

W. J. ...

PATENTE DE INVENÇÃO Nº. 39014

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENHO

para

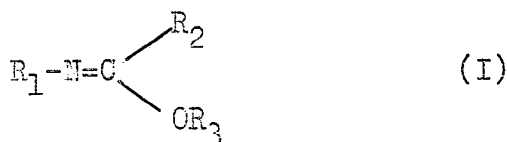
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NOVOS IMIDATOS TENDO ACTIVIDADE INSECTICIDA E PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS"

que apresenta

ICI AMERICAS INC., norte-americana, industrial e comercial, com sede em Concord Pike e New Murphy Road, Wilmington, Delaware 19397, Estados Unidos da América

RESUMO

A presente invenção refere-se ao processo para a preparação de novos imidatos tendo actividade insecticida da fórmula geral (I)



na qual

R_1 é um grupo arilo opcionalmente substituído em que os substituintes são halogéneo, alquilo em C_1-C_4 , halogenoalcoxi em C_1-C_4 , alcoxi em C_1-C_4 , halogenoalquiltio em C_1-C_4 , cicloalquilo em C_3-C_5 , nitro, halogenoalquilo em C_1-C_4 , carbalcoxi em C_2-C_5 , alquiltio em C_1-C_4 , ciano, alquilsulfonilo em C_1-C_4 , halogenoalquilsulfonilo em C_1-C_4 , alquilearbonilo em C_2-C_5 , alquilenoxi em C_2-C_4 , alquilenodioxo em C_1-C_4 , alquilenodioxo em C_1-C_3 , substituído por halogéneo, fenilo, fenilo mono-substituído, piridiloxi, alquilenos em C_2-C_4 , alcenilo em C_2-C_4 e/ou amido;

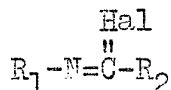
- 2 -
Wifano

R_2 é alquilo em C_1-C_7 , halogenoalquilo em C_1-C_6 , ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropilo mono-substituído ou poli-substituído por halogéneo ou mono-substituído ou poli-substituído por metilo, ciano, alcoxialquilo em C_2-C_4 , halogenoalcenilo em C_2-C_5 ou alcenilo em C_2-C_6 ; e

R_3 é (a) um agrupamento 3-fenoxifenalquilo, 3-fenoxipiridilalquilo, 3-(piridiloxi)-fenalquilo, 3-fenilamino-fenalquilo, 3-benzilfenalquilo ou benziloxifenalquilo opcionalmente substituído, (d) um agrupamento benzilfuranilmetilo, (e) um agrupamento benzilo substituído na posição 3 ou 4 ou tetrafluorbenzilo, (d) 4-fenoxi-2-butin-2-ilo; (e) 2-metil-3-fenilbenzilo ou (f) 4-(4-trifluormetil-2-piridiloxi)-benzilo,

caracterizado por compreender

a) fazer-se reagir um halogeneto de imidoílo (preferivelmente, cloreto) de fórmula



com um alcóxido de metal alcalino de fórmula



na presença dum dissolvente;

b) numa primeira fase, fazer-se reagir um nitrilo apropriado de fórmula



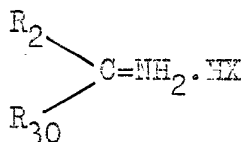
com um álcool de fórmula



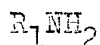
em presença dum ácido mineral, no seio de um dissolvente orgânico, e

- 3 -
Wifama

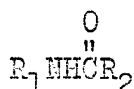
numa segunda fase fazer-se reagir o imidato assim obtido de fórmula



Com uma amina de fórmula

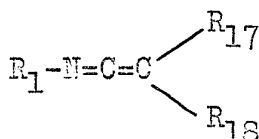


c) para a preparação de compostos de fórmula (1) com excepção daqueles em que R_2 é um grupo que não tem um átomo de hidrogénio na posição α , numa primeira fase, fazer-se reagir a amida correspondente de fórmula



com uma base, em presença de halogéneo, e com um trivalente de fósforo, preferivelmente, trifenilfosfina, no seio dum dissolvente orgânico, e

numa segunda fase, fazer-se reagir a cetimina de fórmula



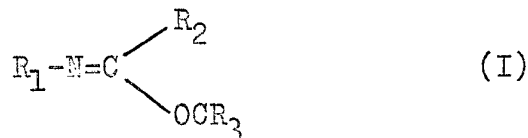
assim obtido com um álcool de fórmula



ou

d) fazer-se reagir um cloreto de imidoílo com um álcool na presença duma amina terciária.

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de novos imidatos com actividade insecticida de fórmula geral



em que

R_1 é um grupo arilo opcionalmente substituído, em que os substituintes são halogéneo, alquilo em C_1-C_4 , halogenoalcoxi em C_1-C_4 , alcoxi em C_1-C_4 , halogenoalquiltio em C_1-C_4 , cicloalquilo em C_3-C_6 , nitro, halogenoalquilo em C_1-C_4 , carboalcoxi em C_2-C_5 , alquiltio em C_1-C_4 , ciano, alquilsulfonilo em C_1-C_4 , halogenoalquilsulfonilo em C_1-C_4 , alquilcarbonilo em C_2-C_5 , alquilenoxi em C_2-C_4 , alquilenodioxo em C_1-C_4 , alquilenodioxo em C_1-C_3 substituído por halogéneo, fenilo, fenilo monossubstituído, piridiloxi, alquilenos em C_2-C_4 , alcenilo em C_2-C_4 e/ou amido;

R_2 é alquilo em C_1-C_7 , halogenoalquilo em C_1-C_6 , ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropilo monossubstituído ou polissubstituído por halogéneo ou monossubstituído ou polisubstituído por metilo, ciano, alcoxi alquilo em C_2-C_4 , halogenoalcenilo em C_2-C_5 ou alcenilo em C_2-C_6 , e

R_3 é (a) um agrupamento 3-fenoxifenalquilo, 3-fenoxipiridilalquilo, 3-(piridiloxi)fenalquilo, 3-fenilaminofenalquilo, 3-benzilfenalquilo, ou benziloxifenalquilo opcionalmente substituído, (b) um agrupamento benzilfuranilmetilo; (c) um agrupamento benzilo substituído na posição 3 ou 4 ou tetrafluorbenzilo; (d) 4-fenoxi-2-butin-2-ilo; (e) 2-metil-3-fenilbenzilo; ou (f) 4-(4-trifluormetil-2-piridiloxi)benzilo.

Os compostos da presente invenção demonstram activi

Wifano - 5 -

dade no controlo de vários tipos de insectos, incluindo a lepidoptera, hemiptera e coleoptera, em particular na aplicação foliar.

Um outro aspecto da presente invenção envolve as composições insecticidas, que compreendem uma quantidade insecticidamente efectiva de um composto da invenção, com um diluente ou agente veicular insecticidamente apropriado.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção envolve um método para o controlo de insectos por meio da administração de uma quantidade insecticidamente efectiva de um composto ou composição da presente invenção, ao local em que o controlo é desejado.

O termo "insectos" tal como aqui é usado refere-se ao uso amplo e normalmente entendido, mais do que aos seres que em sentido biológico estrito se designam por insectos. Em adição aos que pertencem à classe Insecta, este termo pode incluir algumas classes de acarídeos, tais como os ácaros e semelhantes.

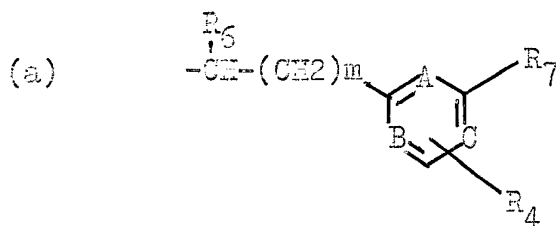
Mais particularmente, os compostos de fórmula (I) são aqueles em que:

R_1 é naftilo, opcionalmente substituído por até 2 halogéneos, ou fenilo opcionalmente substituído por um ou mais dos compostos seguintes: carboalcoxi em C_2-C_5 , alquil-sulfonilo em C_1-C_4 , halogenoalquilsulfonilo em C_1-C_4 , alquil-carbonilo em C_2-C_5 , alcenilo em C_2-C_4 , halogenoalquiltio em C_1-C_4 , cicloalquilo em C_3-C_6 , fenilo, fenilo monossustituído, piridiloxi, alquilenoxi em C_2-C_4 , alquilenodioxi em C_1-C_4 , halogenoalquilenodioxi em C_1-C_3 , alquilenos em C_2-C_4 , amido, nitro, ciano, até dois grupos alquiltio em C_1-C_4 , até três grupos alcoxi em C_1-C_4 , até três grupos halogeno-alcoxi em C_1-C_4 , até três grupos alquilo em C_1-C_4 , até três grupos halogenoalquilo em C_1-C_4 , ou até cinco halogéneos;

- 5 -
Wifama

R_2 é metilo, etilo, n-propilo, alquilo em C_3-C_7 ramificado; halogenoalquilo em C_1-C_5 , ciclopropilo opcionalmente substituído por até 4 grupos metilo ou até 2 halogênes, ciclobutilo, ciano, alcoxi alquilo em C_2-C_4 , alcenilo em C_2-C_5 ou halogenoalcenilo em C_2-C_5 ; e

R_3 é



em que m é 0 ou 1;

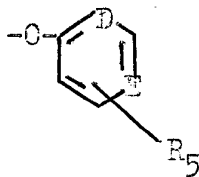
A, B e C são cada um carbono ou azoto, com a condição de que A, B e C não sejam todos azoto, e se dois dos símbolos A, B e C forem azoto, então A e C são azoto;

R_4 é hidrogénico, monohalogéneo ou dihalogéneo;

R_5 é hidrogénico, metilo, flúor ou etinilo; e

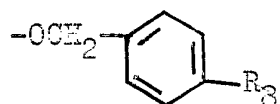
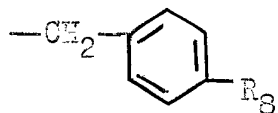
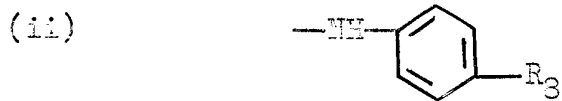
R_7 é

(1)

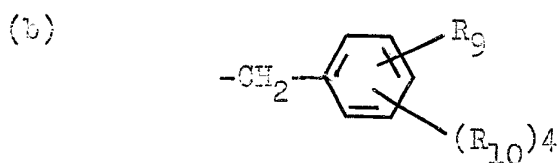


em que D e E são cada um carbono ou azoto, com a condição de que ambos os símbolos D e E não sejam azoto, e ainda com a condição de que, se qualquer dos símbolos A, B ou C for azoto, então D e E são ambos carbono, e

R_5 é hidrogénico, alquilo em C_1-C_4 , alcoxi em C_1-C_4 , trifluormetilo, ciano, alquiltio em C_1-C_4 , alquilsulfonilo em C_1-C_4 ou monohalogéneo ou polihalogéneo;



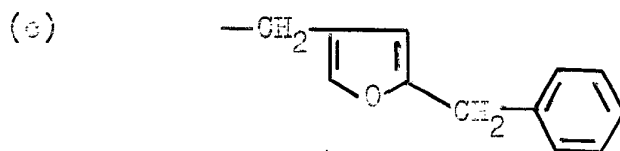
em que R₃ é hidrogénio ou halogéneo; ou



em que

(i) R₃ é 4-fluor, 4-metoximetilo, ou 4-propargilo e R₁₀ é flúor ou

(ii) R₃ é 3-alilo ou 4-alilo, 3-propargilo ou 4-propargilo ou 3-(monohalogéneo ou dihalogéneo)alilo ou 4-(monohalogéneo ou dihalogéneo)alilo e R₁₀ é hidrogénio ou flúor;



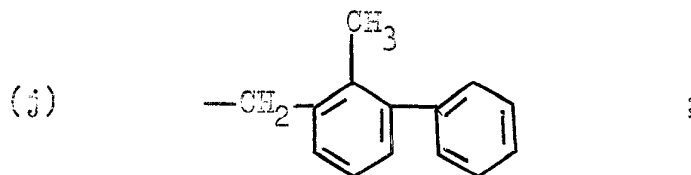
(d) 4-fenoxi-2-butin-2-ilo;

(e) 3-bromo-4-fluorbenzilo;

(f) 4-(benziloxi)benzilo;

Wifaria - 8 -

- (g) 4-(4-fluorbenziloxi)benzilo;
(h) 4-(4-trifluormetil-2-piridiloxi)benzilo; ou



com a condição de que:

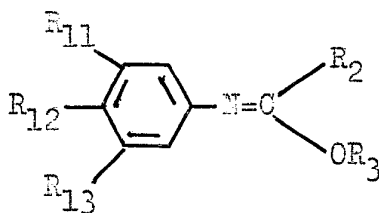
(i) R_1 não seja 2,3-diclorofenilo, 2,6-difluorfenilo, 2,5-di(alquilo em C_1-C_4)fenilo, 2,4,6-tribromofenilo, ou 2,4,6-tri(alcoxi em C_1-C_4)fenilo;

(ii) quando R_2 é butilo terciário, R_1 não seja fenilo, 3-metilfenilo, 4-(n-butil)fenilo, ou 4-(t-butil)fenilo, e

(iii) quando R_2 é um grupo alquilo em C_5 , então R_1 não seja 4-isopropilfenilo.

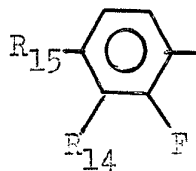
Uma classe de compostos mais preferida, são aqueles em que R_1 não contém substituintes em ambas as posições orto no anel de fenilo, i.e., em que R_1 não contém uma 2,6-disubstituição, 2,3,5-trissubstituição ou uma 2,4,6-trissubstituição no anel de fenilo.

Uma classe ainda mais preferida é aquela em que o anel de fenilo de R_1 está substituído nas posições 3, 4 e/ou 5, incluindo compostos de fenilo monossubstituído, dissubstituído e trissubstituído, bem como compostos de fenilo tendo uma substituição 3,4-alquileno, alcenóxi, alquilenedioxi, ou halogenoalquilenedioxi. Esses compostos têm mais particularmente a fórmula



em que R_2 e R_3 são tal como se definiu acima; R_{11} é hidrogénio, halogéneo, alquilo em C_1-C_4 , halogenoalquilo em C_1-C_4 , alcoxi em C_1-C_4 , alquiltio em C_1-C_4 , halogenoalcoxi em C_1-C_4 , halogenoalquiltio em C_1-C_4 , carboalcoxi em C_2-C_5 , alquilcarbonilo em C_2-C_5 , nitro ou ciano; R_{12} é hidrogénio, halogéneo, alquilo em C_1-C_4 , halogenoalquilo em C_1-C_4 , alcoxi em C_1-C_4 , halogenoalcoxi em C_1-C_4 , alquiltio em C_1-C_4 , nitro, ciano, alquilcarbonilo em C_2-C_5 , alquilsulfonilo em C_1-C_4 ou carboalcoxi em C_2-C_5 ; e R_{13} é hidrogénio, halogéneo, halogenoalquilo em C_1-C_4 ou alcoxi em C_1-C_4 ou R_{11} e R_{12} , quando tomados em conjunto, são alquilenos em C_2-C_4 , alquilenoxi em C_2-C_4 , alquilenodioxi em C_1-C_4 ou halogeno- C_1-C_3 -alquilenodioxi; com a condição de que R_{11} , R_{12} e R_{13} não sejam todos hidrogénio.

Uma outra classe preferida de compostos é aquela em que R_1 tem a fórmula



em que R_{14} é halogéneo e R_{15} é hidrogénio ou halogéneo, Exemplos desses grupos fenilo são o 2,3-difluorfenilo, 2,4-difluor-3-cloro-fenilo, e 2,3,4-trifluorfenilo.

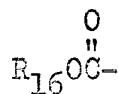
São também de interesse os compostos que têm o modelo de substituição 2,5-, 2,3,4- ou 2,4,5-.

Tal como aqui são usados, estes termos têm as seguintes significações:

"Alquilenoxi" e "alquilenodioxi" referem-se a grupos de ligação tendo 1 ou 2 átomos de oxigénio, respectivamente, e pelo menos um átomo de carbono (opcionalmente substituído) numa cadeia. Os agrupamentos alquilenoxi têm entre

2 e 4 átomos de carbono nesta cadeia e incluem, por exemplo, etilenoxi (-O-C₂H₄-) e semelhantes. Os agrupamentos alquilenodioxí incluem metilenodioxí (-O-CH₂-O-), 1,2-etilenodioxí (-O-C₂H₄-O-), mono- ou di-halogenometilenodioxí (um grupo metilenodioxí em que um ou ambos os hidrogénios são substituídos por um halogéneo) e isopropilenodioxí (-O-C(CH₃)₂-O-).

O termo "carboalcoxi" refere-se a um grupo com a fórmula



em que R₁₆ é um grupo alquilo. O conteúdo de átomo de carbono do grupo carboalcoxi pretende incluir o átomo de carbono do agrupamento carbonilo no referido grupo. Assim, carboalcoxi em C₂ refere-se a carbometoxi, etc.. De forma semelhante, o conteúdo de átomo de carbono de um grupo alquilcarbonilo inclui o átomo de carbono no agrupamento carbonilo. O membro mais simples deste grupo é, assim, o acetilo, CH₃C(O)-.

Quando R₁ representa um anel de fenilo substituído por um segundo anel de fenilo, o segundo anel de fenilo pode ser não substituído ou monossustituído em que o substituinte é halogéneo, alquilo em C₁-C₄, halogenoalquilo em C₁-C₄, nitro, ciano, alquilsulfonilo em C₁-C₄, halogenoalquilsulfonilo em C₁-C₄ ou alquilenodioxí em C₁-C₄ (opcionalmente ainda, substituído por até 2 halogéneos).

Os termos que definem grupos halogenados, tais como "halogenoalquilo", "halogenoalcoxi", "halogenoalcenilo" e semelhantes, incluem grupos monohalogenados e polihalogenados com o número de átomos de carbono indicado. Nos grupos polihalogenados os halogéneos podem ser iguais ou diferentes.

"Propangilo" refere-se ao grupo 2-propinilo

-CH₂-C≡CH e "alilo" refere-se ao grupo 2-propenilo
-CH₂-CH=CH₂.

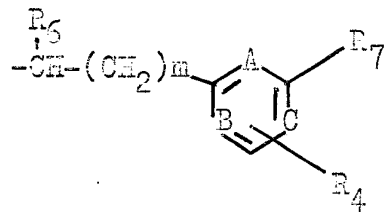
Os grupos ciclopropilo para R₂, podem ser substituídos por até 4 grupos metilo ou, alternativamente, até 2 átomos de halogéneo.

Para os vários subgrupos que se encontram dentro da definição geral de R₃, os tipos preferidos são:

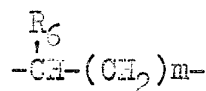
Para R₄: hidrogénio e 2-, 4- ou 6-monohalogéneo, em particular monoclouro ou monoflúor;

Para R₅: 2-, 3- ou 4-halogéneo, 2,4-, 3,4- ou 3,5-dihalogéneo, em particular diflúor, pentahalogéneo, em particular pentaflúor, 4-metilo, 4-trifluormetilo, 4-metoxi, 4-metiltio e 4-metilsulfonilo.

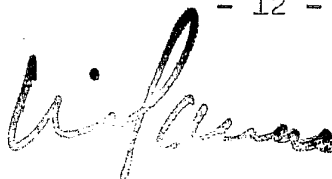
Em seguida dão-se exemplos de formas de realização específicas de grupos que se encontram na definição de R₃. Por conveniência na especificação das posições de substituição dos compostos do tipo



à posição de ligação do grupo



foi dado o número 1 e à posição de ligação do grupo R₇, o número 3. Quando A, B ou C era um átomo de azoto, os compostos foram designados por pirid-2-ilo, pirid-6-ilo ou pirid-4-ilo, respectivamente.



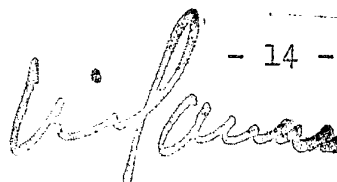
3-fenoxibenzilo,
3-fenoksi-(alfa-metil)benzilo,
3-fenoxifenetilo,
3-(4-piridiloksi)benzilo,
3-(4-fluorfenoksi)benzilo,
3-(4-clorofenoksi)benzilo,
3-(4-bromofenoksi)benzilo,
3-(4-iodofenoksi)benzilo,
3-(2,4-difluorfenoksi)benzilo,
3-(3,4-difluorfenoksi)benzilo,
3-(3,5-difluorfenoksi)benzilo,
3-(2,3,4,5,6-pentafluorfenoksi)benzilo,
3-(4-fluorfenoksi)-4-fluorbenzilo,
3-(4-fluorfenoksi)-4-clorobenzilo,
3-(4-clorofenoksi)-4-fluorbenzilo,
3-fenoksi-4-fluorbenzilo,
3-(4-fluorfenoksi)-6-clorobenzilo,
3-(4-fluorfenoksi)-5-fluorbenzilo,
3-(4-fluorfenoksi)-4,6-difluorbenzilo,
3-(4-fluorfenoksi)-6-fluorbenzilo,
3-(4-fluorfenoksi)-2-fluorbenzilo,
3-(4-cianofenoksi)benzilo,
3-(4-metilfenoksi)benzilo
3-(4-metoxifenoksi)benzilo,
3-(3,4-difluorfenoksi)-4-fluorbenzilo,
3-(3-fluorfenoksi)benzilo,
3-(2-fluorfenoksi)benzilo,
3-(3-clorofenoksi)benzilo,
3-(4-trifluormetilfenoksi)benzilo,
3-(4-metiltiofenoksi)benzilo
3-(4-fluorfenoksi)-(alfa-flúor)benzilo,
3-fenoksi-pirid-2-il-metilo,
3-fenoksi-pirid-4-il-metilo,
3-fenoksi-pirid-6-il-metilo,

3-(4-fluorfenoxi)pirid-2-il-metilo,
3-(4-clorofenoxi)pirid-2-il-metilo,
3-(4-fluorfenoxi)pirid-4-il-metilo,
3-(4-clorofenoxi)pirid-2-il-metilo,
3-(4-clorofenoxi)pirid-4-il-metilo,
3-(4-clorofenoxi)pirid-6-il-metilo,
3-(3,4-difluorfenoxi)pirid-2-il-metilo,
3-(4-metilfenoxi)pirid-2-il-metilo,
3-(4-fluorfenoxi)pirid-6-il-metilo,
3-(pirid-2-iloxi)benzilo,
3-(4-cloropirid-2-iloxi)benzilo,
2,3,4,5,6-tetrafluorbenzilo,
4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorbenzilo,
4-propargil-2,3,5,6-tetrafluorbenzilo,
3-aliloxibenzilo,
3-(benzil)benzilo,
3-(benziloxi)benzilo,
3-(4-fluorbenziloxi)benzilo,
3-(fenilamino)benzilo,
3-(4-fluorfenilamino)benzilo,
1-(3-fenoxifenil)prop-2-inilo,
3-bromo-4-fluorbenzilo,
4-fenoxi-2-butin-2-ilo,
4-(benzilóxi)-benzilo,
4-(4-fluorbenziloxi)benzilo,
4-(4-trifluormetil-2-piridiloxi)benzilo,
2-metil-3-fenilbenzilo,
5-benzil-3-furanilmetilo.

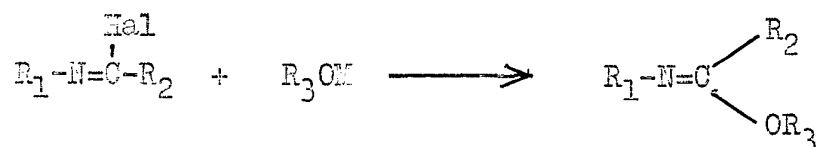
Processo para a Preparação de Compostos da Presente Invenção

Processo (A)

Os compostos da presente invenção são, em geral, preparados pela reacção de um halogeneto de imidoilo (de



preferência cloreto) com um alcóxido de metal alcalino de acordo com a reacção geral:



em que M é um metal alcalino, de preferência sódio ou potássio e Hal é um halogéneo, em particular cloro ou bromo.

Esta reacção é conduzida a uma temperatura compreendida entre cerca de -70°C e cerca de $+65^{\circ}\text{C}$, de preferência ainda à temperatura ambiente, durante um espaço de tempo que pode ir entre cerca de 5 minutos até cerca de 24 horas. A reacção é conduzida na presença de um dissolvente, por exemplo, um hidrocarboneto aromático tal como benzeno, tolueno, xileno, ou naftaleno ou um éter tal como éter dietílico, éter diisopropílico, éter diisoamílico, éter dibutílico, furano, 1,2-dimetoxietano, ou tetrahydrofurano (de preferência tetrahydrofurano). Nalguns casos, evidentes para um perito na matéria, torna-se vantajoso adicionar a solução de alcóxido de metal alcalino a uma solução do halogeneto de imidoilo ou usar um excesso substancial de alcóxido. O produto resultante pode ser recuperado por meio de técnicas convencionais.

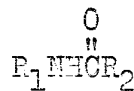
O alcóxido R_3OM é produzido pela reacção de um álcool apropriado, tal como álcool 3-fenoxibenzílico, com uma base contendo metal alcalino, por exemplo, um hidreto de metal alcalino (por exemplo hidreto de potássio ou de preferência hidreto de sódio) na presença de um dissolvente tal como o que é usado na reacção do alcóxido de metal alcalino com o halogeneto de imidoilo. Em geral esta reacção é conduzida à temperatura de refluxo, sob uma atmosfera inerte, durante um espaço de tempo que pode ir até cerca de

Wifano

2 horas.

Os álcoois, no caso de não se encontrarem à venda no comércio, podem ser preparados de acordo com métodos conhecidos, tais como os descritos nas referências seguintes: Patentes Americanas 4 256 893; 4 261 920 e 4 329 518 e Volume 7 do texto "Chemie der Pflanzenschutz und Schadlingsbekämpfungsmittel" (álcoois do tipo de fenoxibenzilo, fenoxipiridilmetilo e piridilóxi), no artigo de Elliott et al. J. Chem. Soc. (C), 1971, pp 2551-2554 (5-benzil-2-furanilmetanol); Pesticide Science 14 560-570 (1983) (álcool 2-metil-3-fenilbenzílico); patentes U.S. 4 370 346 e 4 594 355; Patente Britânica 2 122 616; Pedidos de Patente Europeia 196 156 e 271 240, e J. Sci. Food & Agriculture 13, 167 (1967) para vários álcoois benzílicos substituídos, Pedido de Patente Europeia 211 561 para os álcoois 3-fenilaminobenzílicos; Patente Suíça 549 342 para o 4-fenoxi-2-butin-1-ol e a Patente Japonesa 49-27331 para o 1-(3-fenoxifenil)-2-propin-1-ol.

O halogeneto de imidoilo pode ser preparado a partir de uma amina de partida com a fórmula R_1NH_2 ou uma amida da fórmula



dependendo da disponibilidade. As aminas, ou se encontram geralmente disponíveis, ou podem ser preparadas por processos conhecidos na técnica, por exemplo, os descritos in "Compendium of Organic Synthetic Methods", Harrison et. al. (Wiley-Interscience New York, 1971).

As amidas, quando não se encontram disponíveis, podem ser preparadas por reacção da amina com um cloreto de ácido apropriado da fórmula

-16-
Wifama



A temperatura desta reacção varia entre cerca de -40°C e cerca de $+30^{\circ}\text{C}$. Os dissolventes apropriados incluem dissolventes de hidrocarbonetos tais como tolueno e dissolventes de hidrocarbonetos clorados tais como cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloroeto de carbono, dicloreto de etileno, tetracloroetano e semelhantes, de preferência cloreto de metileno. Esta reacção é conduzida na presença de uma base, de preferência uma amina terciária. As bases apropriadas incluem trietilamina, quinolina, dimetilnilina, dietilanilina e a piridina. A trietilamina é a base preferida. A amida resultante é recuperada e purificada por meios convencionais.

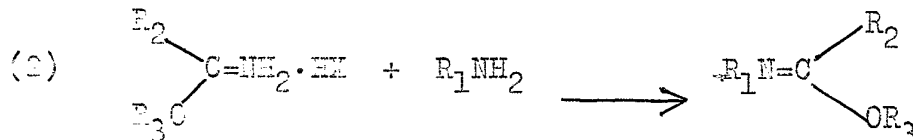
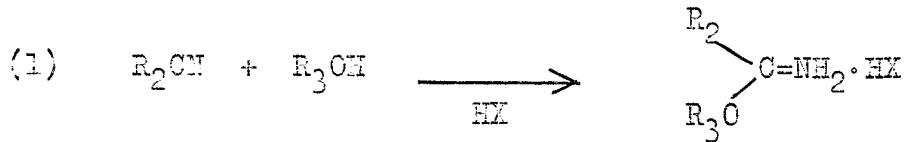
O halogeneto de imidoilo pode ser preparado a partir da amida, por reacção com um agente de halogenação, tal como pentacloroeto de fósforo ou fosgénio num dissolvente orgânico tal como o utilizado na produção da amida (de preferência o cloreto de metileno) ou alternativamente usando o oxiclureto de fósforo como dissolvente. A reacção é levada a cabo numa atmosfera inerte, durante um período de tempo que pode ir até 24 horas, de preferência de 1 a 24 horas a uma temperatura compreendida entre cerca de 0°C e 110°C .

Antes de se passar o produto contendo o cloreto de imidoilo para a fase final, dever-se-ão remover todas as substâncias, tais como o oxiclureto de fósforo ou o cloreto de hidrogénio, que possam reagir com o alcóxido na fase final. Isto pode ser realizado em geral por evaporação ou destilação.

Alternativamente, os compostos da presente invenção podem ser preparados por um processo, em duas fases, tal como se indica em seguida:

Wiferson

Processo (B)



em que "HX" representa um ácido mineral.

Na primeira fase, mistura-se o álcool apropriado (por exemplo, um álcool oxibenzílico) com um nitrilo tendo a fórmula R_2CN a uma temperatura compreendida entre cerca de $-20^{\circ}C$ e cerca de $+40^{\circ}C$. Em seguida, adiciona-se uma solução de um ácido mineral tal como ácido clorídrico, bromídrico, sulfúrico ou fosfórico (de preferência ácido clorídrico) dissolvido num dissolvente orgânico apropriado, a uma temperatura compreendida entre cerca de -5 e cerca de $40^{\circ}C$, de preferência $0^{\circ}C$, depois agita-se à temperatura ambiente, para produzir o sal de imidato correspondente. Os dissolventes apropriados para esta reacção incluem hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, tolueno, xileno ou naftaleno e éteres, tais como éter dietílico, éter diisopropílico, éter diamílico, furano, tetrahydrofurano e dioxano (de preferência dioxano). O tempo para a reacção pode ir até 52 horas. Os sais de imidato são novos e constituem um aspecto da presente invenção.

Na segunda fase, suspende-se o sal de imidato num dissolvente orgânico, tal como o utilizado na fase anterior, de preferência benzeno, e faz-se reagir com uma amina da fórmula R_1NH_2 . Faz-se reagir a mistura, opcionalmente com agitação, a uma temperatura compreendida entre cerca de

-50 e +30°C, de preferência à temperatura ambiente, durante um período de tempo necessário para conduzir a reacção, que pode ir até 120 horas. O produto de imidato final pode ser recuperado como no processo (A).

Processo (C):

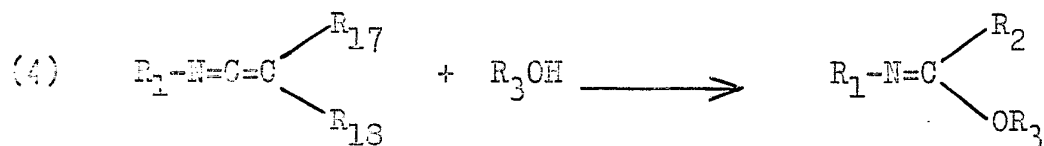
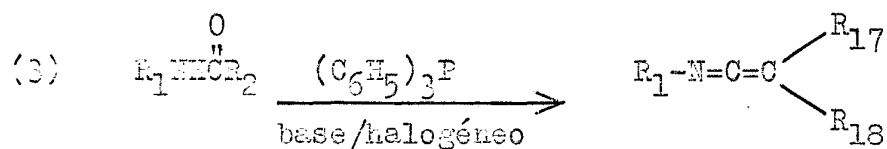
Pode ser usado um terceiro processo para a produção de muitos dos compostos da presente invenção, com excepção daqueles em que R₂ é um grupo que não tem alfa-hidrogénio, tal como ciano, butilo terciário, vinilo ou halogenovinilo. Este processo é conduzido por meio de uma cetenimina intermediária, que pode ser preparada da amida ou do halogeneto de imidoilo. No primeiro caso, faz-se reagir a amida (preparada por exemplo, tal como se descreveu no processo A) com uma base não dispendiosa e um composto de fósforo trivalente, de preferência trifenilfosfina. A base é, de preferência, uma amina terciária tal como trietilamina. A reacção é levada a cabo a uma temperatura compreendida entre -10°C e 40°C, na presença de um halogéneo, de preferência cloro ou bromo, e um dissolvente de hidrocarboneto aromático ou clorado, tal como benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metileno, dicloreto de etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tetracloroetano e semelhante, de preferência cloreto de metileno. A reacção pode ser então conduzida sob a temperatura de refluxo do dissolvente e a cetenimina recuperada de acordo com os métodos conhecidos na técnica.

Alternativamente, a cetenimina pode ser preparada por reacção do halogeneto de imidoilo com uma base, tal como se acabou de descrever, mas não estando presente qualquer halogéneo ou composto de fósforo trivalente.

Na segunda fase deste processo faz-se reagir a cetenimina com um álcool tendo a fórmula R₃OH na presença de

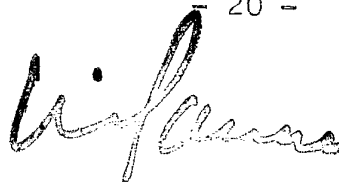
um dissolvente, de preferência um dissolvente de éter, tal como éter dietílico, éter dipropílico, éter diisopropílico, éter dibutílico, tetrahidrofurano ou 1,2-dimetoxietano e uma base de metal alcalino tal como hidreto de potássio ou de sódio, de preferência hidreto de sódio. Esta reacção é conduzida sob refluxo durante um período de tempo que seja necessário e que pode ir até 48 horas, de preferência de 2 a cerca de 10 horas, no final da qual se arrefece a mistura reaccional e se recupera o produto de imidato tal como se descreveu acima.

Este processo pode ser esquematizado pelo esquema geral



em que R_1 , R_2 e R_3 são tal como se descreveram anteriormente e R_{17} e R_{18} são independentemente hidrogénio, alquilo em C_1-C_6 , halogéneo, halogenoalquilo em C_1-C_5 , alcoxi em C_1-C_3 , alcenilo em C_2-C_5 ou halogenoalcenilo em C_2-C_5 ou R_{17} e R_{18} quando tomados conjuntamente são uma cadeia alquileno em C_2-C_3 , opcionalmente substituída por até 4 grupos metilo ou até 2 halogéneos.

As ceteniminas $R_1-\text{N}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup R_{17} \\ \diagdown R_{18} \end{array}$ são novas.



Processo (D):

Este processo pode ser usado como alternativa ao processo (A) para a preparação de compostos da presente invenção, a partir de álcoois (R_3OH) que sejam sensíveis a, e possam ser afectados de forma adversa (por exemplo decompostos) por bases fortes, tal como bases contendo metais alcalinos (por exemplo hidretos de metais alcalinos) usados para preparar os alcóxidos (R_3OM). Os álcoois que podem ser sensíveis a essas bases fortes incluem alcanóis de fenoxipiridilo, álcoois de alfa-etinilo (R_3 é etinilo), tais como o 1-(3-fenoxifenil)-2-propin-1-ol e o álcool tetrafluorpropargilbenzílico.

Os compostos deste tipo podem ser preparados pela reacção directa do álcool com o cloreto de imidoilo, na presença de uma base de amina terciária e uma quantidade de promoção da reacção de uma 4-(di-alquilo inferior)aminopiridina, de preferência 4-dimetilaminopiridina.

As aminas terciárias que podem ser usadas neste processo, incluem as trialquilaminas tais como trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina e semelhantes, incluindo as aminas terciárias tendo grupos alquilo misturados, N,N-dialquilanilinas tais como N,N-dimetilanilina, piridina e várias piridinas substituídas.

As aminas terciárias, preferidas principalmente por razões económicas, são a trietilamina, N,N-dimetilanilina e a piridina. A amina terciária pode ser mesmo uma quantidade adicional do promotor 4-(di-alquilo inferior)aminopiridina além da quantidade necessária para promover a reacção.

A amina terciária é de preferência usada numa quantidade estequiométrica relativamente ao álcool, mas pode ser usada num excesso dessa quantidade. O promotor 4-(di-

-alquilo inferior)aminopiridina pode ser usado numa quantidade compreendida entre cerca de 0,05 a cerca de 1 equivalente por equivalente de álcool de preferência entre cerca de 0,05 e cerca de 0,15 equivalente por equivalente, de preferência ainda cerca de 0,1.

Este processo é de preferência conduzido a temperaturas compreendidas entre cerca de 10°C e cerca de 50°C. Podem ser usadas temperaturas mais baixas, mas a taxa velocidade da reacção será muito mais lenta. O processo é levado a cabo na presença de um dissolvente inerte, tal como um hidrocarboneto aromático (por exemplo benzeno, tolueno ou xileno), um dissolvente clorado (tal como cloreto de metileno, dicloreto de etileno ou clorobenzeno) ou um éter (tal como éter dietílico, dioxano ou tetrahydrofurano).

Apesar deste processo ser particularmente apropriado para a preparação de compostos a partir de álcoois sensíveis a bases, pode ser usado para preparar compostos da presente invenção, em geral a partir de outros álcoois, tal como se descreveu.

Os compostos de alfa-fluorfenoxibenzilo são preparados a partir do halogeneto de alfa-fluorbenzilo (de preferência brometo) mais do que do álcool, por reacção com uma acida $R_1NHCOOR_2$ na presença de um agente de ligação de ião de halogeneto, tal como óxido de prata ou um sal de prata e um dissolvente inerte. As temperaturas reaccionais situam-se entre cerca de -20°C e cerca de 100°C.

Dão-se em seguida exemplos representativos da preparação de compostos da presente invenção de acordo com os processos acima descritos.



EXPERIÊNCIA 1

Preparação de Imidato de N-(3-cloro-4-fluorfenil)-O-(3-fenoxibenzil)isobutirilo

(Composto 38) (Processo A)

(a) Preparação da anilida

A uma solução agitada de 3-cloro-4-fluoranilina (10,0 g 0,069 moles) e trietilamina (11,2 ml, 0,08 moles) em 100 ml de cloreto de metileno, adicionou-se, gota a gota, cloreto de isobutírico (7,8 ml, 0,075 moles), com arrefecimento, num banho gelado. Depois da adição, deixou-se aquecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente, em cujo ponto se adicionaram 100 ml de água. Separaram-se as camadas aquosa e orgânica; secou-se a camada orgânica sobre sulfato de sódio anidro, e evaporou-se o dissolvente para proporcionar 15,2 g (103% de rendimento teórico) de um sólido côm de bronze, identificado por espectroscopia como sendo 3-cloro-4-fluorisobutirilanilida; p.f. 114-117°C.

(b) Preparação do cloreto de imidoilo

A uma solução da anilida preparada na fase (a) (2,1 g, 9,3 mmoles) em 50 ml de cloreto de metileno, sob uma atmosfera de argon, adicionou-se pentacloreto de fósforo (1,93 g, 9,3 mmoles). Depois de duas horas, evaporou-se o dissolvente a 20 mmHg, e o óleo castanho resultante foi ainda evaporado a 40°C e menos de 1 mmHg. O produto, N-(1-cloro-2-metilpropilideno)-3-cloro-4-fluoranilina foi transferido para a fase seguinte sem mais purificação.

(c) Preparação do alcóxido de sódio

Preparou-se uma suspensão de hidreto de sódio (0,26 g, 11 mmoles) em tetrahidrofurano (40 ml) e agitou-se sob uma atmosfera de argon. A esta suspensão adicionou-se

álcool 3-fenoxibenzílico (1,75 ml, 10 mmoles). Aqueceu-se a mistura resultante a refluxo, durante 0,5 hora e depois arrefeceu-se. Obteve-se uma solução amarelo pálida de 3-fenoxibenzil-alcoóxido de sódio que continha uma pequena quantidade de sólido cinzento.

(d) Preparação do imidato

A solução de alcoóxido produzida na fase (c) adicionou-se cloreto de imidoilo preparado na fase (b), dissolvido em cerca de 10 ml de tetrahydrofurano, à temperatura ambiente, enquanto se arrefecia durante vários minutos. Ao fim de uma hora, vazou-se a mistura do produto para dentro de 200 ml de hexano e filtrou-se através de uma almofada de gel de sílica. Evaporou-se o dissolvente para produzir 3,0 g (32% de rendimento teórico) de um óleo bronze que foi ainda purificado por cromatografia, sobre gel de sílica. A evaporação do dissolvente, a partir da fracção do produto, deu 2,4 g (65% de rendimento teórico) de um óleo viscoso, praticamente incolor, identificado por espectroscopia como o produto desejado.

EXEMPLO 2

(Processo B)

Este exemplo ilustra a preparação do composto do Exemplo 1 pelo segundo processo descrito, através do sal de imidato intermediário.

(a) Arrefeceu-se para 0°C uma solução de álcool 3-fenoxibenzílico (10 ml, 57,4 mmoles) e isobutironitrilo (5,2 ml, 57,38 mmoles). Adicionaram-se em seguida 12,5 ml de uma solução 4,1 molar de HCl anidro (62,5 mmoles) em dióxano, gota a gota, seguidos de agitação a 25°C durante 16 horas. O produto cloridrato do imidato de O-(3-fenoxibenzil)isobutirilo separou-se como um sólido branco.

24 -
W. F. ...

(b) O sal de cloridrato do imidato acima obtido (0,99 g, 3,2 mmoles) foi suspenso em 15 ml de benzeno e adicionaram-se 0,60 g (4,1 mmoles) de 3-cloro-4-fluoranilina. Em seguida agitou-se a mistura a 25°C durante 72 horas e filtrou-se através de gel de sílica. Concentraram-se os filtrados combinados, sob pressão reduzida, e purificaram-se sobre gel de sílica usando 5% de acetato de etilo em hexano como eluente. Obtiveram-se 0,73 g do produto desejado, com 77% de pureza.

EXEMPLO 3

Preparação de
imidato de N-(3,4-difluorfenil)-O-(4'-flúor-3-fenoxibenzil)-
-isobutirilo

(Composto 66) (Processo C)

Este exemplo ilustra a produção de um composto da presente invenção de acordo com o terceiro processo, através de uma cetenimina intermediária.

(a) Preparou-se uma mistura que continha 3,4-difluoroisobutiril-anilida (4,0 g, 20,1 mmoles) preparada de forma análoga ao Exemplo 1, fase (a)), trietilamina (6 ml, 43 mmoles) e trifetilfosfina (5,3 g, 20,2 mmoles) e 50 ml de cloreto de metileno. Arrefeceu-se a mistura para 0°C, e depois adicionou-se bromo, gota a gota, (1,0 ml, 20 mmoles). Levou-se então a mistura a refluxo, durante 2 horas, arrefeceu-se para a temperatura ambiente e concentrou-se sob pressão reduzida. Extraiu-se o resíduo com 50 ml de hexano; filtrou-se o extracto e concentrou-se sob pressão reduzida, para originar 3,34 g da cetenimina impura.

(b) A cetenimina assim preparada foi combinada com álcool 3-(4-fluorfenoxi)benzílico (obtido por exemplo, pelo método de Fuchs et al., Patente U.S. 4 242 357) 0,80 g, 3,7

25 -
Wifama

mmoles) e dissolveu-se a mistura resultante em 50 ml de 1,2-dimetoxietano. Adicionou-se hidreto de sódio (0,10 g, 4,2 mmoles) e aqueceu-se a mistura a refluxo durante 2 horas. Deixou-se arrefecer a mistura resultante, filtrou-se e concentrou-se. Purificou-se o produto impuro por cromatografia em gel de sílica usando acetato de etilo a 5% em hexano como eluente. Obtiveram-se 1,05 g (72% de rendimento teórico) do produto desejado.

EXEMPLO 4

Preparação de

N-(4-clorofenil)-O-(3-fenoxibenzil)ciclopropilcarboximidato

(Composto 35) (Processo A)

Dissolveu-se N-(4-clorofenil)ciclopropano-carboxamida (4,0 g 20,4 mmoles) preparada a partir de 4-clorocloroanilina e cloreto do ácido ciclopropano-carboxílico de forma análoga ao Exemplo 1, fase (a)), em 50 ml de cloreto de metileno e tratou-se com PCl_5 (4,25 g, 20,4 mmoles), tudo ao mesmo tempo, sob uma atmosfera de argon. Depois de 20 minutos, adicionou-se n-pentano e filtrou-se o sólido. Evaporaram-se os dissolventes a 50°C originando um óleo residual castanho claro, o cloreto de imidoilo desejado. Este foi retirado numa pequena quantidade de tetrahydrofurano seco.

O cloreto de imidoilo assim preparado foi depois adicionado a uma solução de 3-fenoxibenzil-alcóxido de sódio, preparado usando 4,1 g de álcool 3-fenoxibenzílico e 0,5 g de hidreto de sódio, como no Exemplo 1, fase (c). Deixou-se repousar a mistura durante 4 horas à temperatura ambiente e depois aqueceu-se ligeiramente a refluxo e arrefeceu-se. Adicionaram-se água e hexanos e separaram-se as fases aquosa e orgânica. Lavou-se a camada orgânica com água, seccou-se sobre sulfato de magnésio e evaporou-se. Dissolveu-

-se o resíduo em hexanos e filtrou-se através de gel de sílica. A evaporação deu um óleo incolor, identificado por espectroscopia como sendo o produto desejado.

EXEMPLO 5

Preparação de

N-(3-trifluormetilfenil)-O-(3-fenoxibenzil)dicloroacetimidoato

(Composto 72) (Processo A)

Num recipiente combinaram-se 4,2 g (20,2 moles) de pentacloreto de fósforo, 3-trifluormetildicloroacetanilida 5,4 g, 19,3 moles preparado de forma análoga ao Exemplo 1, fase (a) e oxicloreto de fósforo (dissolvente) sob argon. Aqueceu-se a mistura a 60°C durante várias horas; em seguida, adicionaram-se hexanos e filtrou-se a solução resultante. Evaporou-se o filtrado e retirou-se o cloreto de imidoilo do produto, um óleo, numa pequena quantidade de tetrahydrofurano seco.

O cloreto de imidoilo assim preparado foi adicionado a uma solução de 3-fenoxibenzil-alcóxido de sódio (preparado de forma análoga ao Exemplo 1, fase (c) a partir de 4,0 g de álcool 3-fenoxibenzílico e 0,5 g de hidreto de sódio).

Agitou-se a mistura resultante durante a noite à temperatura ambiente, depois adicionou-se água e hexanos, separou-se a fase da mistura, lavou-se com HCl a 5% e uma solução saturada de bicarbonato de sódio, secou-se sobre sulfato de magnésio e evaporou-se para produzir um óleo. Este óleo foi depois purificado por cromatografia sobre gel de sílica para dar um óleo amarelo pálido identificado por espectroscopia como sendo o produto desejado.

-27 -
W. F. ...

EXEMPLO 6

Preparação de

N-(3,4-metilenodioxifenil)-O-(3-fenoxibenzil)propionimidato

(Composto 139) (Processo A)

Este composto foi preparado de forma análoga ao Exemplo 1 a partir de 2,0 g (10,4 mmoles) de 3,4-metilenodioxipropionanilida (ela própria preparada a partir de 3,4-metilenodioxianilina e cloreto de propionilo) 2,26 g de álcool 3-fenoxibenzílico e 0,29 g de hidreto de sódio. Obtiveram-se 1,9 g (50% de rendimento teórico) de um óleo viscoso incolor, identificado por espectroscopia como sendo o produto desejado.

EXEMPLO 7

Preparação de

N-(3-cloro-4-fluorfenil)-O- $\sqrt{1}$ -(3-fenoxifenil)-2-propin-1-
-il-7-isobutirimidato

(Composto 533) (Processo D)

(a) Preparação do álcool

Preparou-se uma solução contendo 2,4 g (24 mmoles) de trimetilsililacetileno em 50 ml de tetrahidrofurano. Manteve-se a temperatura a -78°C com agitação. Em seguida adicionou-se lentamente 10,0 ml de uma solução 2,5 M de n-butil-lítio em hexanos. Depois de se agitar durante mais 15 minutos, adicionaram-se 3,5 ml (4,0 g, 20 mmoles) de 3-fenoxibenzaldeído. Agitou-se a solução a -78°C durante 10 minutos e deixou-se aquecer para a temperatura ambiente durante 30 minutos.

A reação foi parada com bicarbonato de sódio a 5%. Removeu-se o tetrahidrofurano em vácuo, extraiu-se a fase aquosa com cloreto de metileno e combinaram-se as ca-

matas orgânicas e secaram-se para produzirem um óleo claro.

Agitou-se uma solução do óleo claro em metanol com carbonato de potássio, depois concentrou-se, dissolveu-se em água e extraiu-se com éter. O álcool desejado 1-(3-fenoxifenil)-2-propin-1-ol (4,3 g, 96% de rendimento teórico), um óleo amarelo claro, foi obtido a partir dos extractos de éter.

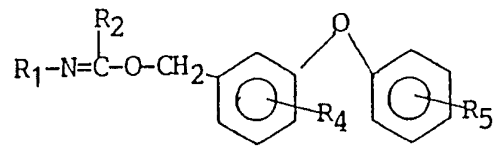
(b) Preparação do imidato

A uma solução de 0,7 g (3,0 mmoles) de cloreto de N-3-cloro-4-fluorfenil-isobutirimidoilo [preparado como no Exemplo 1 (a)-(b)] adicionou-se trietilamina (0,63 ml, 0,45 g, 4,5 mmoles), 1-(3-fenoxifenil)-2-propin-1-ol (preparado tal como se disse acima) (1,0 g, 4,5 mmoles) e 4-dimetilaminopiridina (50 mg, 0,4 mmoles). Agitou-se a mistura durante 24 horas à temperatura ambiente, concentrou-se e diluiu-se com 100 ml de hexano. Filtrou-se a pasta fluída resultante através de alumina e concentrou-se para dar 0,90 g (70% de rendimento teórico) do composto desejado.

As Tabelas 1 e 2 mostram compostos representativos da presente invenção, preparados de acordo com um método tal como se descreveu acima. A Tabela 1 contém compostos em que R₃ é um agrupamento 3-fenoxibenzilo não substituído ou substituído. A Tabela 2 contém compostos em que R₃ representa outros agrupamentos. Quase todos os compostos foram produzidos como óleos; todas as estruturas foram confirmadas por análise espectroscópica.

Por conveniência, uma vez que quase todos os compostos nas tabelas são do tipo em que R₁ é um anel de fenilo substituído ou não substituído, as tabelas mostram apenas os substituintes (se existirem) nesse anel, com H = fenilo não substituído, 3-Cl=3-clorofenilo, 3-Cl,4F = 3-cloro-4-fluorfenilo e semelhantes. Os compostos de naftilo são assim indicados.




T A B E L A 1

(R₁ = fenilo não-substituído ou substituído)

Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
1	3-Cl	CHCl ₂	H	H
2	4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
3	4-Cl	-CCl ₂ CH ₃	H	H
4	2,4-Cl	CHCl ₂	H	H
5	4-Cl		H	H
6	4-Cl	CH ₃ -C=CH ₂	H	H
7	3-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
8	4-Cl		H	H
9	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
10	3,5-Cl	i-C ₄ H ₉	H	H
11	4-Cl	C ₂ H ₅	H	H
12	3-Cl	t-C ₄ H ₉	H	H
13	2,5-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
14	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H





Handwritten signature

T A B E L A 1 (Cont.)


Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
15	4-Cl		H	H
16	3,5-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
17	2-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
18	2,4,5-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
19	2,4,6-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
20	3,4,5-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
21	4-Cl	-CN	H	H
22	4-Cl	-CH(CH ₃)OCH ₃	H	H
23	4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	H
24	3-Cl		H	H
25	3,4-Cl	t-C ₄ H ₉	H	H
26	4-Cl	sec-C ₄ H ₉	H	H
27	3,4-Cl	-CHClCH ₃	H	H
28	2,3-Cl	C ₂ H ₅	H	H
29	4-Cl	CHCl ₂	H	H
30	4-Cl	t-C ₄ H ₉	H	H
31	4-Cl	CH ₂ Cl	H	H
32	4-Cl		H	H
33	4-Cl	-CHClCH ₃	H	H
34	2-Cl	CHCl ₂	H	H
35	4-Cl	CF ₃	H	H
36	3,4-Cl	C ₂ H ₅	H	H
37	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-F
38	3,4-Cl	n-C ₃ H ₇	H	H
39	3,4-Cl	sec-C ₄ H ₉	H	H

Wip^{B1}

T A B E L A 1 (Cont.)



Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
40	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	3-F
41	H	CHCl ₂	H	H
42	H	CH ₃	H	H
43	H	i-C ₃ H ₇	H	H
44	4-F	CHCl ₂	H	H
45	4-F		H	H
46	4-F	i-C ₃ H ₇	H	H
47	3-F	i-C ₃ H ₇	H	H
48	4-F	t-C ₄ H ₉	H	H
49	4-F	-C=CCl ₂ Cl	H	H
50	4-F	CHF ₂	H	H
51	2,3,4,5,6-F	i-C ₃ H ₇	H	H
52	2,4-F	i-C ₃ H ₇	H	H
53	4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	H
54	3,4-F	i-C ₃ H ₇	H	H
55	3,5-F	i-C ₃ H ₇	H	H
56	2,5-F	i-C ₃ H ₇	H	H
57	2,3,5,6-F	i-C ₃ H ₇	H	H
58	2,4,5-F	i-C ₃ H ₇	H	H
59	2,4-F	C ₂ H ₅	H	H
60	3,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
61	4-CF ₃	CHCl ₂	H	H
62	4-CF ₃		H	H
63	4-OCF ₃		H	H
64	4-OCF ₃	CHCl ₂	H	H
65	2-Cl,4-CF ₃		H	H

T A B E L A 1 (Cont.)

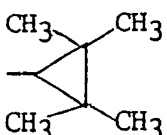
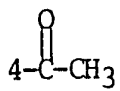
Comp. No.	Fenilo Subst.	<u>R₂</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>
66	3-CF ₃	CHCl ₂	H	H
67	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
68	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
69	2,5-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
70	4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
71	3-CF ₃ ,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
72	2-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
73	2-CH ₃ ,3-F	i-C ₃ H ₇	H	H
74	2-CH ₃ ,5-F	i-C ₃ H ₇	H	H
75	3-F,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
76	3-OCH ₃ ,5-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
77	3-CF ₃ ,5-F	i-C ₃ H ₇	H	H
78	3,5-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
79	2-F,4-Br	i-C ₃ H ₇	H	H
80	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
81	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	H
82	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	H
83	3-Cl,4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
84	2-F,5-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
85	3-Cl,4-F	C ₂ H ₅	H	H
86	3-CF ₃		H	H
87	3-CH ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	H	H
88	3-CF ₃	t-C ₄ H ₉	H	H
89	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
90	3-Cl,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
91	3,5-Cl,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
92	2,6-Cl,4-NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H
93	2-Cl,5-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
94	2-Cl,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H

3
Wifana

T A B E L A 1 (Cont.)

Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
95	3-Cl, 4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
96	2-CH ₃ , 4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
97	2-CH ₃ , 3-Cl	CHCl ₂	H	H
98	(4-cloro-alfanaftilo)	CHCl ₂	H	H
99	2, 5-OCH ₃ , 4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
100	2-Cl, 3, 6-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
101	3, 5-Cl, 4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
102	3-C(=O)C ₂ H ₅ , 4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
103	3-Cl, 4-SC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
104	3-Cl, 4-C(=O)C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
105	3-NO ₂ , 4-Cl	t-C ₄ H ₉	H	H
106	3-Cl, 4-Br	t-C ₄ H ₉	H	H
107	3-Cl, 4-CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H
108	3-Cl, 4-CN	-C(CH ₃) ₂ Cl	H	H
109	2-CH ₃ , 4-Cl	t-C ₄ H ₉	H	H
110	3-Cl, 4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-F
111	(4-cloro-alfanaftilo)	-C(CH ₃) ₂ Cl	H	H
112	3-Cl, 4-SO ₂ C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
113	3-Cl, 4-F		H	H
114	3-(pirid-2-iloxi)	i-C ₃ H ₇	H	H
115	3-Cl, 4-F	C ₂ H ₅	H	4-F
116	3-Cl, 4F		H	4-F
117	3-Cl, 4-F	C ₂ F ₅	H	H
118	3-Cl, 4-F	CHBrCH ₃	H	H


T A B E L A 1 (Cont.)

Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
119	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	2-F
120	3-CF ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
121	3-Cl,4-F	n-C ₄ H ₉	H	H
122	3-Cl,4-F	sec-C ₄ H ₉	H	H
123	3-Cl,4-F	n-C ₃ H ₇	H	H
124	3-Cl,4-F		H	H
125	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	3-F
126	3-CN	i-C ₃ H ₇	H	H
127	3-CH ₃ ,4-Br	i-C ₃ H ₇	H	H
128	3-Br	i-C ₃ H ₇	H	H
129	2,4-F,6-Br	i-C ₃ H ₇	H	H
130	2,6-Br,4-F	i-C ₃ H ₇	H	H
131	4-Br	i-C ₃ H ₇	H	H
132	2-Br	i-C ₃ H ₇	H	H
133	2-CH ₃ ,4-Br	i-C ₃ H ₇	H	H
134	3-Br	t-C ₄ H ₉	H	H
135	4-Br	t-C ₄ H ₉	H	H
136	3-I	i-C ₃ H ₇	H	H
137	4-I	i-C ₃ H ₇	H	H
138	4-OC ₂ H ₅	CHCl ₂	H	H
139	4-CH ₃	CHCl ₂	H	H
140	4-(t-C ₄ H ₉)	CHCl ₂	H	H
141	4-SCH ₃	CHCl ₂	H	H
142	4-SCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
143	3-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
144	4-(i-C ₃ H ₇)	i-C ₃ H ₇	H	H
145	2-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
146	2,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
147		i-C ₃ H ₇	H	H

T A B E L A 1 (Cont.)

Comp. No.	Fenilo Subst.	<u>R₂</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>
148	2,3-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
149	2-CH ₃ ,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
150	2-OCH ₃ ,5-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
151	4-C(=O)CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
152	4-(n-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	H	H
153	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	H	H
154	3-C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
155	3-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
156	4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
157	4-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
158	3,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
159	4-C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	4-F
160	4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
161	4-C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
162	3-C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	H	H
163	4-C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	H	H
164	4-OC ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	H	H
165	4-(i-C ₃ H ₇)	t-C ₄ H ₉	H	H
166	3-SCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
167	3,4-CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H
168	3-C(=O)C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	H	H
169	3,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
170	3-C(=O)CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
171	3-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
172	4-CN	i-C ₃ H ₇	H	H
173	4-NO ₂	CHCl ₂	H	H
174	3-NO ₂	CHCl ₂	H	H
175	3-NO ₂	t-C ₄ H ₉	H	H
176	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	4-F

T A B E L A 1 Cont.

Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
177	3,4-(-OCH ₂ O-)		H	H
178	3,4-(-OCH ₂ O-)	C ₂ H ₅	H	H
179	3,4-(OC ₂ H ₄ O-)	i-C ₃ H ₇	H	H
180	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	H
181	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	4-F	H
182	3,4-[-OC(CH ₃) ₂ O-]	i-C ₃ H ₇	H	H
183	3,4-(OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	2-F
184	4-OCH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H
185	3,4-(OCH ₂ O-)	sec-C ₄ H ₉	H	H
186	4-C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
187	3,4-(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -)	i-C ₃ H ₇	H	H
188	3-4-(-OCH ₂ O-)	n-C ₃ H ₇	H	H
189	4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-F
190	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	2-F
191	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	2, 4-F
192	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	3-F
193	3-CF ₃ , 4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-F
194	3-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-F
195	3-CF ₃ , 4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	3-F
196	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-CN
197	4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
198	2, 3, 4, 5, 6-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
199	3, 5-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
200	3-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
201	3-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-F
202	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-F
203	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	3-Cl
204	3-Cl, 4-F	t-C ₄ H ₉	H	4-F
205	4-F	i-C ₃ H ₇	H	3-Cl
206	4-F	i-C ₃ H ₇	H	2, 4-F



T A B E L A 1 Cont.

Comp. No.	Phenyl Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
207	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	3-Cl
208	4-CN	i-C ₃ H ₇	H	3-Cl
209	2,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
210	3-Cl,4-F	sec-C ₄ H ₉	H	4-F
211	3,4-Cl	sec-C ₄ H ₉	H	4-F
212	3,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-CN
213	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	2,4-F
214	3,4-F	i-C ₃ H ₇	H	2,4-F
215	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	3,5-F
216	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
217	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	3,4-F
218	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	3,4-F
219	3-4-[-OC(CH ₃) ₂ O-]	i-C ₃ H ₇	H	4-F
220	4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-OCH ₃
221	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-OCH ₃
222	3-F,4-CN	i-C ₃ H ₇	H	4-F
223	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-OCH ₃
224	3-Cl,4-F	-C(CH ₃) ₂ Cl	H	4-F
225	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-CH ₃
226	4-Br	i-C ₃ H ₇	H	4-F
227	4-CN	i-C ₃ H ₇	H	4-F
228	4-(i-C ₃ H ₇)	i-C ₃ H ₇	H	4-F
229	3-Br	i-C ₃ H ₇	H	4-F
230	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	6-F	4-F
231	4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-CH ₃
232	2,3,4,5,6-F	i-C ₃ H ₇	H	2,4-F
233	3-F,4-CN	i-C ₃ H ₇	H	H
234	4-I	i-C ₃ H ₇	H	4-F
235	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	H	4-F
236	3-CH ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
237	4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-Br

T A B E L A 1 Cont.

Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
238	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-Br
239	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
240	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
241	3,4-[-OC(CH ₃) ₂ O-]	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
242	3,4-[-OC(CH ₃) ₂ O-]	i-C ₃ H ₇	4-F	H
243	3,4-(-CH ₂ CH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	H
244	3,4-(-OCF ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	4-F
245	3,4-(-OCF ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	H
246	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	4-CF ₃
247	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-CF ₃
248	3,4,5-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
249	2,3-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
250	2,5-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
251	3,4-Br	i-C ₃ H ₇	H	4-F
252	3,4-Br	i-C ₃ H ₇	H	H
253	3-Br, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
254	3-Br, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	H
255	3-I	i-C ₃ H ₇	H	4-F
256	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-SCH ₃
257	4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-SCH ₃
258	3-Cl, 4-F	C ₂ F ₅	H	4-F
259	4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-Br
260	3-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-Br
261	3-Cl, 4-F	sec-C ₄ H ₉	4-F	H
262	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	2-F	4-F
263	2-CH ₃ , 5-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
264	2-OCH ₃ , 5-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
265	4-F	i-C ₃ H ₇	H	3,4-F
266	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
267	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
268	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F

T A B E L A 1 Cont.

Comp. No.	Fenilo Subst.	<u>R₂</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>
269	4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
270	3-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
271	3-NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
272	3-SCF ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-F
273	3-Br, 4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
274	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	6-Cl	4-F
275	3,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-Br
276	3-Br, 4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-Br
277	3-CF ₃ , 4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
278	3,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
279	3-I	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
280	4- 	i-C ₃ H ₇	H	4-F
281	3-I, 4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
282	3-F, 4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
283	3,4-[OC(CH ₃) ₂ O-]	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
284	3,4-(-OCF ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
285	3,4-(-OCF ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	4-F	H
286	4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
287	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
288	3-OCF ₂ CHF ₂	i-C ₃ H ₇	H	4-F
289	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
290	4-Cl	-CH(C ₂ H ₅) ₂	H	4-F
291	3-CF ₃	-CH(C ₂ H ₅) ₂	H	4-F
292	2,4-Cl, 5-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
293	3-NO ₂ , 4-F	i-C ₃ H ₇	H	H
294	3-CF ₃		H	4-F
295	3,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
296	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl

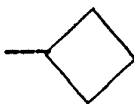
40
Wilson

T A B E L A 1 Cont.

Comp. No.	Fenilo Subst.	<u>R₂</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>
297	3-CF ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
298	3-Br,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
299	3-Br,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	H
300	3-CF ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	H
301	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
302	3-NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H
303	2-Cl,5-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
304	2,3,5,6-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
305	3-Cl,4-F	CHBrCH ₃	H	4-F
306	3,4-(OCH ₂ O-)	CHBrCH ₃	H	H
307	3-CF ₃ ,4-NO ₂	i-C ₃ H ₇	H	H
308	3-Cl,4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	H	4-F
309	3-Cl,4-F	CF(CH ₃) ₂	H	4-F
310	3-Cl,4-F	CF(CH ₃) ₂	4-F	4-F
311	2,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
312	2,4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-F
313	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
314	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
315	3-Cl,4-F	CF(CH ₃) ₂	H	2,4-F
316	3-Cl,4-F	CF(CH ₃) ₂	6-F	4-F
317	4-(i-C ₃ H ₇)	sec-C ₄ H ₉	H	H
318	3,4-F	CF(CH ₃) ₂	H	4-F
319	3-CF ₃	CF(CH ₃) ₂	H	4-F
320	4-(i-C ₃ H ₇)	C ₂ H ₅	H	4-F
321	4-(i-C ₃ H ₇)	CH(C ₂ H ₅) ₂	H	H
322	4-(i-C ₃ H ₇)	t-C ₄ H ₉	H	4-F
323	4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
324	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
325	4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
326	3-I,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl

Wifana

T A B E L A 1 Cont.

<u>Comp. No.</u>	<u>Fenilo Subst.</u>	<u>R₂</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>
327	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	5-F	4-F
328	3-Cl,4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	5-F	4-F
329	4-(i-C ₃ H ₇)	i-C ₄ H ₉	H	4-F
330	2,4-F,3-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
331	2,4-F,3-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
332	2,4-F,3-Cl	i-C ₃ H ₇	H	H
333	4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
334	3-I,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	H
335	4-I	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
336	3,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	H
337	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
338	4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
339	4-(i-C ₃ H ₇)		H	H
340	3-CF ₃ ,4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
341	3-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
342	3-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
343	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	4,6-F	4-F
344	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	H	4-CH ₃
345	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	H	4-OCH ₃
346	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	3,4-F
347	4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	3,4-F
348	2,3,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
349	2,3,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
350	3-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	H	4-F
351	2-F,4-Br	i-C ₃ H ₇	H	4-F
352	2,4-F,3-Cl	i-C ₃ H ₇	H	4-F
353	4-SCH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
354	3-F,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
355	3-F,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F

42
Wifara

T A B E L A 1 Cont.



Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
356	3-Cl,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
357	3-Cl,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
358	3-CH ₃ ,4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	H
359	3-CH ₃ ,4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
360	4-C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-F	H
361	4-C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
362	3-SCH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
363	3,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
364	3-CF ₃ ,4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
365	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
366	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
367	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	4-(t-C ₄ H ₉)
368	3-Cl,4-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
369	3-Cl,4-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
370	3-Cl,4-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-F	H
371	4-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	H
372	4-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
373	4-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-F	H
374	3-Cl,4-I	i-C ₃ H ₇	H	4-F
375	3-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
376	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	H
377	3-Br,4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
378	4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
379	3-Br,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
380	3-Cl,4-Br	1-C ₃ H ₇	H	4-Cl
381	3-Cl,4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
382	3-Cl,4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
383	3,4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
384	3,4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	H
385	3-Cl,4-I	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
386	3-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl



T A B E L A 1 Cont.

Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
387	3-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	H
388	3-CF ₃ ,4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	H
389	3-I	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
390	3-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
391	4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
392	4-CN	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
393	4-CN	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
394	4-CN	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
395	2,4-F,3-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
396	3-CH ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
397	3-CH ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
398	3-Br,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
399	3-CH ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
400	3-CH ₃ ,4-F	i-C ₃ H ₇	4-F	H
401	3-CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
402	3-Cl,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-F
403	3-Cl,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
404	3-Cl,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
405	3-CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-F
406	3,4-CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
407	3-CH ₃ ,4-Br	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
408	3-Cl,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
409	3-Cl,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
410	3-Cl,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
411	2-C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	4-F
412	4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
413	3-I,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
414	4-SO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
415	3-Cl,4-F	-CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	4-Cl
416	3-Cl,4-F	-CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	H
417	3-Cl,4-F	-CH(CH ₃)=CH ₂	H	H

T A B E L A 1 Cont.

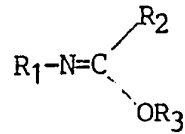
Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
418	4-OCF ₂ CHFCl	i-C ₃ H ₇	H	H
419	4-OCF ₂ CHFCl	i-C ₃ H ₇	4-F	H
420	3-Cl,4-OCH ₂ CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-F
421	3-Cl,4-OCH ₂ CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
422	4-OCH ₂ CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
423	4-OCH ₂ CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
424	3-Cl,4-OCH ₂ CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
425	3-Cl,4-OCH ₂ CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	H
426	3-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
427	2-Cl,4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	4-F
428	2-Cl,4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
429	3-F,4-OCH ₂ CF ₃	i-C ₃ H ₇	H	Cl
430	4-CF ₃	-CH(CH ₃)=CH ₂	H	H
431	4-CF ₃	-CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	H
432	4-CF ₃	-CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	4-Cl
433	3-Br,4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
434	3-Br,4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
435	3-F,4-OCH ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
436	3-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl
437	3-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
438	3-Cl,4-C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	4-F
439	3-F,4-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	4-F	H
440	4-n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
441	3-F,4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-F
442	4-CF ₃	-CH(CH ₃)=CH ₂	H	4-F
443	4-CF ₃		4-F	H
444	4-CF ₃		4-F	4-Cl

45
Wifams

T A B E L A 1 Cont.)

<u>Comp.</u> <u>No.</u>	<u>Fenilo Subst.</u>	<u>R₂</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>
445	2-NO ₂ ,4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	4-F	H
446	3-Br,4-OC ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	H	4-F
447	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-I
448	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	4-Cl	4-F
449	3-I,4-F	i-C ₃ H ₇	H	4-F
450	3,4-(-OCF ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl
451	2,4-F,3-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	H
452	3-OCH ₂ CF ₃ ,4-Cl	i-C ₃ H ₇	4-F	4-Cl

T A B E L A 2



(R₁ = fenilo não-substituído ou substituído)

Comp. No.	Fenib Subst.	R ₂	R ₃
453	4-Cl	CHCl ₂	
454	2,3-Cl	CHCl ₂	
455	4-Cl	i-C ₃ H ₇	
456	4-F	i-C ₃ H ₇	
457	4-Cl	i-C ₃ H ₇	
458	4-F	i-C ₃ H ₇	
459	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
460	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	

T A B E L A 2 (Cont.)






















Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₃
461	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
462	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
463	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
464	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	
465	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	
466	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	
467	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	
468	3,4-[-OC(CH ₃) ₂ O-]	i-C ₃ H ₇	
469	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
470	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	

T A B E L A 2 (Cont.)

Comp. No.	Fenilo Subst.	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>
471	3-Cl,4-I	i-C ₃ H ₇	
472	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
473	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
474	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
475	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
476	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
477	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
478	4-Br	i-C ₃ H ₇	
479	3-Cl-4-F	i-C ₃ H ₇	
480	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	

Wifanus

T A B E L A 2 (Cont.)

Comp. No.	Phenilo Subst.	R ₂	R ₃
481	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -OCH ₂ CH=CH ₂
482	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -CH ₂ - 
483	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -CH ₂ - 
484	4-Cl	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -CH ₂ - 
485	3,4-F	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -CH ₂ - 
486	2,4-F	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -CH ₂ - 
487	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -OCH ₂ -  -F
488	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -OCH ₂ -  -F
489	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -OCH ₂ -  -F
490	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -OCH ₂ -  -F
491	4-F	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -  -CH ₂ - 

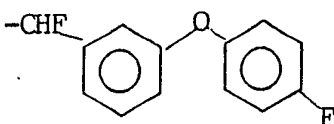
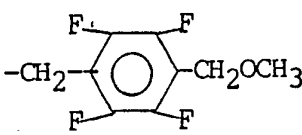
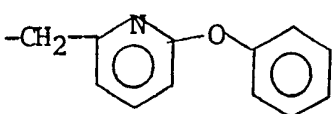
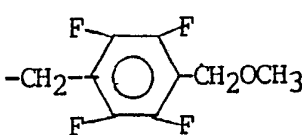
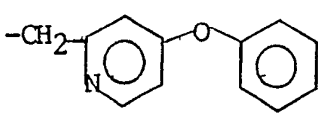
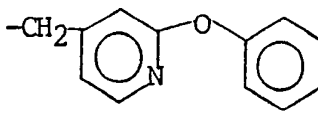
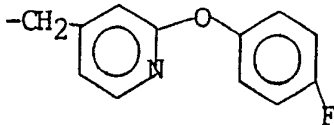
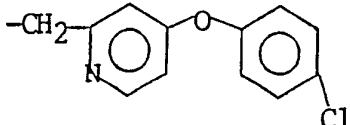
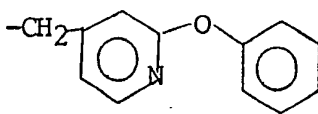
Wifan

T A B E L A 2 (Cont.)

Comp. No.	Phenilo Subst.	R ₂	R ₃
492	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
493	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
494	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
495	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
496	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	
497	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	
498	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
499	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
500	2,4-F,3-Cl	i-C ₃ H ₇	
501	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	

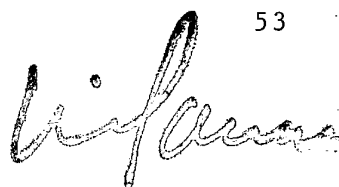
W. J. ...

T A B E L A 2 (Cont.)

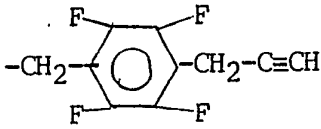
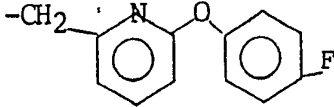
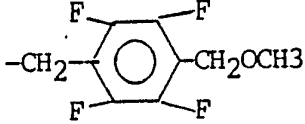
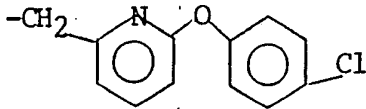
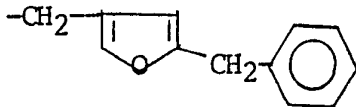
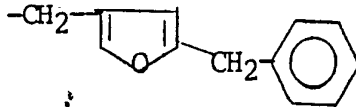
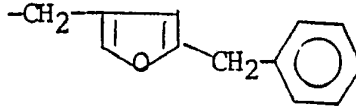
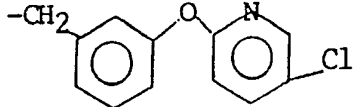
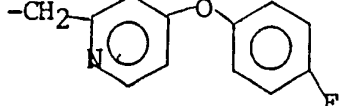
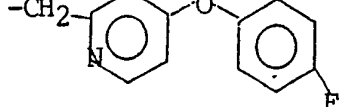
Comp. No.	Fenilo Subst.	R ₂	R ₃
502	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
503	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
504	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
505	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
506	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
507	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
508	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
509	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
510	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	

T A B E L A 2 (Cont.)

Comp. No.	Fenilø Subst.	R ₂	R ₃
511	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
512	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
513	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
514	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	
515	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	
516	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
517	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
518	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
519	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	



T A B E L A 2 (Cont.)

Comp. No.	Phenyl Subst.	R ₂	R ₃
520	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	
521	2,4-F, 3-Cl	i-C ₃ H ₇	
522	2,4-F, 3-Cl	i-C ₃ H ₇	
523	3,4-Cl	i-C ₃ H ₇	
524	3,4-F	C ₂ H ₅	
525	3,4-F	t-C ₄ H ₉	
526	3,4-F	CH ₃	
527	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	
528	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
529	3-Cl, 4-F	i-C ₃ H ₇	

T A B E L A 2 (Cont.)

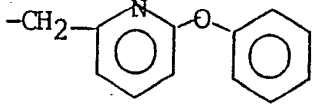
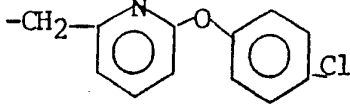
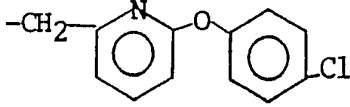
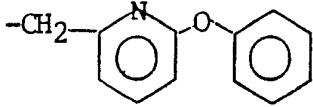
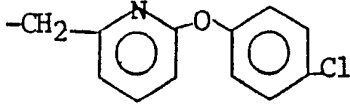
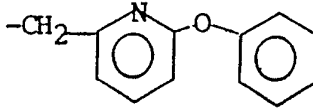
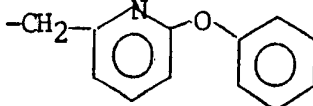
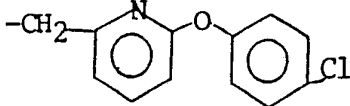
Comp. No.	Phenyl Subst.	R ₂	R ₃
530	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
531	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
532	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	
533	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
534	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
535	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
536	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	
537	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
538	4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	
539	4-NO ₂	i-C ₃ H ₇	
540	3,4-(-OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	

T A B E L A 2 (Cont.)

Comp. No.	Fenilo Subst.	R2	R3
541	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	
542	4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	
543	4-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
544	4-(t-C ₄ H ₉)	i-C ₃ H ₇	
545	3-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
546	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
547	3,4-(OCH ₂ O-)	i-C ₃ H ₇	
548	3-CF ₃	i-C ₃ H ₇	
549	3-Cl,4-F	i-C ₃ H ₇	

Wilson

T A B E L A 2 (Cont.)

Comp. No.	Phenyl Subst.	R ₂	R ₃
550	4-OCF ₃	i-C ₃ H ₇	
551	3-F,4-Br	i-C ₃ H ₇	
552	4-C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	
553	4-Cl	i-C ₃ H ₇	
554	4-Cl	i-C ₃ H ₇	
555	3-CF ₃ ,4-Cl	i-C ₃ H ₇	
556	3,4-OCF ₂ O	i-C ₃ H ₇	
557	3-Br	i-C ₃ H ₇	

57
W. J. ...

T A B E L A 2 (Cont.)

<u>Comp. No.</u>	<u>Phenyl Subst.</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>
558	3-Br,4-F	i-C ₃ H ₇	
559	3,4-F	i-C ₃ H ₇	
560	4-CF ₃	-CH(CH ₃)=CH ₂	

Testes de avaliação insecticida

Os compostos nas Tabelas 1 e 2 acima foram testados relativamente à actividade insecticida usando os procedimentos de ensaio seguintes.

Mosca doméstica (HT) (*Musca domestica*)

Diluíram-se os compostos em ensaio em acetona e pipetaram-se aliquotas no fundo de placas de alumínio para proporcionarem 100 µg do composto em ensaio. A fim de assegurar o espalhamento do produto químico no fundo das placas, adicionou-se também a cada placa 1 ml de acetona contendo óleo de amendoim a 0,01%. Depois de todos os dissolventes se terem evaporado, as placas foram colocadas em gaiolas de cartão circulares contendo 25 moscas fêmeas, com 1 a 2 dias de idade. As gaiolas foram cobertas no fundo com celofane e no cima com uma rede de tule, contendo cada uma um tampão de algodão saturado com água e açúcar para a manutenção das moscas. A mortalidade foi registada 48 horas depois.

Pulgão preto do feijoeiro (BA) (*Aphis fabae* (Scop.))

Transplantaram-se plantas de nastúrcio (*Tropaeolum* sp.) aproximadamente com 5 cm de altura, para um solo arenoso argiloso, em pequenos recipientes e infestadas com 25-50 pulgões de idade variadas. Vinte e quatro horas mais tarde pulverizaram-se até gotejarem com soluções de 50-50 de acetona e água contendo 0,05% dos compostos em ensaio. As plantas tratadas foram mantidas na estufa e a mortalidade foi registada 48 horas mais tarde.

Lagarta dos rebentos do tabaco (*Heliothis virescens* (Fabricius))

(a) Contacto: (TBW-C) Diluíram-se compostos do teste para uma concentração de 0,1% numa solução de 50-50 de acetona-água. Mergulharam-se cotiledones de algodão (Gossy-

rius spp) nas soluções do teste, durante 2-3 segundos e colocaram-se numa rede de arame para secar. Colocaram-se as folhas secas em placas de petri contendo um pedaço de papel de filtro humedecido e infestado com 5 larvas da lagarta do tabaco na segunda fase de desenvolvimento. Colocaram-se os discos numa câmara com humidade elevada, durante 5 dias e registou-se a percentagem de mortalidade das larvas.

(b) Ovos: (TBW-E) Mergulharam-se pedaços de toalha de papel com ovos com dois dias de idade da lagarta do tabaco, em soluções de acetona contendo 0,1% do composto do teste e colocaram-se em discos de petri contendo uma porção do último meio larval. Os ovos tratados foram mantidos a 19°C e a mortalidade foi registada depois de todos os ovos de controlo terem chocado e novas larvas se alimentarem no meio.

Lagarta verde-palcos da couve /Erichoplusia ni (Hübner)?:

Os compostos em ensaio foram diluídos para uma concentração de 0,1% numa solução de 50-50 de acetona-água. Mergulharam-se nas soluções do teste, durante 2-3 segundos, cotiledones de aboboreiro (Calabacita abobrinha), aproximadamente 2,54 cm x 3,8 cm, e colocaram-se numa rede de arame para secar. Colocaram-se as folhas secas em placas de petri contendo um pedaço de papel de filtro humedecido e infestado com 5 larvas da lagarta da couve na segunda fase de desenvolvimento. Os discos foram colocados numa câmara com humidade elevada. A mortalidade das larvas foi registada 3-5 dias mais tarde.

Lagarta da beterraba (BAT) (Spodoptera exigua)

Diluíram-se compostos do teste para uma concentração de 0,1% numa solução de 50-50 de acetona-água. Mergulharam-se folhas novas de beterraba de açúcar (Beta vulgaris)

W. J. ...

nas soluções do teste, durante 2-3 segundos e colocaram-se numa rede de arame para secar. Colocaram-se as folhas secas em placas de petri contendo um pedaço de papel de filtro humedecido e infestado com cinco larvas da lagarta na segunda fase de desenvolvimento. Colocaram-se as placas numa câmara com elevada humidade. Registou-se a mortalidade das larvas 3-5 dias mais tarde.

Cigarra verde do aster (LH) / *Macrostelus fascifrens* (Stal) 7

Cultivaram-se estacas de aveia (*Avena* sp) num solo de cultura comercial, em vasos. Quando as plantas tinham aproximadamente 10 cm de altura, foram desbastadas para três plantas por vaso e mergulhadas, durante 2-3 segundos, em soluções de 50-50 em acetona-água, dos compostos do teste. Logo que as plantas secaram, colocou-se um tubo de plástico claro sobre as mesmas e comprimiu-se a extremidade do mesmo contra o vaso. Colocaram-se então 10 cigarras adultas/ninfas em cada tubo e cobriram-se as extremidades do tubo com tecido de organdi branco. A contagem da mortalidade foi efectuada 48 horas depois.

Sergulho do milho (MW) / *Sitophilus zeamais* (Motschulsky) 7:

Diluíram-se compostos do teste para uma concentração de 0,51% numa solução de 50-50 de acetona-água. Colocaram-se nos recipientes quatro sementes de milho (*Zea mays* (L.)) que tinham sido mergulhadas nas soluções do teste durante 2-3 segundos e deixadas a secar, juntamente com 10 sergulhos adultos. Cobriram-se os recipientes e mantiveram-se a uma temperatura de cerca de 25°C. A mortalidade foi registada 48 horas depois.

Sergulho aquático do arroz (RWK) / *Lissorhoptrus oryzophilus* (Insel) 7:

Diluíram-se compostos do teste em acetona. Aplica-

Wifano

ram-se gotículas (1 µl) das soluções do teste sobre os abdomens do ventre dos gorgulhos fêmeas adultos de forma a que 2,5 µg do composto do teste fosse aplicado a cada gorgulho. Os gorgulhos tratados foram colocados em recipientes com bolas de algodão humedecidas e folhagem de arroz. Os recipientes foram cobertos e mantidos a uma temperatura de cerca de 25°C. A mortalidade foi registada 48 horas mais tarde.

Os resultados destes testes estão mostrados na Tabela 3. Os símbolos dessa tabela são os seguintes:

- + = Mortalidade de 50% ou superior ao nível do teste
- = mortalidade inferior a 50% ao nível do teste
- NI = teste não realizado

*Wifan*⁶²

TABELA 3 (CL₅₀)

Comp. No.	HF	BBA		TBW, %		TABELA 3 (CL ₅₀)		LH8	MW %	RWW
	μg	%	C	E	BAW %	CL %	μg			
1	+	+	+	+	+	+	+	-	-	NT
2	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT
3	+	+	+	-	-	+	+	-	-	NT
4	+	-	+	+	+	+	+	-	NT	NT
5	+	+	+	+	+	+	+	-	-	NT
6	+	+	+	NT	+	NT	+	-	-	NT
7	+	+	+	NT	+	+	+	+	NT	NT
8	+	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
9	+	+	+	+	+	+	+	+	-	NT
10	-	+	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
11	+	+	+	NT	-	NT	+	-	-	NT
12	-	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
13	-	+	+	NT	-	NT	+	-	-	NT
14	+	+	+	NT	NT	+	+	+	+	NT
15	-	-	+	NT	-	NT	+	NT	+	NT
16	+	+	+	NT	+	NT	+	+	NT	NT
17	+	+	+	NT	-	NT	+	-	-	NT
18	-	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
19	-	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
20	+	+	+	NT	+	NT	+	+	NT	NT
21	+	-	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
22	+	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT



Comp. No.	HF		BBA		TBW, %		TABELA 3 (CL ₅₀)		RWW		
	µg	+	%	+	C	E	BAW %	CL %	LH%	MW%	µg
43	+	+	+	+	NT	+	NT	+	-	-	NT
44	+	+	+	+	+	+	NT	NT	NT	NT	NT
45	+	+	+	+	+	+	+	+	-	NT	NT
46	+	+	+	+	NT	+	+	+	+	NT	NT
47	+	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT
48	-	-	-	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
49	-	-	+	-	NT	-	NT	+	-	NT	NT
50	+	+	+	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
51	+	+	+	+	+	+	NT	+	+	NT	NT
52	+	+	+	-	+	-	+	+	+	NT	NT
53	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	NT
54	+	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT
55	-	-	+	+	+	+	+	+	+	NT	-
56	+	+	+	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
57	-	-	+	+	NT	+	NT	+	+	NT	NT
58	+	+	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
59	+	+	NT	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
60	+	+	NT	+	+	+	NT	+	+	+	NT

Comp. No.	HF		BBA		TBW, %		TABELA 3 (CL ₅₀)			MW%	RW
	ug	ug	%	%	C	E	BAW %	CL %	LH%		
82	+	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	+
83	-	-	NT	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
84	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
85	+	+	NT	+	NT	-	NT	+	+	-	-
86	+	+	NT	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
87	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
88	-	-	NT	-	NT	-	NT	+	NT	-	NT
89	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
90	-	-	NT	+	NT	+	NT	-	+	NT	NT
91	+	+	NT	+	NT	-	NT	+	+	NT	NT
92	-	-	NT	-	NT	-	NT	+	-	NT	NT
93	+	+	NT	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
94	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
95	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	NT
96	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	NT
97	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	NT
98	-	-	NT	-	NT	+	NT	+	-	NT	NT
99	-	-	NT	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
100	+	+	NT	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
101	+	+	NT	+	NT	-	NT	+	+	NT	NT

67
Wifan

Comp. No.	HF	BBA	TBW, %		TABELA 3 (CL ₅₀)		LH%	MW%	RWW
	μ g	%	C	E	BAW %	CL %			μ g
102	-	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
103	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
104	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
105	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
106	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
107	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
108	+	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
109	-	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
110	+	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
111	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
112	-	+	NT	-	NT	+	-	-	NT
113	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	-
114	+	NT	NT	NT	NT	+	NT	NT	NT
115	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
116	+	NT	NT	+	NT	+	NT	-	NT
117	+	-	NT	-	NT	+	+	-	NT
118	+	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT

68
Wilsons

Comp. No.	HF	BBA	TBW, %		BAW %	TABELA 3 (CL50)		LH8	MW8	RW8
			C	E		CL %	LH8			
119	+	-	NT	+	NT	+	+	+	-	NT
120	+	+	+	+	NT	+	+	+	-	NT
121	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT	NT
122	+	-	NT	+	+	+	-	-	-	NT
123	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT	NT
124	+	-	NT	-	NT	+	-	-	-	NT
125	+	+	NT	+	NT	+	-	-	-	-
126	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT	NT
127	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
128	+	+	NT	+	NT	+	+	+	-	NT
129	-	+	NT	-	NT	+	+	+	NT	NT
130	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT	NT
131	+	+	NT	-	NT	+	+	+	NT	NT
132	+	+	NT	-	NT	+	-	-	-	NT
133	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
134	-	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT	NT
135	-	-	NT	-	NT	+	-	-	-	NT
136	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
137	+	+	NT	+	NT	+	+	+	NT	NT
138	+	+	+	+	NT	+	-	-	-	NT
139	+	+	+	+	+	+	NT	NT	NT	NT

*Wifera*⁸⁹

TABELA 3 (CL₅₀)

Comp. No.	HF		BBA		TBW, %		BAW %	CL %	LH%	MW%	RWW
	ug	%	C	E	C	E					
140	-	+	-	-	NT	+	+	NT	NT	NT	ug
141	+	+	NT	-	NT	+	+	NT	NT	NT	NT
142	+	+	NT	+	NT	+	+	NT	-	-	NT
143	+	+	NT	+	NT	+	+	NT	+	-	NT
144	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	NT
145	-	-	+	-	NT	+	+	NT	-	NT	NT
146	+	+	+	-	NT	+	+	NT	NT	NT	NT
147	+	+	+	-	NT	+	+	NT	NT	NT	NT
148	+	+	+	+	NT	+	+	NT	NT	NT	NT
149	+	+	NT	+	NT	+	+	NT	NT	NT	NT
150	+	+	NT	-	NT	+	+	NT	NT	NT	NT
151	+	+	NT	-	NT	+	+	NT	-	-	NT
152	-	+	NT	-	NT	+	+	NT	NT	NT	NT
153	-	+	NT	+	NT	+	+	+	+	-	NT
154	+	+	NT	+	NT	+	+	+	-	NT	NT
155	+	+	NT	+	NT	+	+	+	-	-	NT
156	+	+	NT	+	NT	+	+	+	-	-	NT
157	+	+	NT	-	NT	+	+	NT	NT	NT	NT
158	+	+	NT	+	NT	+	+	+	NT	NT	NT
159	+	+	NT	+	NT	+	+	+	+	NT	NT
160	+	+	NT	+	NT	+	+	+	+	-	NT

Wifan 71

TABELA 3 (CL₅₀)

Comp. No.	HF	BBA %	TBW, %		BAW %	CL %		LH %	MW %	RWW μ g
	μ g		C	E		CL %	LH %			
181	+	NT	+	+	+	+	NT	+	+	-
182	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
183	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
184	+	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT	NT
185	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
186	-	-	NT	-	NT	+	-	-	-	NT
187	+	+	NT	-	NT	+	+	NT	NT	NT
188	+	NT	NT	-	NT	+	-	NT	NT	NT
189	+	NT	NT	+	NT	+	+	-	-	NT
190	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
191	+	+	NT	+	NT	+	-	+	+	-
192	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
193	+	NT	NT	-	NT	+	+	-	-	NT
194	+	+	+	+	NT	+	+	-	-	NT
195	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT	NT
196	+	NT	+	-	NT	+	-	-	-	NT
197	-	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT	NT
198	+	NT	NT	-	NT	+	+	+	+	-

72
Vifana

Comp. No.	HF μg	BBA %	TBW, %		BAW %	TABELA 3 (CL ₅₀)		MW%	RWW μg
			C	E		CL %	LH%		
199	+	NT	+	-	NT	+	NT	-	NT
200	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
201	+	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
202	+	+	+	-	NT	+	+	-	NT
203	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
204	-	NT	+	-	NT	+	NT	-	NT
205	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
206	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
207	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
208	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
209	+	+	+	+	NT	+	+	-	NT
210	+	+	+	+	NT	+	NT	-	NT
211	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
212	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
213	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
214	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
215	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
216	+	+	+	+	+	+	+	+	+
217	+	+	NT	+	NT	+	-	+	NT
218	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
219	+	+	+	+	NT	+	NT	-	NT

Wifama

TABELA 3 (CL₅₀)

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		BAW %	CL %	LH %	MW%	RwW µg
			C	E					
220	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
221	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
222	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
223	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
224	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
225	-	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
226	+	+	+	+	NT	+	+	+	NT
227	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
228	-	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
229	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
230	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	-
231	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
232	-	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
233	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
234	+	+	+	+	NT	+	+	-	NT
235	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
236	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
237	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
238	+	+	+	+	NT	+	-	-	NT
239	+	+	+	+	NT	+	+	+	-
240	+	+	NT	+	NT	+	-	-	NT

Vifam 74

Comp.	No.	HF		BBA	TBW, %		TABELA 3 (CL ₅₀)			RW	
		μg	μg		C	E	BAW %	CL %	IH %		MW %
	241	-	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
	242	+	-	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
	243	+	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
	244	+	-	+	+	-	NT	+	NT	+	+
	245	+	+	+	+	+	NT	+	NT	+	-
	246	+	-	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
	247	-	-	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
	248	+	-	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
	249	+	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
	250	+	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
	251	+	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
	252	+	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
	253	+	-	+	+	-	NT	+	+	-	NT
	254	+	+	+	NT	+	NT	+	NT	NT	-
	255	+	+	+	NT	+	NT	+	+	-	NT
	256	-	+	+	NT	+	NT	+	-	-	NT
	257	-	-	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT
	258	-	-	+	NT	-	NT	+	-	NT	NT

Wijaya 76

TABELA 3 (CL₅₀)

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		EAW, %	CL, %	LH8	MW, %	F&W µg
			C	E					
280	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
281	+	+	+	+	+	+	NT	+	-
282	+	NT	+	+	+	+	NT	+	NT
283	+	NT	+	+	+	+	NT	-	NT
284	+	+	+	NT	+	+	+	+	NT
285	+	NT	+	+	+	+	NT	+	+
286	+	+	+	+	+	+	+	+	+
287	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
288	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
289	+	+	NT	+	NT	+	+	-	+
290	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
291	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
292	+	NT	NT	+	NT	+	NT	-	NT
293	+	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
294	-	NT	NT	-	NT	+	NT	-	NT
295	+	+	+	+	NT	+	+	+	-
296	+	+	+	+	NT	+	+	NT	+
297	+	NT	+	+	NT	+	+	+	NT
298	+	NT	+	+	NT	+	+	+	-
299	+	NT	NT	+	NT	+	NT	-	NT
300	+	+	+	+	NT	+	+	+	+

W. J. ...

Comp. No.	HF μ g	BBA %	TBW, %		E	TABELA 3 (CL50)		LH%	MW %	RWW μ g
			C	BAW %		CL %	IH%			
301	-	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	-	NT
302	+	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	-	NT
303	-	NT	NT	NT	-	NT	+	+	NT	NT
304	-	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	-	NT
305	-	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
306	-	NT	NT	NT	+	NT	+	NT	-	NT
307	-	NT	NT	NT	+	NT	+	NT	-	NT
308	-	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
309	-	NT	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
310	+	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	-
311	+	NT	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
312	-	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
313	-	NT	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
314	+	NT	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	+
315	-	-	NT	NT	-	NT	+	-	-	NT
316	+	-	NT	NT	-	NT	+	-	-	NT
317	-	NT	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
318	+	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
319	+	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
320	-	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
321	-	NT	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT

Wijaya

Comp. No.	HF		BBA		TBW, %		TABELA 3 (CL50)		LH%	MW %	RWW
	jug	%	C	E	BAW %	CL %		jug			
322	-	NT	NT	-	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
323	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
324	-	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	+
325	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	-
326	+	-	+	+	+	+	+	+	NT	NT	NT
327	-	-	NT	-	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
328	-	-	NT	-	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
329	+	-	NT	-	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
330	+	+	+	+	+	+	NT	+	+	+	+
331	+	-	+	+	+	+	+	+	NT	NT	-
332	+	-	+	+	+	+	+	+	NT	NT	NT
333	+	+	+	+	+	+	-	+	NT	NT	NT
334	+	+	NT	+	+	+	NT	+	NT	NT	NT
335	+	+	+	+	+	+	-	+	NT	NT	NT
336	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	-
337	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	+
338	+	+	+	+	+	+	+	+	NT	NT	+
339	-	+	NT	-	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
340	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
341	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
342	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT	NT	NT

*W. J. ...*⁹

Comp. No.	HF μ g	BBA %	TBW, %		BAW %	TABELA 3 (CL50)		MW %	BWW μ g
			C	E		CL %	LH8		
343	+	+	+	-	-	+	NT	-	NT
344	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
345	-	+	N	-	NT	+	NT	-	NT
346	+	+	+	-	-	-	+	-	NT
347	+	+	+	-	+	+	+	-	NT
348	+	+	+	-	-	+	+	-	NT
349	+	-	+	-	-	+	NT	-	-
350	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
351	+	+	NT	-	NT	+	-	-	NT
352	+	+	+	-	-	+	+	+	NT
353	+	+	NT	-	NT	-	-	-	NT
354	+	+	NT	+	NT	-	+	+	NT
355	+	+	NT	-	NT	-	+	+	NT
356	+	+	NT	+	NT	-	+	-	NT
357	+	+	NT	-	NT	-	+	+	NT
358	+	+	NT	-	NT	-	+	-	NT
359	+	+	NT	+	NT	-	+	-	NT
360	+	+	NT	-	NT	+	+	-	NT
361	+	+	NT	+	NT	+	+	-	NT
362	+	+	NT	-	NT	-	-	-	NT
363	+	+	NT	-	NT	-	-	-	NT

W. J. ... 80

TABELA 3 (CL 50)

Comp. No.	HF µg	BBA %	TEW, %		BAW %	CL %	LH %	MW %	ROW µg
			C	E					
364	+	+	NT	+	NT	+	+	-	NT
365	-	+	NT	+	NT	+	+	-	NT
366	+	+	NT	+	NT	+	+	-	NT
367	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
368	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
369	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	-
370	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	-
371	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
372	-	+	NT	-	NT	-	NT	-	NT
373	+	+	NT	-	NT	-	NT	-	NT
374	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
375	+	+	NT	+	NT	-	NT	-	-
376	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	+
377	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	-
378	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	-
379	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
380	-	+	NT	-	NT	-	NT	-	-
381	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	-
382	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	-
383	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
384	+	+	NT	+	NT	-	NT	-	NT

Wifana

TABELA 3 (CL₅₀)

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		BAW %	CL %	LH%	MW %	F _{0W} µg
			C	E					
385	+	-	NT	-	NT	-	NT	-	NT
386	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
387	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	-
388	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
389	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
390	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
391	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	-
392	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
393	+	-	NT	-	NT	+	NT	-	NT
394	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
395	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT
396	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
397	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
398	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
399	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
400	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
401	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
402	+	+	NT	-	NT	-	NT	-	NT
403	+	+	NT	-	NT	-	NT	-	NT
404	+	+	NT	+	NT	-	NT	-	NT
405	+	+	NT	-	NT	-	NT	-	NT

Wifana 82

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		TABELA 3 (CL ₅₀)		LH%	MW %	RWW µg
			C	E	BAW %	CL %			
406	+	+	NT	+	NT	-	NT	-	NT
407	-	+	NT	+	NT	-	NT	-	NT
408	+	+	NT	+	NT	-	NT	-	NT
409	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
410	+	+	NT	-	NT	-	NT	-	NT
411	+	-	NT	-	NT	-	NT	-	NT
412	+	+	NT	-	NT	-	NT	-	NT
413	+	-	NT	+	NT	+	NT	-	NT
414	+	-	NT	-	NT	+	NT	-	NT
415	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
416	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
417	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
* 418	-	-	NT	-	NT	-	NT	-	NT
* 419	-	-	NT	-	NT	-	NT	-	NT
420	-	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
421	-	-	NT	+	NT	+	NT	-	NT
422	+	-	NT	+	NT	+	NT	-	NT
423	-	-	NT	-	NT	+	NT	-	NT
424	-	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
425	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
426	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT

Vifano

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		TABELA 3 (CL ₅₀)		LH%	MW %	RWW µg
			C	E	BAW %	CL %			
427	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
428	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
429	-	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
430	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT
431	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	+
432	+	+	+	+	NT	+	NT	-	NT
433	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	+
434	+	+	NT	-	NT	+	NT	+	NT
435	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
436	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
437	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
438	-	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
439	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
440	-	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
441	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT
442	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
443	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT
444	-	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
445	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
446	-	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
447	+	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT

Vijaya 84

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		TABELA 3 (CL 50)		LH8	MW %	RW µg
			C	E	BAW %	CL %			
448	+	-	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
449	+	NT	NT	+	NT	+	NT	+	NT
450	+	NT	+	+	+	+	NT	+	NT
451	+	+	+	-	NT	+	+	+	+
452	-	+	NT	+	NT	+	NT	+	+
453	-	-	NT	NT	NT	+	NT	NT	NT
454	-	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
455	-	+	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
456	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
457	-	-	NT	-	NT	+	NT	-	NT
458	+	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
459	-	-	NT	+	NT	+	NT	-	NT
460	-	-	NT	-	NT	+	NT	-	NT
461	+	+	NT	+	+	+	NT	+	NT
462	+	+	+	+	NT	+	+	-	NT
463	+	+	NT	+	+	+	NT	+	NT
464	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
465	+	NT	NT	+	NT	+	+	NT	NT
466	+	NT	NT	-	NT	+	-	+	NT
467	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
468	+	+	NT	-	NT	-	NT	NT	NT

Willem

TABELA 3 (CL₅₀)

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		BAW %	CL %	LH%	MW %	RWV µg
			C	E					
469	+	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
470	+	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
471	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
472	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
473	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
474	+	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
475	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
476	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
477	+	N	NT	-	NT	+	NT	+	NT
478	+	NT	NT	-	NT	+	NT	-	NT
479	+	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
480	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
481	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
482	+	NT	NT	-	NT	+	NT	-	NT
483	+	NT	NT	+	NT	+	NT	-	NT
484	+	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
485	+	NT	NT	-	NT	-	NT	NT	NT
486	+	NT	NT	-	NT	-	NT	-	NT
487	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
488	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
489	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT

Wifara 86

Comp. No.	HF μg	BBA %	TBW, %		BAW %	TABELA 3 (CL ₅₀)		MW %	RWW μg
			C	E		CL %	LH %		
490	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
491	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
492	+	-	NT	+	NT	+	-	-	NT
493	+	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
494	+	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
495	-	NT	NT	+	NT	+	NT	NT	NT
496	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
497	-	NT	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
498	+	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
499	+	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
500	+	-	+	+	+	+	NT	NT	NT
501	+	-	NT	-	NT	+	NT	NT	NT
502	+	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
503	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
504	+	+	NT	+	NT	+	NT	+	NT
505	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
506	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
507	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
508	-	NT	NT	-	NT	+	NT	-	NT
509	+	-	NT	-	NT	+	NT	-	NT
510	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT

87
Wilson

TABELA 3 (CL 50)

Comp. No.	HF Jug	BBA %	TBW, %		BAW %	CL %	LH%	MW %	RWW Jug
			C	E					
511	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
512	+	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
513	+	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
514	-	+	NT	-	NT	+	-	-	NT
515	+	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
516	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
517	+	-	NT	+	NT	+	-	-	NT
518	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
519	+	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
520	+	+	+	-	NT	-	+	-	+
521	+	+	+	-	NT	+	+	-	+
522	+	+	NT	-	NT	-	+	-	NT
523	+	+	+	-	NT	+	-	-	NT
524	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
525	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
526	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
527	+	+	NT	+	NT	+	-	-	NT
528	+	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
529	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
530	+	+	+	+	NT	+	+	-	NT
531	+	-	+	-	NT	-	-	-	NT

Wifan

TABELA 3 (CL50)

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		BAW %	CL %	LH%	MW %	RWW µg
			C	E					
532	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
533	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
534	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
535	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
536	-	+	NT	-	NT	+	-	-	NT
537	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
538	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
539	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
540	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
541	+	+	NT	-	NT	+	-	-	NT
* 542	-	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
543	+	+	NT	-	NT	+	+	-	NT
544	-	+	NT	-	NT	-	-	-	NT
545	+	+	NT	-	NT	-	-	-	NT
546	+	+	NT	-	NT	+	+	+	NT
547	+	+	NT	+	NT	+	+	-	NT
548	-	-	NT	-	NT	+	-	-	NT
549	+	-	NT	-	NT	-	-	-	NT
550	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT

TABELA 3 (CL-50)

Comp. No.	HF µg	BBA %	TBW, %		BAW %	CL %	LH%	MW %	RWW µg
			C	E					
551	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
552	-	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
553	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
554	-	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
555	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
556	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
557	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
558	+	+	NT	-	NT	+	NT	-	NT
559	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT
600	+	+	NT	+	NT	+	NT	-	NT

* O composto demonstrou actividade nos testes contra o aranhão amarelo com duas manchas. (veja-se abaixo).

Os compostos das Tabelas 1 e 2 foram também testados relativamente à actividade contra o aranhaço amarelo com duas manchas [Tetranychus urticae (Koch)]⁷ e as larvas do bichado das raízes do milho [Diabrotica undecimpunctata undecimpunctata (Mannerheim)]⁷. Os níveis de ensaio iniciais foram de 0,05% (em solução) contra o aranhaço e de 25 ppm (em solo) contra o bichado. Alguns compostos demonstraram uma mortalidade de 50% ou superior contra um ou o outro insecto ao nível de ensaio inicial, mas uma grande parte não demonstrou.

Outros compostos dentro do âmbito da presente invenção que foram preparados e revelaram uma mortalidade de 50% ou superior contra, pelo menos, um insecto em testes tais como os descritos acima, estão referidos abaixo. A maior parte destes compostos é análoga a um composto da Tabela 1 ou 2, quer dizer, têm os mesmos grupos indicados para R₂ e R₃ (ou R₄ e R₅ da Tabela 1), diferindo apenas no facto de terem substituintes diferentes no anel de fenilo, do composto indicado. Estes são:

Análogos ao composto 81 em que os substituintes no anel de fenilo são: 3-Cl,4-Br, 3-CF₃,4-Br, 4-SO₂CH₃; 2-Cl,4-CF₃; 3-F,4-OCH₂CF₃, 3-OCH₃,4-Br, 3-Br,4-OCH₃; 3-F,4-OCH₃, 3-Cl,4-C₂H₅; 2-Cl,5-C₂H₅; 3-F,4-OC₂H₅, 4-n-C₃H₇; 2,3,4-F, 3-Cl,4-OC₂H₅, 3-OC₂H₅,4-Br; 3-Br,4-OC₂H₅; 3-OCH₃,4-Cl; 3-OCH₃,4-CF₃, 3-OC₂H₅,4-Cl; 2-NO₂,4-CF₃; 3-F,4-I, 3-Cl,4-OCHF₂, 3-Br,4-C₂H₅, e 2,3-F;

Análogos ao composto 82 em que os substituintes no anel de fenilo são: 4-CH₃; 4-OCH₃; 2,3-CH₃; 2,4-CH₃; 3,4-CH₃, 3,4-OCH₃, 3-C₂H₅; 3-CH₃, 3-Cl; 4-Br; 3-CF₃,4-Br; 4-I, 3-F, 3-Cl,4-Br; 3-Cl,4-I; 3-I; 4-CN; 3-OCH₃; 4-SO₂CH₃; 3-OC₂H₅, 3-OCH₃,4-Br; 3-Br,4-OCH₃; 3-Cl,4-C₂H₅; 3-OCH₃,4-Cl; 3-OCH₃,4-CF₃, 3-OCH₃,4-Br; 3-F,4-Cl; 3-Br,4-OC₂H₅; 3-Cl,4-OCHF₂; 3-F,4-I e 2,3-F;

Wifarra

Análogos ao composto 89 em que os substituintes no anel de fenilo são: 4-OCF₃, 3-Cl,4-Br, 3-F,4-Br, 3-NO₂,4-F; 3-CF₃, 3-F,4-CH₃; 2-Cl,5-F, 2,5-F, 3-CF₃,4-NO₂, 4-t-C₄H₉, 3-CF₃,4-Br, 2-Br,4-t-C₄H₉; 2-Br,4-i-C₃H₇; 3,5-CH₃; 3-CH₃, 2,4-CH₃; 3,4-CH₃; 3-CH₃,4-Br, 2,3-CH₃; 4-OCH₃, 4-SCH₃; 3,4-OCH₃; 3-OC₂H₅; 3-OCH₃,4-Br; 4-OC₂H₅; 4-Cl,4-CC₂H₅; 3-Br,4-OCH₃; 3-F,4-OCH₃, 3-OCF₃; 2-Cl,5-OC₂H₅; 3-F,4-OC₂H₅; 4-n-C₃H₇; 3-OCH₃,4-Cl; 3-OCH₃,4-CF₃; 3-OC₂H₅,4-Cl, 3-OCH₃,4-Br; 3-Br,4-OC₂H₅, 3-Cl,4-OCHF₂; 3-F,4-I, e 3-Br,4-C₂H₅;

Análogos ao composto 191 em que os substituintes no anel de fenilo são: 4-F, 2,3,4-F e 2,4-F,3-Cl;

Análogos ao composto 215 em que os substituintes no anel de fenilo são: 3,4-(-OCH₂O-); 3-Br, 4-Cl; 4-F; 4-CH₃; 2,4-CH₃, 4-OCH₃; 2,3-CH₃; 3,4-CH₃, 3-C₂H₅; 3-SCH₃; 3-CH₃, 3-Cl,4-I, 3-OCH₃; 4-SCH₃, 2-Cl,4-CF₃; 3-OCH₃,4-Br; 3-F,4-OCH₃; 3-Br,4-OCH₃, 3-OCF₃; 3-Cl,4-C₂H₅; 3-F,4-OC₂H₅; 3-OCH₃,4-Cl, 3-CF₃,4-OCH₃; 3-OC₂H₅,4-Cl; 3-OC₂H₅,4-Br; 3-Br,4-OC₂H₅, 3-F,4-I e 3-Br,4-C₂H₅;

Análogos ao composto 238 em que os substituintes no anel de fenilo são: 3-CF₃, 3-F; 3-I; 3-F,4-CF₃; e 4-Br;

Análogos ao composto 239 em que os substituintes no anel de fenilo são: 3-CF₃; 3,4-F; 3-OCH₃; 3-CH₃; 4-OC₂H₅, 2-Cl, 2-CH₃, 3-NO₂,4-F, 3-4-Cl; 3-F,4-CF₃; 4-t-C₄H₉, 3-Cl, 3-F; 3-CF₃,4-Br, 4-Br, 4-I; 4-C₂H₅; 3-F,4-Br; 3,4-Br, 3-CF₃,4-Cl, 4-OCF₃, 3-SCH₃; 4-F; 2,4-CH₃; 4-CH₃; 3,4-CH₃; 3-CH₃,4-Br; 3-Cl,4-OCH₃; 2,3-CH₃; 4-OCH₃; 4-SCH₃; 3-Cl,4-OCH₂CF₃; 2-Cl,4-CF₃; 3-OCH₃,4-Br; 3-Br,4-OCH₃; 3-OCF₃; 3-Cl,4-C₂H₅; 3-F,4-OC₂H₅, 2,3,4-F; 3-F,4-CH₃; 3-CF₃,4-OCH₃, 3-OC₂H₅,4-Cl; 3-OC₂H₅,4-Br; 3-Br,4-OC₂H₅; 3-Cl,4-OCHF₂; 3-F, 4-I e 3-Br,4-C₂H₅;

Análogos ao composto 267 em que os substituintes

no anel de fenilo são: 4-I, 4-C₂H₅; 3,4-Br, 3-Cl,4-I; 3-I, 3-SCH₃, 2,4-CH₃, 2-C₂H₅, 3-OCH₃, 4-SC₂H₅, 2-Cl,4-CF₃; 3,4-OCH₃, 3-OC₂H₅, 3-OCH₃,4-Br, 3-Br,4-OCH₃, 3-F,4-OCH₃; 4-OCH₂CF₃, 3-Cl,4-OCH₃, 3-F,4-CH₃, 3-OCH₃,4-Cl; 3-CF₃,4-OCH₃; 3-OC₂H₅,4-Cl, 3-OC₂H₅,4-Br; 3-F,4-Cl; 2-NO₂,4-CF₃; 3-Br,4-OC₂H₅, 3-F,4-I; 3-Br,4-C₂H₅ e 2,3-F;

Análogos ao composto 274 em que os substituintes no anel de fenilo são: 3-Cl,4-F;

Análogos ao composto 447 em que o substituinte no anel de fenilo é 4-I,

Análogos ao composto 461, em que o substituinte no anel de fenilo é 4-CF₃,

Análogos ao composto 462 em que os substituintes no anel de fenilo são: 3-Cl,4-OCHF₂; 3-Cl,4-CH₃, 2,3-CH₃; 3-CF₃,4-Br; 3,4-(-OCH₂O-), 3-NO₂, 2-Cl; 2-CH₃; 3-CF₃,4-F; 3-F,4-CH₃, 3-Cl,4-OCH₃; 3,4-OCH₃, 4-Br; 4-CF₃; 2,4-F,3-Cl; 4-Cl; 3-F,4-Br; 4-C₂H₅, 3-CH₃,4-F; 3-Br, 4-I, 2-Cl,4-CF₃; 3,4-F, 3-Cl; 3-C₂H₅; 4-F; 4-CH₃; 3-CH₃; 3-OCH₃; 3-Cl,4-OCH₃, 3-F; 4-OCH₂CF₃; 4-OC₂H₅; 3,4-OC₂H₅; 3,4-CH₃; 3-Cl,4-I, 2,4-Cl e 3,4-Cl;

Análogo ao composto 510 em que o substituinte no anel de fenilo é 3-Cl,4-F;

Análogos ao composto 516 em que os substituintes no anel de fenilo são 3,4-(OCH₂O-) e 2,4-F,3-Cl;

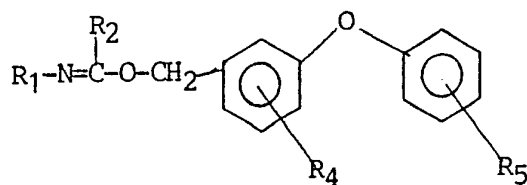
Análogo ao composto 517 em que o substituinte no anel de fenilo é 3,4-(-OCH₂O-),

Análogo ao composto 518 em que os substituintes no anel de fenilo são 2,4-F,3-Cl;

Análogo ao composto 520 em que o substituinte no anel de fenilo é 3-CF₃;

E os compostos abaixo referidos na Tabela 4.

T A B E L A 4



Fenilo Subst.	R ₂	R ₄	R ₅
3-Cl,4-F	CHCl ₂	H	4-F
4-i-C ₃ H ₇	sec.-C ₄ H ₉	H	4-F
4-i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H
4-i-C ₃ H ₇	CHBrCH ₃	H	4-F
4-i-C ₃ H ₇	CHBrCH ₃	H	H
4-CF ₃	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	4-F
4-F	CH(CH ₃)=CH ₂	H	H
4-F	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	4-Cl
4-F	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	H
3,4-F	CH(CH ₃)=CH ₂	H	H
3,4-F	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	4-Cl
3,4-F	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	H
3,4-(-OCH ₂ O-)	CH(CH ₃)=CH ₂	H	H
3,4-(-OCH ₂ O-)	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	4-Cl
3,4-(-OCH ₂ O-)	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	H
4-OCF ₃	CH(CH ₃)=CH ₂	H	H
4-OCF ₃	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	4-Cl
4-OCF ₃	CH(CH ₃)=CH ₂	4-F	H

Wilson

Para informação, a Tabela 5 seguinte refere um número muito pequeno de compostos dentro da definição da classe da presente invenção que não produziu até agora uma mortalidade de 50% ou superior num teste de avaliação insecticida.

TABELA 5

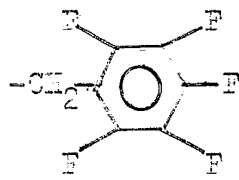
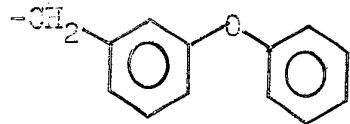
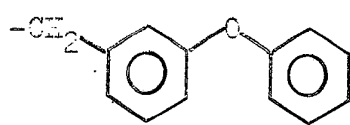
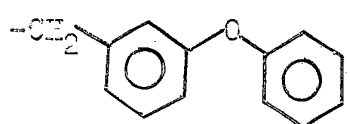
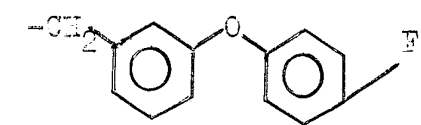
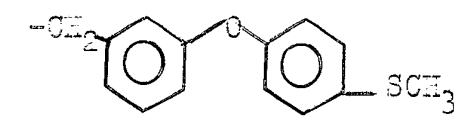
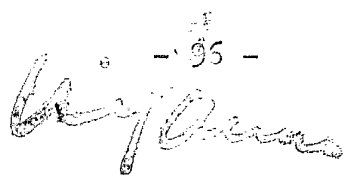
Tipo subet.	$\begin{array}{c} \bar{R}_2 \\ \\ R_1-N-C-OR_3 \end{array}$	R_3
4-Cl	$CHCl_2$	
4-CCl ₃	$CHClCH_2CH_2Cl$	
2,3-Cl	$i-C_3H_7$	
II	$C(CH_3)_2CH_2Cl$	
3,5-CCl ₃	$i-C_3H_7$	
3-Cl	$i-C_3H_7$	

TABELA 5 - Continuação

Fenilo subst.	R_2	R_3
3,5-Cl	$i-C_3H_7$	
2,4-Cl	$i-C_3H_7$	
3,4-Cl	$i-C_3H_7$	
3-Cl	$t-C_4H_9$	
3,4-OCH3	$i-C_3H_7$	
4-Cl	$-CH=C(CH_3)_2$	

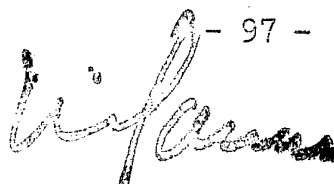
A actividade insecticida, e por conseguinte, a inclusão de um composto não mencionado especificamente nesta invenção, dentro da classe de compostos da presente invenção, tal como determinados pela fórmula (I), pode ser determinada por avaliação do referido composto, usando um ou mais dos procedimentos acima descritos. Se um composto de ensaio demonstrar actividade contra um ou mais dos insectos mencionados, devido a causar uma mortalidade de 50% ou su-



pevida; ao nível de avaliação inicial, é considerado como "insecticida" para a finalidade da presente invenção.

Na prática, um composto puro (composto activo) pode ser usado como insecticida. Contudo, em geral, os compostos são primeiro formulados com um ou mais agentes veiculares ou diluentes inertes apropriados para o uso insecticida (isto é, quimicamente não reactivos, compatíveis com as plantas ou herbicidamente inertes), antes de serem aplicados.

As composições ou formulações, incluindo o composto tal como é aqui descrito, podem revestir qualquer uma das formas sólidas ou líquidas. Exemplos de formas sólidas são os pós, grânulos, pastilhas, polvilhos, e semelhantes. Exemplos de formas líquidas são as emulsões, soluções, suspensões, agentes escorregáveis, concentrados emulsionáveis, e pastas. Essas composições podem conter, em adição ao composto activo ou compostos activos, vários agentes veiculares ou diluentes, agentes activos de superfície (agentes molhantes, agentes dispersantes e/ou agentes emulsionantes), dissolventes (água, ou dissolventes orgânicos tais como dissolventes aromáticos ou dissolventes alifáticos clorados), alerentes, espessantes; ligantes, agentes anti-espumificantes, e outras substâncias tal como se mencionam na invenção. Os agentes veiculares ou diluentes sólidos incluídos nessas composições ou formulações podem incluir por exemplo, minerais naturais moídos, tais como caulinos, alumina, terra de diatomáceas calcinada, carbonato de cálcio, sílica, terra de pisceiro, argilas, etc., minerais sintéticos moídos, tais como vários silicatos e aluminosilicatos e produtos vegetais moídos, tais como casca de árvore, fuba, serradura, pó de celulose, etc.. As composições que contêm argilas absorventes poderão também conter um estabilizador tal como um glicol, para impedir ou minimizar a degradação do ingrediente activo.



Para fabricar as composições sólidas, os compostos activos são misturados com agentes veiculares ou diluentes sólidos tais como os mencionados acima, e a mistura é moída para a granulometria apropriada. Os grânulos podem ser manufacturados dissolvendo-se um composto activo num dissolvente orgânico e aplicando a mistura por exemplo, por atomização, sobre um material inerte granulado absorvente, tal como sílica. Podem utilizar-se aderentes para auxiliarem na incorporação do composto nas partículas sólidas.

Os pós molháveis e as pastas são obtidos misturando e moendo um composto activo com um ou mais agentes dispersantes e/ou agentes veiculares sólidos ou diluentes. Podem também incluir-se agentes molhantes e/ou agentes dispersantes, por exemplo, ligninas, metil-celulose, derivados do ácido naftaleno-sulfónico, sulfatos de álcoois gordos e vários tipos de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de ácidos gordos.

Os concentrados emulsionáveis são, em geral, obtidos dissolvendo o composto activo num dissolvente orgânico, por exemplo, butanol, ciclohexanona, xilenos, ou hidrocarbonetos aromáticos com elevado ponto de ebulição. Para se obterem suspensões ou emulsões em água podem também ser adicionados agentes molhantes.

Os agentes escorregáveis são preparados misturando um composto activo com um ou mais agentes dispersantes e/ou aditivos sólidos e um líquido (que pode ser água ou um dissolvente orgânico), em que o composto activo seja relativamente insolúvel e moendo a mistura.

Ambas as composições líquidas e sólidas podem estar na forma microencapsulada ou encapsulada, para permitir a libertação do composto activo encerrado, a uma velocidade controlada, durante um certo período de tempo. As composições líquidas deste tipo contêm gotículas encapsuladas com

W. J. ...

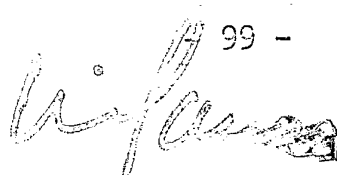
aproximadamente 1-50 micra de diâmetro, incluindo o composto activo e opcionalmente um dissolvente. O material de encapsulação é uma membrana porosa inerte de um material polimérico.

As composições encapsuladas sólidas têm geralmente a forma de grânulos, em que o líquido que contém o componente activo é encerrado em poros do suporte granular, por uma membrana polimérica porosa, através da qual o ingrediente activo pode migrar a uma velocidade controlada ou membrana essa que se desfaz a uma velocidade controlada para permitir o escape do ingrediente activo.

Os materiais de encapsulamento típicos incluem borrachas naturais e sintéticas, materiais celulósicos, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilonitrilos, poliacrilatos, poliamidas, poliisocianatos, poliuretanos, copolímeros mistos dos anteriores e xantatos de amido.

É possível usar composições líquidas altamente concentradas, contendo até cerca de 95% em peso do composto activo ou mesmo 100% do composto activo sózinho, quando se aplica o composto na forma de um líquido finamente dividido através do uso de vários equipamentos de atomização, por exemplo, por meio de técnicas de pulverização a partir de aviões. Para outros fins, contudo, os vários tipos de composições que podem ser utilizadas, para estes compostos poderão conter quantidades variadas do composto, de acordo com o tipo de composição e do uso pretendido.

Em geral, as composições insecticidas podem conter desde 5 a 95% do composto activo, mais preferencialmente desde 10 a 95%. Algumas composições típicas poderão conter um composto activo da seguinte forma: Pós molháveis: 25 a 80% de composto activo, suspensões em óleo, emulsões, soluções, agentes escorregáveis e concentrados emulsionáveis: 5 a 35% de composto activo, suspensões aquosas: 20 a 50% de composto activo; pós e polvilhos: 5 a 20% de composto



activo, grânulos e pastilhas: 5 a 20% de composto activo.

Em adiçãõ aos compostos activos e aos vários agentes utilizados na preparação das composições e formulações mencionadas, essas composições podem também conter um ou mais de outros compostos activos do tipo aqui mencionado, bem como outros agentes pesticidas activos, tais como herbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, bactericidas, e reguladores do crescimento das plantas. O pesticida, em particular utilizado na mistura, dependerá da utilidade pretendida e do tipo de acção complementar requerida. Exemplos de insecticidas apropriados incluem os seguintes:

(a) piretrinas ou piretroides naturais tais como permetrina, esfenvalerato, deltametrina, cihalogenotrina, bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, empenalina, etofenprox, piretrinas naturais, tetrametrina, bioaletrina, fenflutrina, praletrina, carboxilato de 5-benzil-3-furil-metil-(E)-(1R, 3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilideno-metil)ciclopropano e carboxilato de pentafluorbenzil(cis)-3- $\sqrt{2}$ -flúor-2-(metoxicarbonil)etenil/2,2-dimetil-ciclopropano.

(b) organofosfatos tais como profenofos, sulprofos, fosmet, diclorvos, metil-paration, azinfos-metilo, dimeton-s-metilo, heptenofos tiometon, fenamifos, monocrotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidon, malation, clorpirifos, fosalona, fensulfotion, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metilo, fenitrothion, e thiaminon;

(c) carbamatos (incluindo aril-carbamatos) tais como pirimicarbo, cloetocarbo, carbofurano, etilfencarbo, aldicarbo, tiofurox, carbossulfano, bendiocarbo, fenobucarbo, propoxur e oxamilo;



(d) benzoil-ureias, tais como triflumuron, cloro-fluazuron,

(e) compostos de estanho orgânicos, tais como cipermatina, óxido de fenbutatina, e azociclotina;

(f) macrolidos, tais como avermetinas, ou milbemícidas, por exemplo tais como abametina, avermetina e milbemícina,

(g) hormonas e mimicas sintéticas das mesmas tais como hormona juvenile, juvabione, ecdisonas, metopreno e hidropreno,

(h) feromonas e

(i) compostos orgânicos de cloro, tais como hexacloreto de benzeno, DDT, clordano ou dieldrina.

Em adição às principais classes de insecticidas químicos referidos anteriormente, outros insecticidas com objectivos particulares podem ser empregues na mistura, se forem apropriados para a utilidade pretendida da mistura. Por exemplo, podem ser empregues insecticidas selectivos para culturas em particular, por exemplo insecticidas específicos contra perfurações do caule para o uso no arroz tal como cartapo e buprofesina. Alternativamente podem também ser incluídos nas composições insecticidas específicos para espécies de insectos/estádios, em particular, por exemplo, ovolarvicidas, tais como clofentesina amitraz, clorflurazurona, flubenzimina, hexitiazox, e tetradifon, motilicidas tais como dicofol ou propargite, adulticidas tais como bromopropilato, clorobenzilato, ou reguladores do crescimento de insectos tais como hidrametilon, ciromazina, metopreno, cloro-fluazuron, e diflubenzuron. Esses compostos podem também conter desinfectantes de solo ou fumigantes e podem ainda conter adubos, tornando assim possível pro-

- 101 -
Wiferson

porcionar composições de finalidades múltiplas contendo um ou mais dos compostos activos aqui descritos, bem como opcionalmente, outros pesticidas e também adubos, todos com a finalidade e formulados para serem usados no mesmo local.

O controlo das pragas de insectos é levado a cabo aplicando uma composição contendo uma quantidade insecticidamente efectiva de um composto activo, tal como aqui se descreveu, ao insecto, ao local em que o controlo insecticida é desejado, ou às fontes de alimentação (incluindo as sementes), em que os insectos se vão alimentar. Para o uso da forma mencionada por último, torna-se preferido utilizar um composto que não seja volátil. Assim, o controlo pode ser conseguido pela aplicação directa dos compostos activos aos insectos e indirectamente pela aplicação dos compostos ao local a ser protegido (tal como os campos das culturas, os relvados e as florestas), à fonte de alimentação para os insectos ou a outros habitats de insectos (por exemplo áreas de criação ou de aglomeração). As taxas de aplicação do composto activo e a concentração aplicada poderá variar de acordo com o facto de o composto ou composição ser aplicado directamente ao insecto ou indirectamente a um local, alimento ou habitat. No último caso, a taxa de aplicação, dependendo da natureza do insecto ou insectos a serem controlados e do meio ambiente das plantas, poderá variar em geral entre cerca de 0,011 e cerca de 111 kg/ha.

Dever-se-à notar que o composto activo não necessita de ser insecticidamente activo per se para efectuar o controlo de insectos. A finalidade da presente invenção será completamente preenchida se esses compostos se tornarem activos por influências externas, tais como a luz ou o calor, ou por alguma acção fisiológica que ocorra quando o composto é ingerido para dentro do corpo do insecto.

Os compostos da presente invenção podem ser usados

W. J. ...

para controlar uma variedade de insectos tais como:

- Myzus persicae (pulgão)
- Aphis gossypii (pulgão)
- Aphis fabae (pulgão)
- Megoura viciae (pulgão)
- Aedes aegypti (mosquito)
- Anopheles spp. (mosquitos)
- Culex spp. (mosquitos)
- Dysdercus fasciatus (hemiptero)
- Musca domestica (mosca doméstica)
- Pieris brassicae (borboleta branca)
- Plutella maculipennis (lagarta das couves)
- Thaeton cochlaeriae (escaravelho das folas do rá-
bano rústico)
- Aonidiella spp. (insectos dos homípteros)
- Trialeurodides spp. (moscas brancas)
- Bemisia tabaci (homíptero)
- Blattella germanica (barata)
- Periplaneta americana (ortóptero)
- Blatta orientalis (ortóptero)
- Spodoptera littoralis (lagarta do algodoeiro)
- Heliothios virescens (lagarta dos rebentos de ta-
baco)
- Clortiocetes terminifera (gafanhoto)
- Diatrotica spp. (bichado das raízes do milho)
- Agrotis spp. (lépidoptero)
- Chilo suppressalis (pirale côr-de-ferrugem do arroz)
- Chilo partellus (pirale côr-de-ferrugem do milho)
- Milaparvata lugens (hemíptero)
- Nephotettix virescens (homíptero)
- Nephotettix cincticeps (cigarra verde do arroz)
- Tanonychus ulmi (aranhigo vermelho)
- Tanonychus citri (acarinos)

W. J. ...

Tetranychus urticae (aranhigo com duas manchas)

Tetranychus cinnabarinus (aranhigo vermelho)

Phyllocoptruta oleivora (acarino)

Polyphagotarsonemus latus (acarino)

Brevipalpus spp. (acarino)

As composições que contêm um ou mais dos compostos activos descritos, numa quantidade insecticidamente efectiva, podem ser aplicadas à planta, ao local ou ao habitat do insecto, em qualquer maneira convencional.

Quando são usados em ligação com a protecção de cultura ou de outras plantas, a aplicação pode ser feita de forma preventiva (e.g. antes da infestação) ou irradicativa (i.e. depois da infestação). Assim, os pós e as várias composições líquidas que contêm o composto activo podem ser aplicados por meio de polvilhadores de pó, pulverizadores manuais e de braço, pulverizadores de pulverizações, ou podem ser aplicados de aviões como pós ou pulverizações. Quando são aplicados por este último método podem ser eficazes em dosagens muito baixas.

As composições que incluem os compostos activos podem também ser aplicadas pela adição à água de irrigação aplicada ao campo a ser tratado. Este método de aplicação permite a penetração dos compostos no solo, à medida que a água é absorvida pelo mesmo.

As composições que incluem os compostos activos, podem ser usadas adicionalmente, para proteger as sementes das plantas de serem atacadas por pragas de insectos que nascem no solo, depois da plantação ou durante a germinação, aplicando-se a composição às sementes, como revestimento da semente. Este processo é levado a cabo em geral, misturando-se as sementes com uma composição activa, quer na forma sólida, quer na forma líquida (de preferência líquida), num aparelho de mistura apropriado. As composições líquidas

para este fim podem conter um agente aderente ou um agente espessante, tal como metil-celulose, etil-celulose, etc., para auxiliar a composição a aderir à semente. Se se utilizar uma composição sólida para este fim, pode pulverizar-se um agente aderente sobre as sementes, durante ou depois da mistura.

Para o uso como insecticida do solo, o composto activo, ou as composições que contêm o mesmo, podem ser misturadas com o solo por qualquer forma convencional, antes durante ou depois da plantação das sementes das plantas. As composições líquidas podem ser aplicadas por pulverização sobre a superfície ou por incorporação na água de irrigação ou de pulverização. As composições sólidas ou líquidas que contêm um composto activo, podem ser incorporadas no solo antes ou durante a plantação, por operações com discos, de arado, ou outras operações de mistura, a fim de colocar o ingrediente activo abaixo da superfície do solo, a fim de ser mais efectivo no controlo das larvas indesejadas.

Alguns exemplos de composições que contêm os compostos activos da presente invenção, são:

Composição A: Sólido granular

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Composto activo	10
Grânulos de argila atapulgite	85
Trietileno-glicol	<u>5</u>
Total	100%

Composição B: Líquido molhável

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Composto activo	80
Agente molhante (dialquilnaftaleno-sulfonato de sódio)	1
Agente dispersante (lignossulfonato de sódio)	4
Diluyente (silicato de alumínio e magnésio)	<u>15</u>
Total	100%

Composição C: Solução diluída

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Composto activo	5
Dissolvente (xileno)	<u>95</u>
Total	100%

Composição D: Concentrado emulsionável

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Composto activo	50
Emulsionante (mistura de sulfonatos de metais e éteres de polioxietileno)	10
Dissolvente (xileno)	<u>40</u>
Total	100%

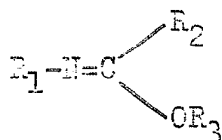
Composição E: Solução concentrada

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Composto activo	90
Dissolvente (xileno)	<u>10</u>
Total	100%

W. J. Adams

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação de novos imidatos tendo actividade insecticida, de fórmula geral (I)



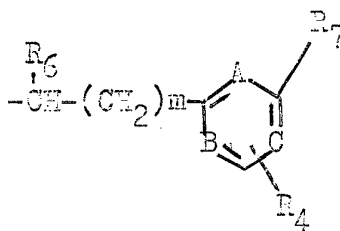
na qual

R₁ é naftilo, opcionalmente substituído por até 2 átomos de halogéneo; ou fenilo opcionalmente substituído por um ou mais substituintes escolhidos de entre carboalcoxi em C₂-C₅, alquilsulfonilo em C₁-C₄, halogenoalquilsulfonilo em C₁-C₄, alquilcarbonilo em C₂-C₅, alcenilo em C₂-C₄, halogenoalquiltio em C₁-C₄, cicloalquilo em C₃-C₆, fenilo, fenilo mono-substituído, piridiloxi, alquilenoxi em C₂-C₄, alquilenodioxo em C₁-C₄, halogenoalquilenodioxo em C₁-C₃, alquilenos em C₂-C₄, amido, nitro, ciano, até dois grupos alquiltio em C₁-C₄, até três grupos alcoxi em C₁-C₄, até três grupos halogenoalcoxi em C₁-C₄, até três grupos alquilo em C₁-C₄, até três grupos halogenoalquilo em C₁-C₄ ou até cinco átomos de halogéneo;

R₂ é metilo; etilo; n-propilo; alquilo em C₃-C₇ ramificado; halogenoalquilo em C₁-C₆, ciclopropilo opcionalmente substituído por até 4 grupos metilo ou até 2 átomos de halogéneo, ciclobutilo, ciano, alcoxi alquilo em C₂-C₄, alcenilo em C₂-C₃ ou halogenoalcenilo em C₂-C₃; e

R₃ é

(a)



Wifarras

em que m é C ou I,

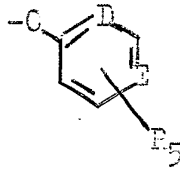
A, B e C são cada um carbono ou azoto, com a condição de que A, B e C não sejam todos átomos de azoto e, se dois dos símbolos A, B e C forem azoto, então A e C são azoto;

R₄ é hidrogénio ou halogéneo,

R₃ é hidrogénio, metilo, flúor ou etinilo, e

R₇ é

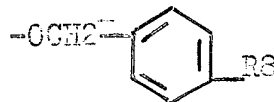
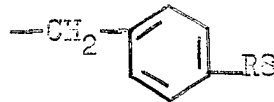
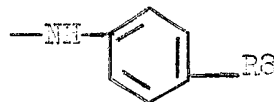
(i)



em que D e E são cada um carbono ou azoto, com a condição de que ambos os símbolos D e E não sejam azoto e ainda com a condição de que, se qualquer dos símbolos A, B ou C for azoto, então A e E são ambos carbono; e

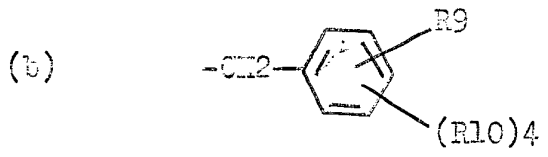
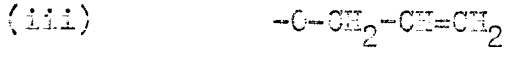
R₅ é hidrogénio, alquilo em C₁-C₄, alcoxi em C₁-C₄, trifluorometilo, ciano, alquiltio em C₁-C₄, alquilsulfonilo em C₁-C₄, ou mono-halogéneo ou poli-halogéneo;

(ii)



em que R₃ é hidrogénio ou halogéneo, ou

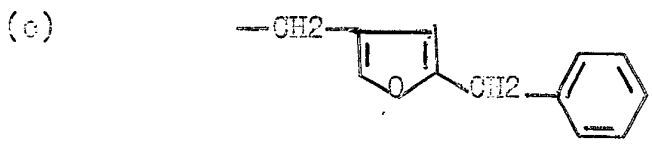
Wifa



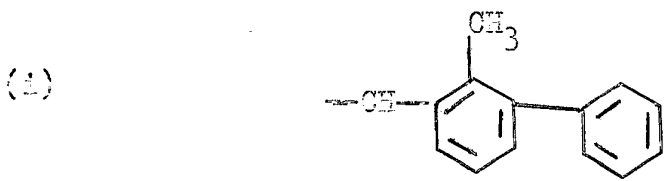
em que

(i) R_9 é 4-flúor, 4-metoximetilo ou 4-propargilo e R_{10} é flúor ou

(ii) R_9 é 3-alilo, 4-alilo, 3-propargilo, 4-propargilo, 3-(mono-halogeno ou di-halogeno)-alilo ou 4-(mono-halogeno ou di-halogeno)-alilo e R_{10} é hidrogénio ou flúor;

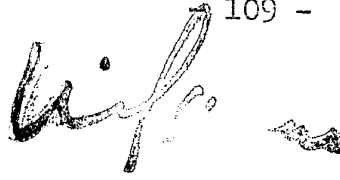


- (A) 4-fenoxi-2-butin-2-ilo;
- (B) 3-bromo-4-fluorbensilo;
- (C) 4-(bensiloxi)-bensilo;
- (D) 4-(4-fluorbensiloxi)-bensilo;
- (E) 4-(4-trifluormetil-2-piridiloxi)-bensilo; ou



com a condição de que:

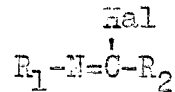
(i) R_1 não seja 2,3-diclorofenilo, 2,6-difluorfenilo, 2,6-di-(alquilo em C_1-C_4)-fenilo, 2,4,6-tribromofenilo nem 2,4,6-tri(alcoxi em C_1-C_4)-fenilo;



(ii) quando R_2 é butilo terciário, R_1 não seja fenilo, 3-metilfenilo, 4-(n-butil)-fenilo nem 4-(t-butil)-fenilo, e

(iii) quando R_2 é um grupo alquilo em C_5 , R_1 não seja 4-isopropilfenilo, caracterizado pelo facto de compreender

a) fazer-se reagir o correspondente halogeneto de imidoilo (preferivelmente, o cloreto) de fórmula



na qual R_1 e R_2 são como se definiu acima e Hal significa um átomo de halogéneo, de preferência, cloro ou bromo, com um álcoide de metal alcalino de fórmula



na qual R_3 é como se definiu acima e

M significa um átomo de metal alcalino, de preferência, sódico ou potássio, no seio de um dissolvente orgânico, por exemplo, um hidrocarboneto aromático como benzeno tolueno, xileno ou naftaleno, ou um éter como éter dietílico, éter di-isopropílico, éter di-isoamilico, éter dibutílico, furano, 1,2-dioxetano ou tetra-hidrofurano, a uma temperatura compreendida entre cerca de $-70^{\circ}C$ e cerca de $+65^{\circ}C$; ou

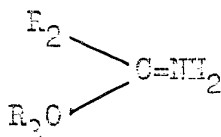
b) numa primeira fase, misturar-se o álcool apropriado de fórmula



na qual R_3 é como se definiu anteriormente, com um nitrilo de fórmula



em qual R_2 tem as significações acima, a uma temperatura compreendida entre cerca de -20°C e cerca de $+40^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, se adicionar um ácido mineral como por exemplo ácido clorídrico, ácido bromídrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico (preferivelmente, ácido clorídrico) dissolvido num dissolvente orgânico apropriado como num hidrocarboneto aromático, tal como benzeno, tolueno, xileno ou naftaleno ou um éter tal como éter dietílico, éter di-isopropílico, éter diamílico, furano, tetra-hidrofurano ou dioxano (preferivelmente dioxano) e se agitar a uma temperatura compreendida entre cerca de -5°C e cerca de 40°C , preferivelmente 0°C e, numa segunda fase, se suspender o sal do imidato da fórmula

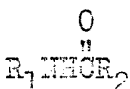


em que R_2 e R_3 têm as significações acima mencionadas, assim obtido, num dissolvente e se fazer reagir com uma amina de fórmula

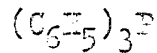


na qual R_1 tem as significações acima citadas, mediante agitação a uma temperatura compreendida entre cerca de -50°C e $+30^{\circ}\text{C}$, preferivelmente à temperatura ambiente; ou

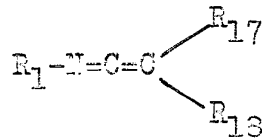
c) para a preparação de compostos de fórmula (I) com a excepção daqueles em que R_2 é um grupo que não possui um átomo de hidrogénio na posição alfa tal como ciano, butilo, terciário, vinilo ou halogenovinilo, numa primeira fase, se fazer reagir uma amida de fórmula



na qual R_1 e R_2 possuem as significações acima citadas, com uma base e um derivado de fósforo trivalente, preferivelmente, trifenilfosfina da fórmula



em presença dum halogéneo (preferivelmente cloro ou bromo), no seio dum dissolvente orgânico como benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metileno, dicloreto de etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono ou tetracloreto de carbono, a uma temperatura compreendida entre cerca de $-10^{\circ}C$ e $40^{\circ}C$ de maneira a obter-se uma cetimina da fórmula

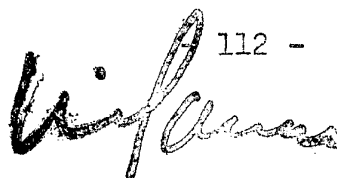


na qual

R_1 é como se definiu anteriormente e R_{17} e R_{18} , independentemente um do outro, significam hidrogénio, alquilo em C_1-C_5 , halogéneo, halogenoalquilo em C_1-C_5 , alcoxi em C_1-C_3 , alcenilo em C_2-C_5 ou halogenoalcenilo em C_2-C_5 ou R_{17} e R_{18} considerados em conjunto representam uma cadeia de alquileno opcionalmente substituída por até 4 grupos metilo ou 2 átomos de halogéneo, e numa segunda fase fazer-se reagir a referida cetimina com um álcool da fórmula

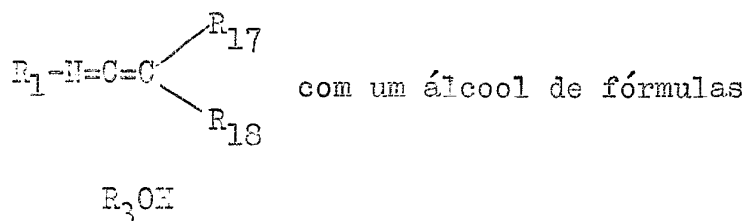


na qual R_3 tem as significações acima mencionadas, no seio de um dissolvente orgânico tal como um éter como éter dietílico, éter dipropílico, éter di-isopropílico, éter dibutílico, tetra-hidrofurano ou 1,2-dimetoxietano e em presença de uma base de metal alcalino como hidreto de sódio ou hidreto de potássio, preferivelmente hidreto de sódio à



temperatura de refluxo, ou d) para a preparação de compostos de fórmula (I) derivados de álcoois que são sensíveis à acção de bases fortes, se fazer reagir directamente o cloreto de vinidolo com o álcool em presença de uma terciária como trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, uma N,N-dialquilanilina, piridina ou uma piridina substituída com uma quantidade que promove a reacção dum 4-di-(alquilo inferior)-aminopiridina no seio de um dissolvente inerte como por exemplo, um hidrocarboneto aromático (benzeno, tolueno, ou xileno), um hidrocarboneto clorado (cloreto de metileno, dicloreto de etileno ou clorobenzeno) ou um éter (éter dietílico, dioxano ou tetra-hidrofurano).

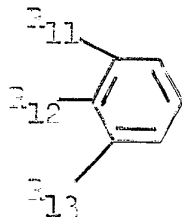
22. - Processo para a preparação de um composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de compreender a reacção dum composto com a fórmula



nas quais R_1 e R_3 têm as significações mencionadas e R_{17} e R_{18} são, independentemente um do outro, hidrogénio, alquilo em C_1-C_5 , halogéneo, halogenoalquilo em C_1-C_5 , alcoxi em C_1-C_3 , alcenilo em C_2 ou halogenoalcenilo em C_2 , ou R_{17} e R_{18} em conjunto são uma cadeia de alquilenos em C_2 ou C_3 opcionalmente substituída por até quatro grupos metilo ou até dois átomos de halogéneo, na presença de uma base derivada de metal alcalino.

23. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de R_1 ser

W. J. ...



em que R₁₁ é hidrogénio, halogéneo, alquilo em C₁-C₄, halogenoalquilo em C₁-C₄, alcoxi em C₁-C₄, halogenoalcoxi em C₁-C₄, alquiltio em C₁-C₄, halogenoalquiltio em C₁-C₄, carbalcoxi em C₂-C₅, alquilcarbonilo em C₂-C₅, nitro ou ciano; R₁₂ é hidrogénio, halogéneo, alquilo em C₁-C₄, halogenoalquilo em C₁-C₄, alcoxi em C₁-C₄, halogenoalcoxi em C₁-C₄, alquiltio em C₁-C₄, nitro, ciano, alquilsulfonilo em C₁-C₄, alquilcarbonilo em C₂-C₅, ou carbalcoxi em C₂-C₅; e R₁₃ é hidrogénio, halogéneo, halogenoalquilo em C₁-C₄ ou alcoxi em C₁-C₄ ou R₁₁ e R₁₂ conjuntamente são alquilenos em C₂-C₄, alquilenoxi em C₁-C₄, alquilenodioxo em C₁-C₄ ou halogenoalquilenodioxo em C₁-C₃; com a condição de que R₁₁, R₁₂ e R₁₃ não sejam todos hidrogénio.

49. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de R₁₃ ser hidrogénio e R₁₁ e R₁₂ serem diferentes de hidrogénio.

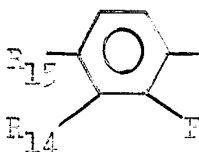
59. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de R₁₁ e R₁₃ serem hidrogénio.

69. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de R₁₂ e R₁₃ serem hidrogénio.

79. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de R₁₂ ser halogénio e R₁₃ ser hidrogénio.

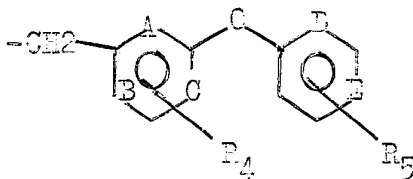
89. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de R_{11} ser cloro, R_{12} ser flúor e R_{13} ser hidrogénio.

90. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de R_1 ser

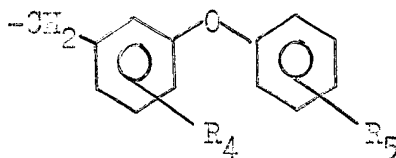


em que R_{14} é halogéneo e R_{15} é hidrogénio ou halogéneo.

100. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de R_3 ser



110. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de R_3 ser



120. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9 ou 11, caracterizado pelo facto de R_4 e R_5 serem ambos hidrogénio.

130. - Processo de acordo com qualquer das reivin-



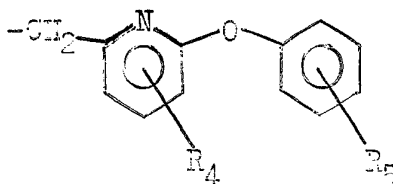
Reivindicações 1 a 9 ou 11, caracterizado pelo facto de R_4 e R_5 serem ambos 4-flúor.

14ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9 ou 11, caracterizado pelo facto de R_4 ser 4-flúor e R_5 ser 4-cloro.

15ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9 ou 11, caracterizado pelo facto de R_4 ser hidrogénio e R_5 ser 4-halogéneo.

16ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9 ou 11, caracterizado pelo facto de R_4 ser 4-flúor e R_5 ser hidrogénio.

17ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de R_3 ser



R_4 ser hidrogénio e R_5 ser hidrogénio ou 4-halogeno.

18ª. - Processo para a preparação de uma composição insecticida, caracterizado pelo facto de se misturar (a) uma quantidade insecticidamente efectiva de um composto de fórmula geral (I) de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17, com (b) um diluente ou agente veicular insecticidamente apropriado.

19ª. - Processo para controlar a presença de in-

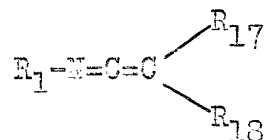
sectos, caracterizado pelo facto de se aplicar aos insectos, ao seu habitat ou ao local em que o controlo insecticida é desejado, uma quantidade insecticidamente efectiva de um composto de fórmula (I) de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 17, ou 18 de uma composição insecticida de acordo com a reivindicação 18, sendo a referida quantidade de ingrediente activo empregada de preferência compreendida entre cerca de 11 gramas e 111 kg por hectare de solo tratado.

20ª. - Processo para controlar a presença de insectos de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o insecto ser um membro da ordem dos lepidópteros (Lepidoptera).

21ª. - Processo para controlar a presença de insectos, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o insecto ser um membro da ordem dos coleópteros (Coleoptera).

22ª. - Processo para controlar a presença de insectos, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o insecto ser um membro da ordem dos hemipteros (Hemiptera).

23ª. - Processo para a preparação de um composto de fórmula



em que

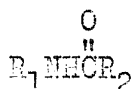
R_1 é um radical, opcionalmente substituído por até 2 átomos de

117
W. J. ...

halogéneo, ou fenilo opcionalmente substituído por um ou mais substituintes escolhidos de entre carbalcoxi, em C₂-C₅, alquilsulfonilo em C₁-C₄, halogenoalquilsulfonilo em C₁-C₄, alquilcarbonilo em C₂-C₅, alcenilo em C₂-C₄, halogenoalquiltio em C₁-C₄, cicloalquilo em C₃-C₅, fenilo, fenilo monosubstituído, piridiloxi, alquilenoxi em C₂-C₄, alquilenodioxo em C₁-C₄, halogenoalquilenodioxo em C₁-C₃, alquilenosulfonilo em C₂-C₄, amido, nitro, ciano, até dois grupos alquiltio em C₁-C₄, até três grupos alcoxi em C₁-C₄, até três grupos halogenoalcoxi em C₁-C₄, até três grupos alquilo em C₁-C₄, até três grupos halogenoalquilo em C₁-C₄ ou até cinco átomos de halogéneo,

e R₁₇ e R₁₈ são, independentemente, hidrogénio, alquilo em C₁-C₅, halogéneo, halogenoalquilo em C₁-C₅, alcoxi em C₁-C₃, alcenilo em C₂ ou halogenoalcenilo em C₂, ou R₁₇ e R₁₈ são conjuntamente uma cadeia de alquilenos em C₂-C₃ opcionalmente substituída por até quatro grupos metilo ou até dois átomos de halogéneo,

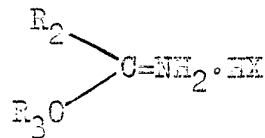
caracterizado pelo facto de se fazer reagir uma amida de fórmula



na qual R₁ tem as significações acima citadas e R₂ é metilo; etilo; n-propilo, alquilo em C₃-C₇ ramificada diferente dos que não têm átomos de hidrogénio na posição alfa, halogenoalquilo em C₁-C₅, ciclopropilo, opcionalmente substituído por até 4 grupos metilo ou até 2 átomos de halogéneos, ciclobutilo, alcoxialquilo em C₂-C₄, alcenilo em C₂-C₃ ou halogenoalcenilo em C₂-C₃, com uma base e um composto de fósforo trivalente, na presença de um halogéneo.

248. - Processo para a preparação de um composto

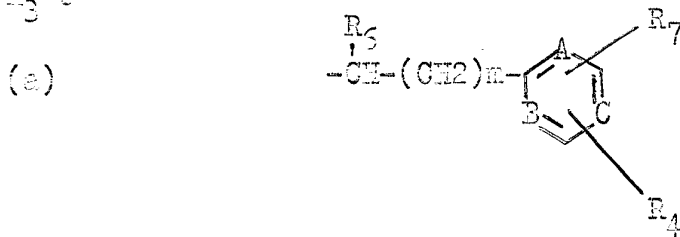
de fórmula



em que

R_2 é metilo, etilo, n-propilo; alquilo em C_3-C_7 ramificado; halogenoalquilo em C_1-C_5 , ciclopropilo, opcionalmente substituído por até quatro grupos metilo ou até dois átomos de halogéneo, ciclobutilo, alcoxiálquilo em C_2-C_4 , alcenilo em C_2-C_3 ou halogenoalcenilo em C_2-C_3 ; e

R_3 é



em que n é 0 ou 1,

A, B e C são cada um carbono ou azoto, com a condição de que A, B e C não sejam todos azoto e, se dois dos símbolos A, B e C forem azoto, então A e C são azoto,

R_4 é hidrogénio ou halogéneo;

R_5 é hidrogénio, metilo, flúor ou etinilo, e

R_7 é

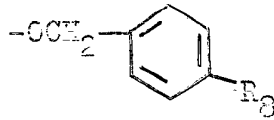
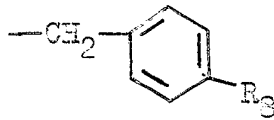
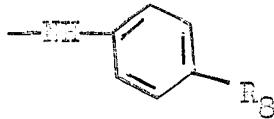


em que D e E são, cada um, carbono ou azoto com a condição de que ambos os símbolos D e E não sejam azoto e ainda com a condição de que, se qualquer dos símbolos A, B ou C for

azoto, então D e E são ambos carbono, e

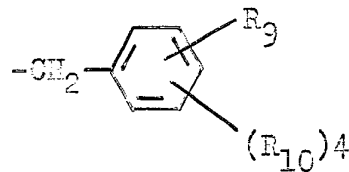
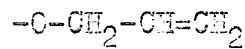
R_7 é hidrogénio, alquilo em C_1-C_4 , alcoxi em C_1-C_4 , trifluorometilo ciano, alquiltio em C_1-C_4 , alquilsulfonilo em C_1-C_4 ou mono-halogéneo ou poli-halogéneo,

(ii)



em que R_8 é hidrogénio ou halogéneo; ou

(iii)

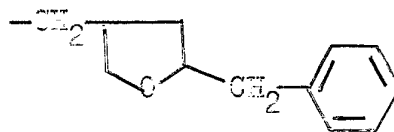


em que

(i) R_9 é 4-flúor, 4-metoximetilo ou 4-propargilo e R_{10} é flúor ou

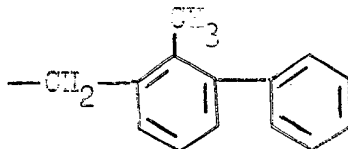
(ii) R_9 é 3-alilo, 4-alilo, 3-propargilo, 4-propargilo, 3-(mono-halogeno ou di-halogeno)alilo ou 4-(mono-halogeno ou di-halogeno)-alilo e R_{10} é hidrogénio ou flúor;

(3)



Américo da Silva Carvalho

- (d) 4-fenozi-2-butin-2-ilo,
- (e) -3-bromo-4-fluorbenzilo,
- (f) 4-(benziloxi)benzilo,
- (g) 4-(4-fluorbenziloxi)-benzilo,
- (h) 4-(4-trifluormetil-2-pirililoxi)-benzilo; ou



III representa um ácido mineral, caracterizado por se fazer reagir uma mistura de um álcool apropriado (por exemplo um álcool) de fórmula



na qual R_3 possui as significações acima referidas, e um nitrilo de fórmula



na qual R_2 possui as significações acima mencionadas, com um ácido mineral de fórmula HX a uma temperatura compreendida entre cerca de $-20^{\circ}C$ e cerca de $+40^{\circ}C$ no seio dum dissolvente orgânico escolhido de entre hidrocarbonetos aromáticos e éteres.

Lisboa, 16 de Novembro de 1938

/ O Agente Oficial da Propriedade Industrial
Américo da Silva Carvalho

Américo da Silva Carvalho
 Agente Oficial da Propriedade Industrial
 R. Castilho, 201-3. E.-1000 LISBOA
 Telef. 65 13 39 - 65 46 13