, variedades de feijão de
soja vendidas sob os seguintes nomes comerciais: Roundup Ready® (tole-
5 rância a glifosato, por exemplo milho, algodão, feijão de soja), Liberty Link®
(tolerância a fosfinotricina, por exemplo bagaço de semente oleaginosa),
IMI® (tolerância a imidazolinonas) e SCS® (tolerância a sulfonilureias, por
exemplo milho). Plantas resistentes a herbicida (plantas cultivadas de manei-
ra convencional quanto à tolerância herbicida) que se pode citar também,
10 incluem as variedades vendidas sob o nome comercial Clearfield® (por e-
xemplo milho).

Plantas transgênicas particularmente úteis que podem ser tratadas
de acordo com a invenção são plantas contendo eventos de transformação, ou
uma combinação de eventos de transformação, relacionados, por exemplo, nos
15 bancos de dados das agências regulatórias regionais (vide, por exemplo
http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx e <http://www.agbios.com/dbase.php>).

A preparação e o uso das substâncias ativas, de acordo com a
invenção, são mais detalhadamente esclarecidos com base nos seguintes
exemplos, sem, porém restringi-los a eles.

20 *Exemplos de preparação*

Exemplo de preparação 1: N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-
dimetilfenil}-N-etil-N-metilimidoformamida (A-1)



(A-1)

17,46 g (63,00 mmols) de 4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)

óxi]-2,5-dimetilanilina são dissolvidos em 500 ml de ortoformiato de trimetila e aquecidos sobre fluxo durante 2 horas. Após o resfriamento sob temperatura ambiente (AT), o solvente é evaporado sob vácuo e o resíduo recolhido em 630 ml de diclorometano, tratados com 8,65 ml (126,00 mmols) de N-etil-

5 N-metilamina e agitados sob temperatura ambiente durante 18 horas. Após a remoção do solvente, o produto bruto é purificado por cromatografia de coluna (13,4 g, 59% de rendimento, 95% de pureza, log P (pH 2,3) = 2,02).

¹H RMN (DMSO): δ = 7,64 (1 H, s), 7,09 (1 H, s), 6,75 (1 H, s), 3,38 (2 H, q), 2,93 (3 H, s), 2,15 (3 H, s), 2,11 (3 H, s), 1,31 (9 H, s), 1,15 (3

10 H, t).

Síntese dos materiais de partida:

4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-dimetilanilina

754 mg (5,50 mmols) de 2,5-dimetil-4-hidroxianilina são dissolvidos em 5 ml de N,N-dimetilformamida e lentamente tratados com 242 mg

15 (6,05 mmols) de hidreto de sódio. A mistura de reação é agitada durante 15 minutos, antes de 972 mg (5,50 mmols) de 3-(terc-butil)-5-cloro-1,2,4-tiadiazol serem adicionados. Em seguida, a mistura de reação é aquecida sob 100°C durante 1 hora e depois resfriada até a temperatura ambiente. Após a adição de 20 ml de acetato de etila, a solução é extraída três vezes

20 com água e seca através de MgSO₄, e o solvente é removido sob vácuo (1,46 g, pureza de 94%, 90% de rendimento, log P (pH 2,3) = 3,29).

3-(terc-butil)-5-cloro-1,2,4-tiadiazol

6,83 g (50,00 mmols) de cloridrato de terc-butilcarbamidina são dissolvidos em 60 ml de diclorometano e tratados com 8,37 g (45,00 mmols)

25 de cloreto de triclorometanossulfenila, antes da mistura de reação ser resfriada até -15°C. Uma solução de 10,00 g (250 mmols) de hidróxido de sódio em 20 ml de água é adicionada em gotas e a mistura obtida é agitada sob temperatura ambiente durante 3 horas. Após a adição de 50 ml de diclorometano, extraíndo três vezes com água e secagem das fases orgânicas

30 combinadas através de MgSO₄, o solvente é evaporado sob vácuo, (5,81 g, 90% de pureza, 60% de rendimento, log P (pH 2,3) = 3,44).

Exemplo de preparação 2: (A-2) N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadi-

azol-5-il)óxi]-2,5-dimetilfenil}-N-isopropil-N-metilimidoformamida

¹H RMN (DMSO): δ = 7,69 (s, 1 H), 7,08 (s, 1 H), 6,75 (s, 1 H), 2,86 (s, 3 H), 2,15 (s, 3 H), 2,11 (s, 3 H), 1,31 (s, 9 H), 1,20 (s, 3 H), 1,19 (s, 3 H).

5 Exemplo de preparação 3: (A-3) 4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-dimetil-N-[(1E)-piperidin-1-ilmetileno]anilina

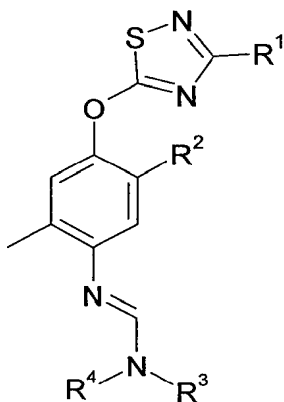
¹H RMN (DMSO): δ = 7,61 (s, 1 H), 7,09 (s, 1 H), 6,76 (s, 1 H), 3,45 (m, 4 H), 2,14 (s, 3 H), 2,11 (s, 3 H), 1,63 (m, 2 H), 1,53 (m, 4 H), 1,31 (s, 9 H).

10 Exemplo de preparação 8: (A-8) N'-{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-5-cloro-2-metilfenil}-N-etil-N-metilimidoformamida

¹H RMN (DMSO): δ = 7,77 (s, 1 H), 7,35 (s, 1 H), 7,05 (s, 1 H), 3,41 (m, 2 H), 2,97 (s, 3 H), 2,19 (s, 3 H), 1,31 (s, 9 H), 1,15 (t, 3 H).

15 Exemplo de preparação 9: (A-9) 4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-5-cloro-2-metil-N-[(1E)-piperidin-1-ilmetileno]anilina

¹H RMN (DMSO): δ = 7,73 (s, 1 H), 7,35 (s, 1 H), 7,06 (s, 1 H), 3,42 (m, 4 H), 2,18 (s, 3 H), 2,08 (s, 3 H), 1,61 (m, 2 H), 1,46 (m, 4 H), 1,31 (s, 9 H).

Exemplos de aplicação

(I)

20

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	log P (ácido)	log P (neutro)
(A-1)	t-Bu	Me	Me	Et	2,02	
(A-2)	t-Bu	Me	Me	i-Pr	2,15	
(A-3)	t-Bu	Me	-(CH ₂) ₅ -		2,22	

Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	log P (acídico)	log P (neutro)
(A-4)	t-Bu	CF ₃	-(CH ₂) ₅ -			
(A-5)	t-Bu	CF ₃	Me	Et		
(A-6)	t-Bu	CF ₃	Me	i-Pr		
(A-7)	t-Bu	Cl	Me	i-Pr		
(A-8)	t-Bu	Cl	Me	Et	2,11	
(A-9)	t-Bu	Cl	-(CH ₂) ₅ -		2,36	

Exemplo 1:*Teste Podosphaera (maçã) / protetor*

Solventes: 24,5 partes em peso de acetona

24,5 partes em peso de dimetilacetamida

5 Emulsificantes: 1 parte em peso de alquilaril poliglicol éter

Para preparar uma composição de substância ativa adequada, 1 parte em peso de N-etil-N-metil-N'-[4-fenóxi-2,5-xilil]formamidina (de acordo com a fórmula (1)) é misturada com as quantidades indicadas de solventes e emulsificante e o concentrado é diluído na concentração desejada com uso de água.

Quanto ao teste da eficácia protetora, é borrifada uma composição de substância ativa em plantas jovens na taxa de aplicação indicada. Após a camada de spray ter sido secada, as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de esporos do patógeno de míldio pulverulento da maçã *Podosphaera leucotricha*. As plantas são então colocadas em uma estufa sob aproximadamente 23°C e sob uma umidade relativa de aproximadamente 70%.

É feita uma avaliação após decorridos 10 dias após a inoculação. Neste caso, 0% significa um grau de eficácia correspondente àquele do controle, enquanto um grau de eficácia de 100% significa que não se verificou qualquer infestação.

Exemplo 2:*Teste Sphaerotheca test (pepino) / protetor*

Solventes: 24,5 partes em peso de acetona

25 24,5 partes em peso de dimetilacetamida

Emulsificantes: 1 parte em peso de alquilaril poliglicol éter

Para preparar uma composição de substância ativa adequada, 1 parte em peso de N-etil-N-metil-N'-[4-fenóxi-2,5-xilil]formamidina (de acordo com a fórmula (I-a) é misturada com as quantidades indicadas de solventes e emulsificante e o concentrado é diluído na concentração desejada com uso de água.

Quanto ao teste da eficácia protetora, é borrifada uma composição de substância ativa em plantas jovens na taxa de aplicação indicada. Após a camada de spray ter sido secada, as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de esporos *Sphaerotheca fuliginea*. As plantas são então colocadas em uma estufa sob aproximadamente 23°C e sob uma umidade relativa de aproximadamente 70%.

É feita uma avaliação após decorridos 7 dias após a inoculação. Neste caso, 0% significa um grau de eficácia correspondente àquele do controle, enquanto um grau de eficácia de 100% significa que não se verificou qualquer infestação.

Exemplo 3:

Teste Uromyces (feijões) / protetor

Solventes: 24,5 partes em peso de acetona
24,5 partes em peso de dimetilacetamida
Emulsificantes: 1 parte em peso de alquilaril poliglicol éter

Para preparar uma composição de substância ativa adequada, 1 parte em peso de N-etil-N-metil-N'-[4-fenóxi-2,5-xilil]formamidina (de acordo com a fórmula (I-a) é misturada com as quantidades indicadas de solventes e emulsificante e o concentrado é diluído na concentração desejada com uso de água.

Quanto ao teste da eficácia protetora, é borrifada uma composição de substância ativa em plantas jovens na taxa de aplicação indicada. Após a camada de spray ter sido secada, as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de esporos do patógeno da ferrugem de feijoeiro *Uromyces appendiculatus* e o remanescente então colocado em uma câmara de incubação sob aproximadamente 20°C e 100% de umidade relativa

durante 1 dia. As plantas são então colocadas em uma estufa sob aproximadamente 21°C e sob uma umidade relativa de aproximadamente 90%.

É feita uma avaliação após decorridos 10 dias após a inoculação. Neste caso, 0% significa um grau de eficácia correspondente àquele do controle, enquanto um grau de eficácia de 100% significa que não se verificou qualquer infestação.

Exemplo 4:

Teste Erysiphe (cevada) / protetor

Solventes: 49 partes em peso de dimetilacetamida

10 Emulsificantes: 1 parte em peso de alquilaril poliglicol éter

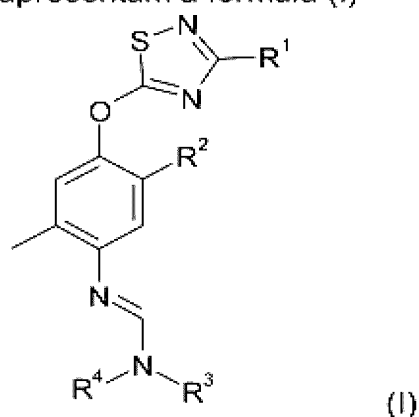
Para preparar uma composição de substância ativa adequada, 1 parte em peso de N-etil-N-metil-N'-[4-fenóxi-2,5-xilil]formamidina (de acordo com a fórmula (I-a) é misturada com as quantidades indicadas de solventes e emulsificante e o concentrado é diluído na concentração desejada com uso de água.

Quanto ao teste da eficácia protetora, é borrifada uma composição de substância ativa em plantas jovens na taxa de aplicação indicada. 1 dia após o tratamento, as plantas são inoculadas com esporos de *Erysiphe graminis f. sp. hordei*. Em seguida, as plantas são colocadas em uma estufa sob aproximadamente 18°C e sob uma umidade relativa de aproximadamente 70%.

É feita uma avaliação após decorridos 7 dias após a inoculação. Neste caso, 0% significa um grau de eficácia correspondente àquele do controle, enquanto um grau de eficácia de 100% significa que não se verificou qualquer infestação.

REIVINDICAÇÕES

1. Tiadiazoliloxifenilamidinas, caracterizadas pelo fato de que apresentam a fórmula (I)



5 na qual

R¹ representa t-butila,

R² representa metila;

R³ representa metila; e

R⁴ é selecionado do grupo consistindo em etila e isopropila;

10 ou sendo que

R⁴ e R³ formam, juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um radical piperidila, pirrolidila ou 2,6-dimetilmorfolinila; e os seus sais.

15 2. Tiadiazoliloxifenilamidina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que:

R¹ representa t-butila,

R² representa metila,

R³ representa metila; e

R⁴ é selecionado do grupo consistindo em etila e isopropila,

20 ou sendo que

R⁴ e R³ formam, juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um radical piperidila, pirrolidila ou 2,6-dimetilmorfolinila; os seus sais.

25 3. Tiadiazoliloxifenilamidina, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que:

R^1 representa t-butila,

R^2 representa metila,

R^3 representa metila; e

R^4 representa etila,

5 ou sendo que

R^4 e R^3 formam, junto com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um radical piperidila, e os seus sais.

4. Tiadiazoliloxifenilamidina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que é selecionada do grupo consistindo em:

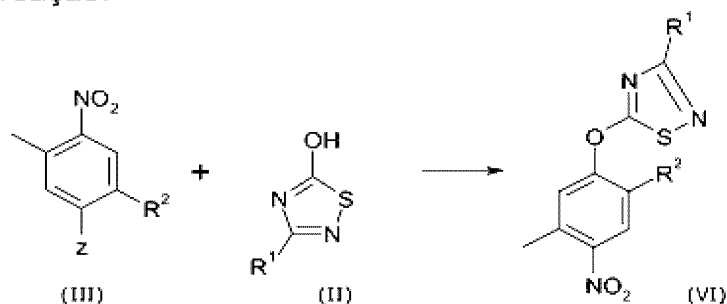
10 (A-1) N' -{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-dimetilfenil}-N-etil-N-metilimidoformamida;

(A-2) N' -{4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-dimetilfenil}-N-isopropil-N-metilimidoformamida; e

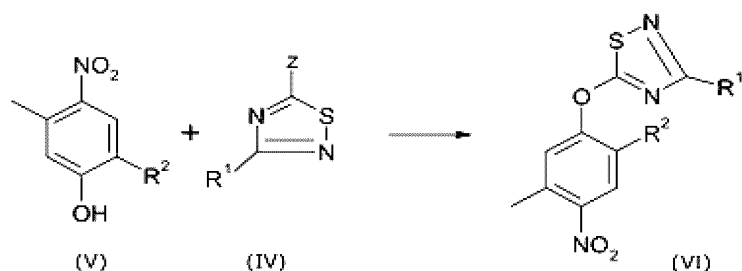
15 (A-3) 4-[(3-(terc-butil)-1,2,4-tiadiazol-5-il)óxi]-2,5-dimetil-N-[(1E)-piperidin-1-ilmetileno]anilina.

5. Método para preparação das tiadiazoliloxifenilamidinas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos uma das seguintes etapas de (a) a (j):

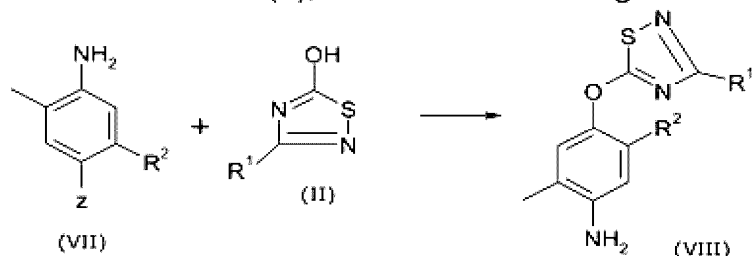
20 (a) reação de derivados de nitrobenzeno da fórmula (III) com um álcool de tiadiazolila da fórmula (II) de acordo com o seguinte esquema de reação:



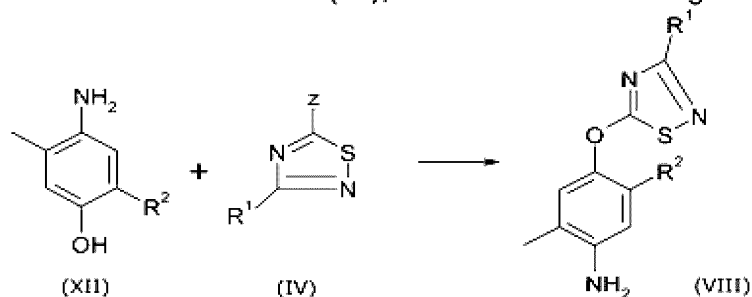
25 (b) reação de derivados de nitrofenol da fórmula (V) com derivados de tiadiazolila da fórmula (IV) de acordo com o seguinte esquema de reação:



(c) reação de anilinas da fórmula (VII) com um álcool de tiadiazolila da fórmula (II), de acordo com o seguinte esquema de reação:

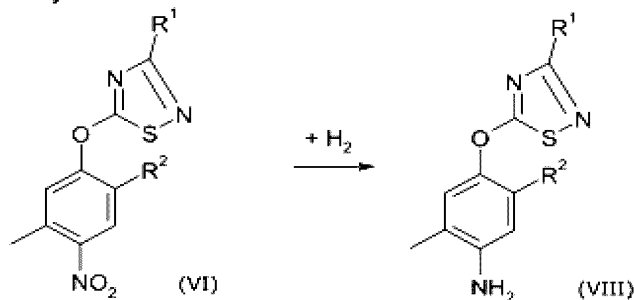


5 (d) reação de aminofenóis da fórmula (XII) com derivados de tiadiazolila da fórmula (IV), de acordo com o seguinte esquema de reação:



(e) redução dos éteres de nitrofenóxi da fórmula (VI) formando éteres de anilina da fórmula (VIII), de acordo com o seguinte esquema de reação:

10 reação:



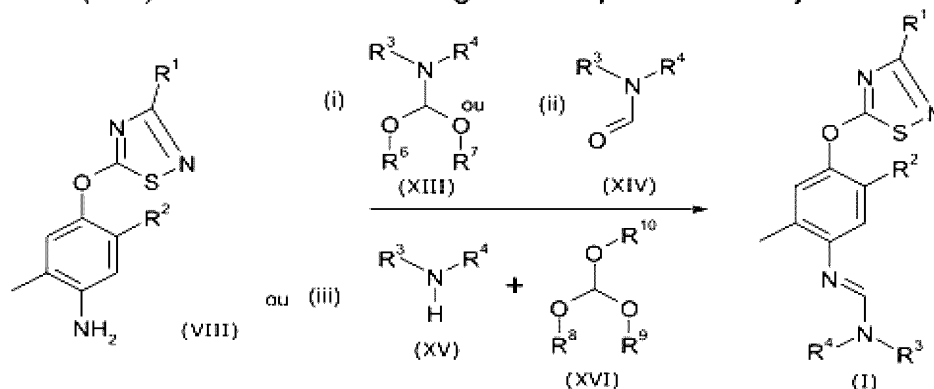
(f) reação dos éteres de anilina da fórmula (VIII) com

(i) aminoacetais da fórmula (XIII) ou

(ii) amidas da fórmula (XIV) ou

(iii) aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da fór-

mula (XVI) de acordo com o seguinte esquema de reação:



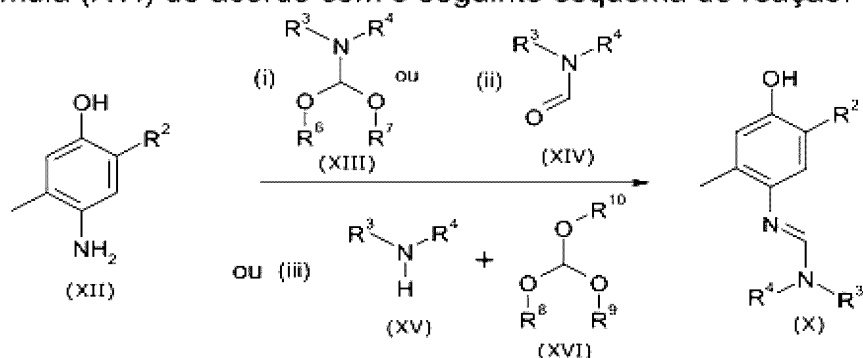
(g) reação dos aminofenóis da fórmula (XII) com

(i) aminoacetais da fórmula (XIII) ou

5

(ii) amidas da fórmula (XIV) ou

(iii) aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da fórmula (XVI) de acordo com o seguinte esquema de reação:



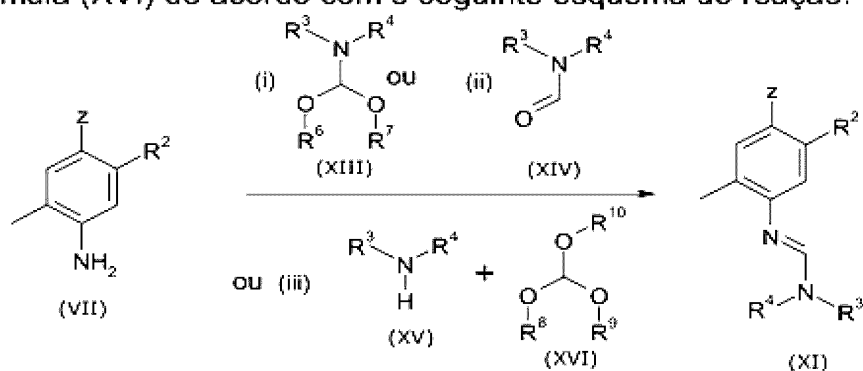
(h) reação dos aminofenóis da fórmula (VII) com

10

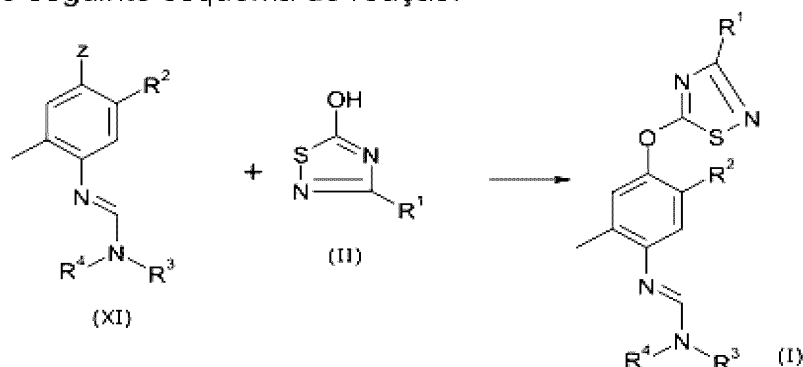
(i) aminoacetais da fórmula (XIII) ou

(ii) amidas da fórmula (XIV) ou

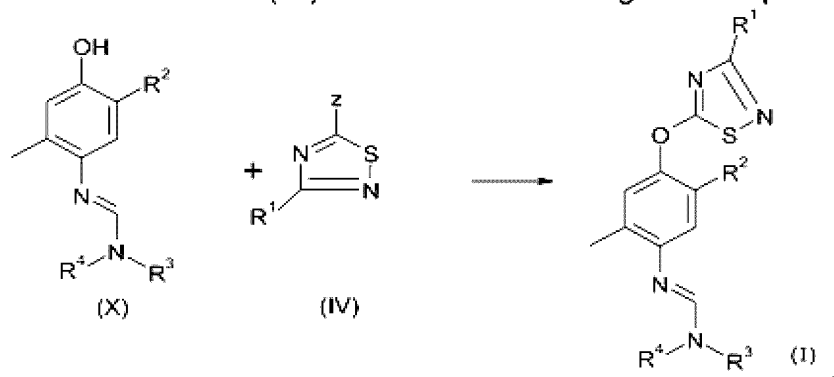
(iii) aminas da fórmula (XV) na presença de ortoésteres da fórmula (XVI) de acordo com o seguinte esquema de reação:



(i) reação de amidinas da fórmula (XI) com fenol, de acordo com o seguinte esquema de reação:



(j) reação de amidinas da fórmula (XI) com derivados de tiadi-
 5 azolila da fórmula (IV) de acordo com o seguinte esquema de reação:



sendo que, nos esquemas acima,

Z representa um grupo de saída;

R¹ a R⁴ apresentam os significados acima; e

10 R⁶ e R⁷ são selecionados, independentemente entre si, do grupo consistindo em hidrogênio, grupos alquila-C₁₋₁₂, alquenila-C₂₋₁₂, alquinila-C₂₋₁₂, arila-C₅₋₁₈ e arilalquila-C₇₋₁₉ e podem formar, juntamente com os átomos aos quais estão ligados, um anel de cinco, seis ou sete membros;

15 R⁸ a R¹⁰ são selecionados, independentemente entre si, do grupo consistindo em hidrogênio, grupos alquila-C₁₋₁₂, alquenila-C₂₋₁₂, alquinila-C₂₋₁₂, arila-C₅₋₁₈, arilalquila-C₇₋₁₉ e alquilarila-C₇₋₁₉ e respectivamente R¹⁰ com R¹², R¹⁰ com R¹¹ ou R¹¹ com R¹² podem formar, juntamente com os átomos aos quais eles estão ligados e se necessário com outros átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio ou enxofre, um anel de cinco, seis ou sete membros.

20 6. Composição para combate de micro-organismos indesejados,

caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos tiadiazoliloxifenilamidina, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

7. Uso de uma tiadiazoliloxifenilamidina, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, ou suas misturas, caracterizado pelo fato de que é no combate a micro-organismos indesejados.

8. Método para combate de micro-organismos indesejados, caracterizado pelo fato de que as tiadiazoliloxifenilamidinas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, são aplicadas aos micro-organismos e/ou ao seu habitat.

9. Semente resistente a micro-organismo indesejado, caracterizada pelo fato de que compreende um revestimento de semente com um composto, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

10. Uso de tiadiazoliloxifenilamidinas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que é no tratamento de semente.

11. Uso de tiadiazoliloxifenilamidinas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que é no tratamento de plantas transgênicas.

12. Uso de tiadiazoliloxifenilamidinas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que é no tratamento de semente de plantas transgênicas.

13. Método para proteger semente contra micro-organismos indesejados, caracterizado pelo fato de que compreende tratar uma semente com pelo menos uma tiadiazoliloxifenilamidina, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.