



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

(21) PI 0720789-1 A2



* B R P I 0 7 2 0 7 8 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 12/12/2007

(43) Data da Publicação: 11/03/2014

(RPI 2253)

(51) Int.Cl.:

C07D 309/10

C07D 309/16

C07D 309/32

C07D 309/36

C07D 311/20

A01N 43/02

A01N 43/16

C07D 417/10

C07C 49/403

C07D 311/96

C07D 407/04

C07D 409/10

C07D 413/10

C07D 493/10

C07D 405/10

(54) Título: HERBICIDAS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 14/12/2006 GB 06 24961.9,
15/03/2007 GB 07 05044.6

(73) Titular(es): Syngenta Limited, Syngenta Participations AG

(72) Inventor(es): Christopher John Mathews, James Nicholas
Scutt, Mangala Govenkar, Michel Muehlebach

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007010848 de
12/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/071405de
19/06/2008

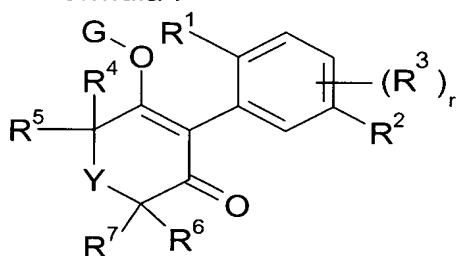
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**HERBICIDAS**".

A presente invenção refere-se a novas dionas cíclicas herbicidamente ativas, e derivados dos mesmos, para processos para sua preparação, a composições compreendendo estes compostos, e a seu uso no controle de ervas daninhas, especialmente em plantações de plantas úteis, ou em inibição do crescimento de planta.

Dionas cíclicas tendo ação herbicida são descritas, por exemplo, no WO 01/74770.

Novos compostos de pirandiona, tiopirandiona e cicloexanotriona tendo propriedades herbicidas e de inibição de crescimento foram atualmente descobertos.

A presente invenção consequentemente refere-se aos compostos de fórmula I



(I),

em que

R¹ é halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₃-C₆cicloalquila, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila, nitro ou ciano;

R² é arila opcionalmente substituída ou heteroarila opcionalmente substituída;

r é 0, 1, 2 ou 3;

R³, se r for 1, é halogênio, C₁-C₆alquila, C₁-C₆haloalquila, C₁-C₆alcóxi, C₁-C₆haloalcóxi, C₂-C₆alquenila, C₂-C₆alquinila, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquilsulfinila, C₁-C₆alquilsulfonila, ciano ou nitro; ou os substituintes R³, se r for 2 ou 3, independentemente um do outro, são halogênio, C₁-C₆alquila, C₁-C₆haloalquila, C₁-C₆alcóxi, C₁-C₆haloalcóxi, C₂-C₆alquenila, C₂-C₆alquinila, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquilsulfinila, C₁-C₆alquilsulfonila, ciano ou nitro;

R^4 , R^5 , R^6 e R^7 , independentemente um do outro, são hidrogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinil, C₁-C₄alquilsulfonil, ciclopropila ou ciclopropila substituída por C₁- ou C₂alquila, C₁- ou C₂haloalquila ou halogênio;

5 5 ciclobutila ou ciclobutila substituída por C₁- ou C₂alquila; oxetanila ou oxetanila substituída por C₁- ou C₂alquila; C₅-C₇cicloalquila ou C₅-C₇cicloalquila substituída por C₁- ou C₂alquila ou C₁- ou C₂haloalquila, onde um grupo metileno da porção cicloalquila é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila;

10 C₄-C₇cicloalquenila ou C₄-C₇cicloalquenila substituída por C₁- ou C₂alquila ou C₁- ou C₂haloalquila, onde um grupo metileno da porção cicloalquenila é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila;

15 ciclopropilC₁-C₅alquila ou ciclopropilC₁-C₅alquila substituída por C₁- ou C₂alquila, C₁- ou C₂haloalquila ou halogênio;

20 ciclobutilC₁-C₅alquila ou ciclobutilC₁-C₅alquila substituída por C₁-C₂alquila; oxetanilC₁-C₅alquila ou oxetanilC₁-C₅alquila substituída por C₁- ou C₂alquila;

25 C₅-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila ou C₅-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila substituída por C₁- ou C₂alquila ou C₁- ou C₂haloalquila, onde um grupo metileno da porção cicloalquila é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila;

30 C₄-C₇cicloalquenilC₁-C₅alquila ou C₄-C₇cicloalquenilC₁-C₅alquila que é substituída por C₁- ou C₂alquila ou C₁- ou C₂haloalquila, onde um grupo metileno da porção cicloalquenila é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila;

fenila ou fenila substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila ou C₁-C₄alquilcarbonila;

benzila ou benzila substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila ou C₁-C₄alquilcarbonila;

heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila ou C₁-C₄alquilcarbonila; ou

R^4 e R^5 , ou R^6 e R^7 , são unidos para formar um anel saturado ou insaturado de 5 a 7 membros em que um grupo metileno é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre, ou um anel saturado ou insaturado de 5 a 7 membros substituído por C_1 - ou C_2 alquila, onde um grupo metileno do anel é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre; ou

R^4 e R^7 são unidos para formar um anel saturado ou insaturado de 5 a 7 membros não-substituído ou substituído por C_1 - ou C_2 alquila, C_1 - ou C_2 alcóxi, C_1 - C_2 alcóxi- C_1 - C_2 alquila, hidróxi, halogênio, fenila ou fenila substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C_1 - C_4 alquiltio, C_1 - C_4 alquilsulfinila, C_1 - C_4 alquilsulfonila ou C_1 - C_4 alquilcarbonila; heteroarila ou heteroarila substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C_1 - C_4 alquiltio, C_1 - C_4 alquilsulfinila, C_1 - C_4 alquilsulfonila ou C_1 - C_4 alquilcarbonila;

Y é O, C=O, $S(O)_m$ ou $S(O)_nNR^8$; contanto que quando Y é C=O, R^6 e R^7 são diferentes de hidrogênio quando R^4 ou R^5 é hidrogênio, e R^4 e R^5 são diferentes de hidrogênio quando R^6 ou R^7 é hidrogênio;

m é 0 ou 1 ou 2 e n é 0 ou 1;

R^8 é hidrogênio, C_1 - C_6 alquila, C_3 - C_6 cicloalquila, C_1 - C_6 alcóxicarbonila, tri(C_1 - C_6 alquil)sililetilóxicarbonila, C_1 - C_6 haloalcóxicarbonila, ciano, C_1 - C_6 haloalquila, C_1 - C_6 hidroxialquila, C_2 - C_6 alquenila, C_2 - C_6 alquinila, C_2 - C_6 haloalquenila, C_1 - C_6 alquilcarbonila, C_1 - C_6 haloalquilcarbonila, C_1 - C_6 cicloalquilcarbonila, fenilcarbonila ou fenilcarbonila substituída por R^9 ; benzilcarbonila ou benzilcarbonila substituída por R^9 ; piridilcarbonila ou piridilcarbonila substituída por R^9 ; fenóxicarbonila ou fenóxicarbonila substituída por R^9 ; benzilóxicarbonila ou benzilóxicarbonila substituída por R^9 ;

R^9 é C_1 - C_6 haloalquila, C_1 - C_6 alcóxicarbonila, nitro, ciano, formila, carboxila ou halogênio, e

G é hidrogênio, um cátion agricolamente aceitável ou um grupo de latontiação.

Nas definições de substituintes dos compostos da fórmula I, os substituintes alquila e porções alquila de alcóxi, alquiltio, etc. tendo 1 a 6 á-

tomos de carbono são preferivelmente metila, etila, propila, butila, pentila e hexila, na forma de seus isômeros lineares e ramificados. Grupos de alquila superiores de até 10 átomos de carbono compreendem preferivelmente octila, nonila e decila, na forma de seus isômeros lineares e ramificados. Os radicais alquenila e alquinila tendo 2 a 6 átomos de carbono bem como até 10 átomos de carbono podem ser lineares ou ramificados e podem conter mais que 1 ligação dupla ou tripla. Exemplos são vinila, alila, propargila, butenila, butinila, pentenila e pentinila. Grupos cicloalquila adequados contêm 3 a 7 átomos de carbono e são por exemplo ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila e cicloeptila. Ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila e cicloexila são preferidos. Halogênios preferidos são flúor, cloro e bromo. Exemplos preferidos de arilas são fenila e naftila. Exemplos preferidos de heteroarilas são tienila, furila, pirrolila, isoxazolila, oxazolila, isotiazolila, tiazolila, pirazolila, imidazolila, triazolila, tetrazolila, piridila, pirimidinila, pirazinila, triazinila, oxdiazolila, tiadiazolila e piridazinila, e, onde apropriado, N-óxidos e sais destes. Estas arilas e heteroarilas podem ser substituídas por um ou mais substituintes, onde substituintes preferidos são halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfinila, C₁-C₄haloalquilsulfonila, nitro ou ciano. O grupo G denota hidrogênio, um cátion agricolamente aceitável (tal como um cátion de metal de álcali, cátion de metal alcalino terroso, cátion de sulfônio (preferivelmente cátion de tri(C₁-C₆)alquilsulfônio, cátion de amônio, cátion de C₁-C₆alquilamônio, cátion de di(C₁-C₆alquil)amônio, cátion de tri(C₁-C₆alquil)amônio ou cátion de tetra(C₁-C₆)alquilamônio), ou um grupo de latontiação. Estes grupos de latontiação G são selecionados para permitir sua remoção por um ou uma combinação de processos bioquímicos, químicos ou físicos para fornecer compostos de fórmula I onde G é H antes, durante ou após aplicação à área ou plantas tratadas. Exemplos destes processos incluem clivagem enzimática, fotólise e hidrólise química. Compostos transportando tais grupos de latontiação G podem oferecer certas vantagens, tal como penetração melhorada da cutícula das plantas trata-

das, tolerância aumentada de plantações, compatibilidade ou estabilidade melhorada em misturas formuladas contendo outras herbicidas, preotetores "safeners" de herbicida, reguladores de crescimento de plantas, fungicidas ou inseticidas, ou lixiviação reduzida em terras.

5 O grupo de latontização G é preferivelmente selecionado dos grupos onde G é C₁-C₈alquila, C₂-C₈haloalquila, fenilC₁-C₈alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), heteroarilC₁-C₈alquila (em que a he-
10 teroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C₃-C₈alquenila, C₃-C₈haloalquenila, C₃-C₈alquinila, C(X^a)-R^a, C(X^b)-X^c-R^b, C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g ou CH₂-X^f-R^h em que X^a, X^b, X^c, X^d, X^e e X^f são independentemente um do outro oxigênio ou enxofre;
15

R^a é H, C₁-C₁₈alquila, C₂-C₁₈alquenila, C₂-C₁₈alquinila, C₁-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₁-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminoC₁-C₅alquila, C₃-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquenilóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquinilóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquiltioC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfinilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈alquilidenoaminóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxicarbonilC₁-C₅alquila, aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquila, N-C₁-C₅alquilcarbonil-N-C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, tri(C₃-C₆alquil)sililC₁-C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila, (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída
20
25
30

por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro,

- R^b é C₁-C₁₈alquila, C₃-C₁₈alquenila, C₃-C₁₈alquinila, C₂-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₂-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminoC₁-C₅alquila, C₃-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquenilóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquinilóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquiltioC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfinilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈alquilidenoaminóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxicarbonilC₁-C₅alquila, aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquila, *N*-C₁-C₅alquilcarbonil-*N*-C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, tri(C₃-C₆alquil)sililC₁-C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila, (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₃-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro,

- R^c e R^d são cada independentemente um do outro hidrogênio, C₁-C₁₀alquila, C₃-C₁₀alquenila, C₃-C₁₀alquinila, C₂-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₁-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminoC₁-C₅alquila, C₃-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquenilóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquinilóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquiltioC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfinilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈alquilidenoaminóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxicarbonilC₁-C₅alquila, aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminocarbonilC₁-

- C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquila, *N*-C₁-C₅alquilcarbonil-*N*-C₂-C₅alquilaminoalquila, C₃-C₆trialquilsililC₁-C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila, (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, dieteroarilamino ou dieteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, difenilamino ou difenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, amino, C₁-C₃alquilamino, di(C₁-C₃alquil)amino, C₁-C₃alcóxi ou C₃-C₇cicloalquilamino, di(C₃-C₇cicloalquil)amino ou C₃-C₇cicloalcóxi ou R^c e R^d podem ligaram-se entre si para formar um anel de 3 a 7 membros, opcionalmente contendo um heteroátomo selecionado de O ou S e opcionalmente substituído por 1 ou 2 grupos C₁-C₃alquila.
- 25 R^e é C₁-C₁₀alquila, C₂-C₁₀alquenila, C₂-C₁₀alquinila, C₁-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₁-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminoC₁-C₅alquila, C₃-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquenilóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquinilóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquiltioC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfinilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈alquilidenoaminóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxicarbonilC₁-C₅alquila, aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, di(C₂-
- 30

C_8 alquil)aminocarbonil C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alquilcarbonilamino C_1 - C_5 alquila, *N*- C_1 - C_5 alquilcarbonil-*N*- C_1 - C_5 alquilamino C_1 - C_5 alquila, tri(C_3 - C_6 alquil)silil C_1 - C_5 alquila, fenil C_1 - C_5 alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroaril C_1 - C_5 alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C_2 - C_5 haloalquenila, C_3 - C_8 cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano, amino ou por nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, dieteroarilamino ou dieteroarilamino substituído por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano, nitro, amino, difenilamino, ou difenilamino substituído por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, ou C_3 - C_7 cicloalquilamino, di(C_3 - C_7 cicloalquil)amino ou C_3 - C_7 cicloalcóxi, C_1 - C_{10} alcóxi, C_1 - C_{10} haloalcóxi, C_1 - C_5 alquilamino ou di(C_2 - C_8 alquil)amino

R^f e R^g são cada independentemente um do outro C_1 - C_{10} alquila, C_2 - C_{10} alquenila, C_2 - C_{10} alquinila, C_1 - C_{10} alcóxi, C_1 - C_{10} haloalquila, C_1 - C_{10} cianoalquila, C_1 - C_{10} nitroalquila, C_1 - C_{10} aminoalquila, C_1 - C_5 alquilamino C_1 - C_5 alquila, di(C_2 - C_8 alquil)amino C_1 - C_5 alquila, C_3 - C_7 cicloalquil C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxi C_1 - C_5 alquila, C_3 - C_5 alquenilóxi C_1 - C_5 alquila, C_3 - C_5 alquinilóxi C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alquiltio C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alquilsulfinil C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alquilsulfonil C_1 - C_5 alquila, C_2 - C_8 alquilidenoaminóxi C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alquilcarbonil C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alcóxicarbonil C_1 - C_5 alquila, aminocarbonil C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alquilaminocarbonil C_1 - C_5 alquila, di(C_2 - C_8 alquil)aminocarbonil C_1 - C_5 alquila, C_1 - C_5 alquilcarbonilamino C_1 - C_5 alquila, *N*-

- C₁-C₅alquilcarbonil-*N*-C₂-C₅alquilaminoalquila, tri(C₃-C₆alquil)sililC₁-C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, dieteroarilamino ou dieteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, amino, hidroxila, difenilamino, ou difenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, ou C₃-C₇cicloalquilamino, di(C₃-C₇cicloalquil)amino ou C₃-C₇cicloalcóxi, C₁-C₁₀haloalcóxi, C₁-C₅alquilamino ou di(C₂-C₈alquil)amino, benzilóxi ou fenóxi, em que os grupos benzila ou fenila podem sucessivamente ser substituídos por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, e
- R^h é C₁-C₁₀alquila, C₃-C₁₀alquenila, C₃-C₁₀alquinila, C₁-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₂-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminoC₁-C₅alquila, C₃-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquenilóxiC₁-C₅alquila, C₃-C₅alquinilóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquiltioC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfinilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilsulfonilC₁-C₅alquila, C₂-C₈alquilidenoaminóxiC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alcóxicarbonilC₁-C₅alquila, aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-

C₅alquilaminocarbonilC₁-C₅alquila, di(C₂-C₈alquil)aminocarbonilC₁-C₅alquila, C₁-C₅alquilcarbonilaminoC₁-C₅alquila, N-C₁-C₅alquilcarbonil-N-C₁-C₅alquilaminoC₁-C₅alquila, tri(C₃-C₆alquil)sililC₁-C₅alquila, fenilC₁-C₅alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), heteroarilC₁-C₅alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), fenóxiC₁-C₅alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), heteroarilóxiC₁-C₅alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C₃-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio ou por nitro, ou heteroarila, ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro.

Em um grupo preferido de compostos da fórmula I, R¹ é halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₂-C₄alquenila ou C₂-C₄alquinila.

Em outro grupo preferido de compostos da fórmula I, R² é arila ou heteroarila; ou arila ou heteroarila ambas substituídas por halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, fenóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfinila, C₁-C₄haloalquilsulfonila, C₃-C₆cicloalquila, C₁-C₄alquilsulfonilóxi, C₁-C₄haloalquilsulfonilóxi, C₁-C₄alcóxiC₁-C₄alquila, C₁-C₄alquiltioC₁-C₄alquila, C₁-C₄alquilsulfinilC₁-C₄alquila, C₁-C₄alquilsulfonilC₁-C₄alquila, nitro, ciano, tiocianato, hidróxi, amino, C₁-C₆alquilamino, C₁-C₆dialquilamino, C₃-C₆cicloalquilamino, morfolino, tiomorfolino, C₁-C₆alquilcarbonilamino, C₁-C₆alcóxicarbonilamino, C₃-C₆alquenilóxicarboni-

lamino, C₃-C₆ alquililóxicarbonilamino, C₁-C₆ alquilaminocarbonilamino, di(C₁-C₆alquil)aminocarbonilamino, formila, C₁-C₆alquilcarbonila, C₂-C₆alquenilcarbonila, C₂-C₆alquililcarbonila, carbóxi, C₁-C₆alcóxicarbonila, C₃-C₆alquenilóxicarbonila, C₃-C₆alquililóxicarbonila, carboxamido, C₁-C₆alquilaminocarbonila, di(C₁-C₆alquil)aminocarbonila, C₁-C₆alquilcarbonilóxi, C₁-C₆alquilaminocarbonilóxi, di(C₁-C₆alquil)aminocarbonilóxi ou C₁-C₆alquiltiocarbonilamino.

Preferivelmente, R² nos compostos de fórmula I é arila ou heteroarila; ou arila ou heteroarila ambas substituídas por halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, fenóxi, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfinila, C₁-C₄haloalquilsulfonila, nitro ou ciano.

Mais preferivelmente, R² é fenila, tienila, furila, pirrolila, isoxazoli-
la, oxazolila, isotiazolila, tiazolila, pirazolila, imidazolila, triazolila, tetrazolila, piridila, pirimidinila, pirazinila, triazinila, piridazinila, oxadiazolila e tiadiazolila, e N-óxidos e sais dos mesmos, onde estes anéis são não-substituídos ou substituídos por halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfinila, C₁-C₄haloalquilsulfonila, nitro ou ciano.

Em compostos ainda mais preferidos da fórmula I, R² é fenila ou piridila ou fenila ou piridila ambas substituídas por halogênio, nitro, ciano, C₁-C₂alquila, C₁-C₂haloalquila, C₁-C₂alcóxi ou C₁-C₂haloalcóxi.

Em um grupo especialmente preferido de compostos, R² é fenila substituída na posição *para* por halogênio (em particular cloro) e é opcionalmente também substituída por halogênio, nitro, C₁-C₂alquila, C₁-C₂haloalquila, C₁-C₂alcóxi ou C₁-C₂haloalcóxi.

Preferivelmente, R³ é hidrogênio (r é 0), halogênio ou C₁-C₆alquila, especialmente hidrogênio.

Preferivelmente, R³, se r for 1, é halogênio ou C₁-C₃alquila.

Preferidos são aqueles compostos da fórmula I, em que R^4 , R^5 , R^6 e R^7 , independentemente um do outro, são hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 haloalquila, C_1 - C_4 alcóxi- C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alquiltio- C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alquilsulfinil- C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alquilsulfonil- C_1 - C_4 alquila; C_5 - C_7 cicloalquila ou C_5 - C_7 cicloalquila substituída por C_1 - ou C_2 alquila ou C_1 - ou C_2 haloalquila e em que um grupo metileno é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila; C_5 - C_7 cicloalquil- C_1 - C_5 alquila ou C_5 - C_7 cicloalquil- C_1 - C_5 alquila substituída por C_1 - C_2 alquila ou C_1 - ou C_2 haloalquila e em que um grupo metileno é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila.

Mais preferivelmente, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 , independentemente um do outro, são hidrogênio, C_1 - C_2 alquila, C_1 - C_2 haloalquila ou C_1 - C_2 alcóxi- C_1 - C_2 alquila.

Significados preferidos de Y são O, C=O e S.

Y é O é especialmente preferido.

Preferivelmente, G denota $C(X^a)-R^a$ ou $C(X^b)-X^c-R^b$, e os significados de X^a , R^a , X^b , X^c e R^b são como definidos acima. Ainda mais preferivelmente, o grupo de latentiação G é selecionado dos grupos $C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$, em que X^a , X^b e X^c são oxigênio, R^a é C_1 - C_6 alquila, C_2 - C_6 alquenila, C_2 - C_6 alquinila, C_3 - C_6 cicloalquila ou C_1 - C_4 alcóxi- C_1 - C_4 alquila e R^b é C_1 - C_6 alquila, C_3 - C_6 alquenila, C_3 - C_6 alquinila, C_3 - C_6 cicloalquila ou C_1 - C_4 alcóxi- C_1 - C_4 alquila.

Grupos mais importantes G compreendem hidrogênio, um metal de álcali ou cátion de metal alcalino terroso como um cátion agricolamente aceitável, onde hidrogênio é particularmente preferido.

Em um grupo preferido de compostos da fórmula (I), R^1 é C_1 - C_4 alquila, R^2 é fenila ou fenila substituída por halogênio ou C_1 - C_2 alquila, R^3 é hidrogênio, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 , independentemente um do outro, são C_1 - C_2 alquila, Y é O e G é hidrogênio.

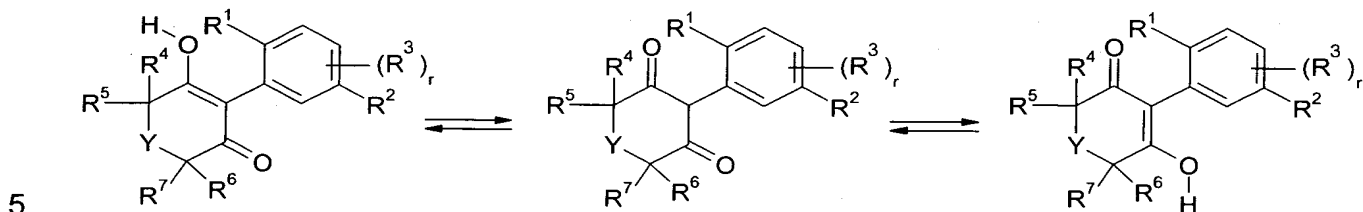
A invenção refere-se também aos sais cujos os compostos de fórmula I são capazes de formar com aminas, bases de metal álcali e metal alcalino terroso ou bases de amônio quaternário.

Entre os hidróxidos de metal álcali e metal alcalino terroso como formadores de sal, especial menção deve ser feita dos hidróxidos de lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio, porém especialmente os hidróxidos de sódio e potássio. Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção também incluem hidratos que podem ser formados durante a formação de sal.

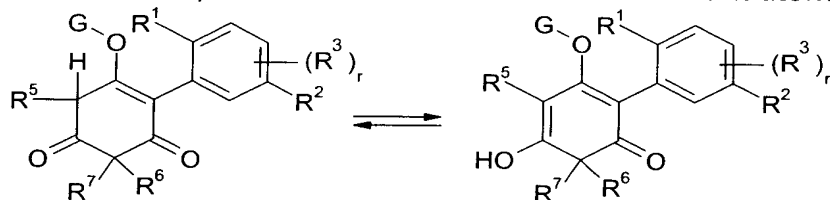
Exemplos de aminas adequadas para formação de sal de amônio incluem amônia bem como primárias, secundárias e terciárias C₁-C₁₈alquilaminas, C₁-C₄hidroxialquilaminas e C₂-C₄alcóxialquilaminas, por exemplo metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, os quatro isômeros de butilamina, n-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, di-n-butilamina, di-n-amilamina, di-isoamilamina, diexilamina, dieptilamina, dioctilamina, etanolamina, n-propanolamina, isopropanolamina, N,N-dietanolamina, N-etilpropanolamina, N-butiletanolamina, alilamina, n-but-2-enilamina, n-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, n-hex-2-enilamina, propilenodiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-isopropilamina, tri-n-butilamina, tri-isobutilamina, tri-sec-butilamina, tri-n-amilamina, metóxi-etilamina e etóxi-etilamina; aminas heterocíclicas, por exemplo, piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina e azepina; arilaminas primárias, por exemplo anilinas, metóxi-anilinas, etóxi-anilinas, o-, m- e p-toluidinas, fenilenodiaminas, benzidinas, naftilaminas e o-, m- e p-cloroanilinas; porém especialmente trietilamina, isopropilamina e di-isopropilamina.

Bases preferidas de amônio quaternário adequado para formação de sal corresponde, por exemplo, à fórmula [N(R_a R_b R_c R_d)]OH em que R_a, R_b, R_c e R_d são cada independentemente dos outros C₁-C₄alquila. Além disso bases de tetraalquilamônio adequadas com outros ânions podem ser obtidas, por exemplo, por reações de permuta de ânion.

Dependendo da natureza dos substituintes G, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁸, compostos de fórmula I podem existir em diferentes formas isoméricas. Quando G é hidrogênio, por exemplo, compostos de fórmula I podem existir em diferentes formas tautoméricas:



Além disso, quando Y é C=O e R⁴ é hidrogênio, mais compostos de fórmula I podem existir em diferentes formas tautoméricas:



10 Também, quando substituintes contêm ligações duplas, isômeros cis- e trans- podem existir. Esta invenção abrange todos tais isômeros e tautômeros e misturas destes em todas as proporções. Estes isômeros, também, estão dentro do escopo dos compostos reivindicados da fórmula I.

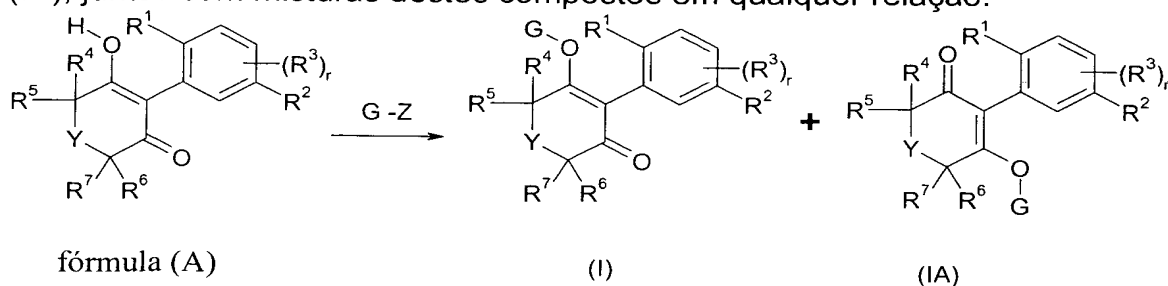
Um composto de fórmula (I) em que G é C₁-C₈alquila, C₂-C₈haloalquila, fenilC₁-C₈alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsufinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), heteroarilC₁-C₈alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsufinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C₃-C₈alquenila, C₃-C₈haloalquenila, C₃-C₈alquinila, C(X^a)-R^a, C(X^b)-X^c-R^b, C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g ou CH₂-X^f-R^h onde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e, X^f, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g e R^h são como definidos acima pode ser preparado tratando um composto de fórmula (A), que é um

15 composto de fórmula (I) em que G é H, com um reagente G-Z, em que G-Z é um agente de alquilação tal como um haleto de alquila (a definição de hale-

20

25

tos de alquila inclui haletos de C₁-C₈alquila simples tal como iodeto de metila e iodeto de etila, haletos de alquila substituídos tal como éteres de clorometil alquila, Cl—CH₂-X^f-R^h, em que X^f é oxigênio, e sulfeto de clorometil alquila Cl—CH₂-X^f-R^h, em que X^f é enxofre), um sulfonato de C₁-C₈alquila, ou um di(C₁-C₈alquil) sulfato, ou com um haleto de C₃-C₈alquenila, ou com um haleto de C₃-C₈alquinila, ou com um agente de acilação tal como um ácido carboxílico, HO-C(X^a)R^a, em que X^a é oxigênio, um cloreto de ácido, Cl-C(X^a)R^a, em que X^a é oxigênio, ou anidrido de ácido, [R^aC(X^a)]₂O, em que X^a é oxigênio, ou um isocianato, R^cN=C=O, ou um cloreto de carbamoila, Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d (em que X^d é oxigênio e com a condição de que nem R^c nem R^d é hidrogênio), ou um cloreto de tiocarbamoila Cl-(X^d)-N(R^c)-R^d (em que X^d é enxofre e com a condição de que nem R^c nem R^d é hidrogênio) ou um clorotioformiato, Cl-C(X^b)-X^c-R^b, (em que X^b e X^c são oxigênio), ou um cloroditioformiato Cl-C(X^b)-X^c-R^b (em que X^b é oxigênio e X^c é enxofre), ou um cloroditioformiato Cl-C(X^b)-X^c-R^b, (em que X^b e X^c são enxofre), ou um isotiocianato, R^cN=C=S, ou por sequencial tratamento com dissulfeto de carbono e um agente de alquilação, ou com um agente de fosforilação tal como um cloreto de fosforila, Cl-P(X^e)(R^f)-R^g ou com um agente de sulfonilação tal como um cloreto de sulfonila Cl-SO₂-R^e, preferivelmente na presença de pelo menos um equivalente de base. Onde substituintes R⁴ e R⁵ são não equivalentes aos substituintes R⁶ e R⁷, estas reações podem produzir, em adição a um composto de fórmula (I), um segundo composto de fórmula (IA). Esta invenção abrange ambos um composto de fórmula (I) e um composto de fórmula (IA), juntos com misturas destes compostos em qualquer relação.



A O-alkilação de 1,3-dionas cíclicas é conhecida; métodos adequados são descritos, por exemplo, por T. Wheeler, US4436666. Procedi-

mentos alternativos foram reportados por M. Pizzorno e S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425-426; H. Born e outros, J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; M. G. Constantino e outros, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian e outros, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy e outros, Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha e outros, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

A O-acilação de 1,3-dionas cíclicas pode ser realizada por procedimentos similares aqueles descritos, por exemplo, por R. Haines, US4175135, e por T. Wheeler, US4422870, US4659372 e US4436666. Tipicamente dionas de fórmula (A) podem ser tratadas com um agente de acilação preferivelmente na presença de pelo menos um equivalente de uma base adequada, e opcionalmente na presença de um solvente adequado. A base pode ser inorgânica, tal como um carbonato ou hidróxido de metal de álcali, ou um hidreto de metal, ou uma base orgânica tal como uma amina terciária ou alcóxido de metal. Exemplos de bases inorgânicas adequadas incluem carbonato de sódio, sódio ou hidróxido de potássio, hidreto de sódio, e bases orgânicas adequadas incluem trietilaminas, tal como trimetilamina e trietilamina, piridinas ou outras bases de amina tal como 1,4-diazobiciclo[2,2,2]-octano e 1,8-diazabiciclo[5,4,0]undec-7-eno. Bases preferidas incluem trietilamina e piridina. Solventes adequados para esta reação são selecionados para serem compatíveis com os reagentes e incluem éteres tal como tetra-hidrofurano e 1,2-dimetóxietano e solventes halogenados tal como diclorometano e clorofórmio. Certas bases, tal como piridina e trietilamina, podem ser empregadas sucessivamente como ambos base e solvente. Para casos onde o agente de acilação é um ácido carboxílico, acilação é preferivelmente realizada na presença de um agente de acoplamento conhecido tal como iodeto de 2-cloro-1-metilpiridínio, *N,N'*-dicicloexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida e *N,N'*-carbodiimidazol, e opcionalmente na presença de uma base tal como trietilamina ou piridina em um solvente adequado tal como tetra-hidrofurano, diclorometano ou acetonitrila. Procedimentos adequados são descritos, por exemplo, por W. Zhang e G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595-

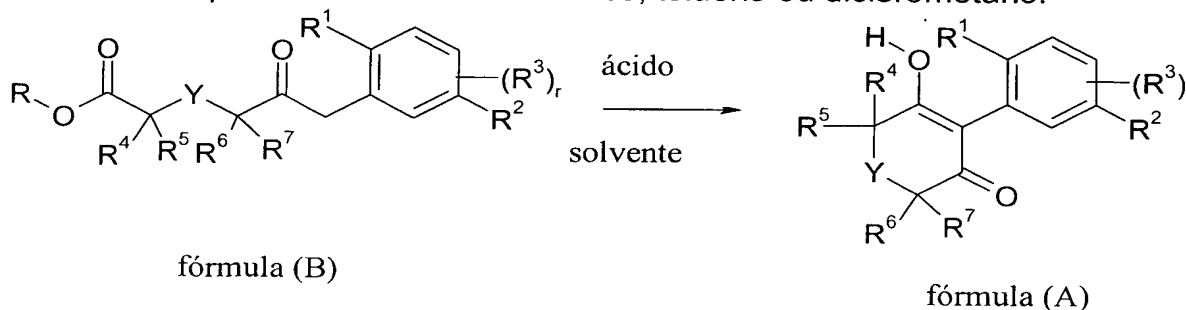
7598; T. Isobe e T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984-6988 e K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Matison, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(24), 8872-8888.

- 5 Fosforilação de 1,3-dionas cíclicas pode ser realizada usando um haleto de fosforila ou haleto de tiofosforila e uma base por procedimentos análogos aqueles descritos por L. Hodakowski, US4409153.

- Sulfonilação de um composto de fórmula (A) pode ser ativada usando um haleto de alquila ou aril sulfonila, preferivelmente na presença de pelo menos um equivalente de base, por exemplo pelo procedimento de C. Kowalski e K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201.

Compostos de fórmula (A), em que Y é S(O)_m e m é 1 ou 2 podem ser preparados de compostos de fórmula (A) em que Y é S por oxidação, de acordo com um procedimento análogo aquele de E. Fehnel e A. Paul, J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 4241-4244.

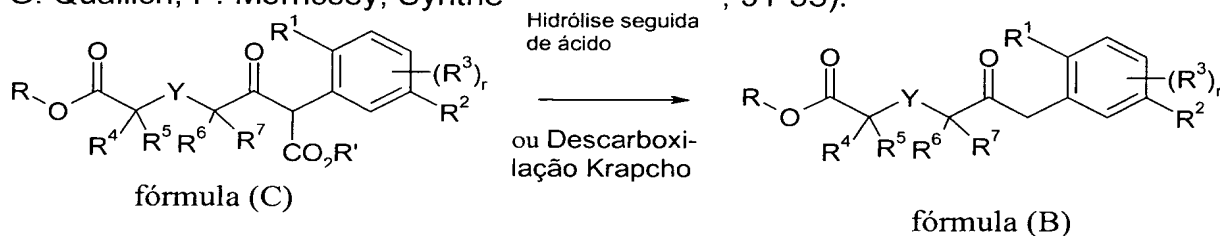
- 15 Um composto de fórmula (A), em que Y é O, S ou C=O pode ser preparado por meio da ciclização de um composto de fórmula (B), preferivelmente na presença de um ácido ou base, e opcionalmente na presença de um solvente adequado, por métodos análogos aqueles descritos por T. Wheeler, US4209532. Os compostos da fórmula (B) foram particularmente designados como intermediários na síntese dos compostos da fórmula I.
- 20 Compostos de fórmula (B) em que R é hidrogênio ou C₁-C₄alquila, (especialmente metila, etila e *terc*-butila) podem ser ciclizados sob condições ácidas, preferivelmente na presença de um ácido forte tal como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico ou reagente de Eaton, opcionalmente na presença de um
- 25 solvente adequado tal como ácido acético, tolueno ou diclorometano.



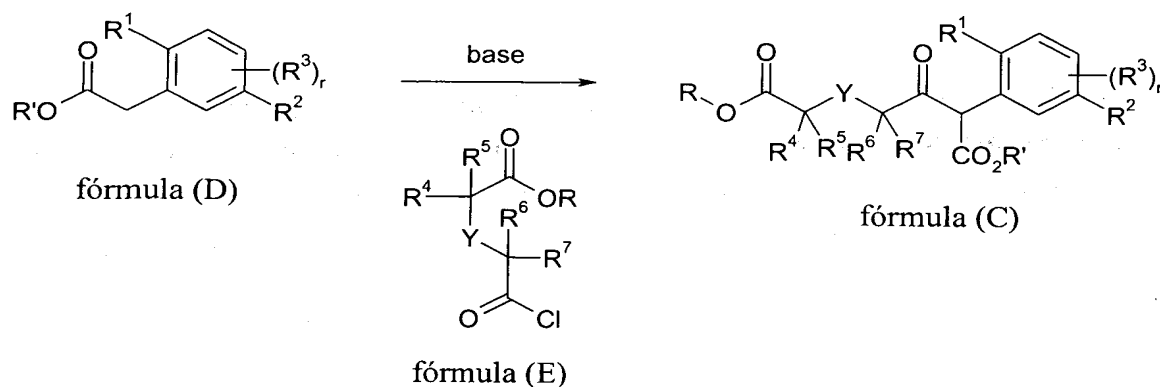
Um composto de fórmula (B) em que R é alquila (preferivelmente metila ou etila) pode ser ciclizado sob condições ácidas ou básicas, preferivelmente sob condições básicas na presença de pelo menos um equivalente de uma base forte tal como *tert*-butóxido de potássio, di-isopropilamida de lítio, bis(trimetilsilil)amida de sódio ou hidreto de sódio e em um solvente tal como tetra-hidrofurano, tolueno, dimetilsulfóxido ou *N,N*-dimetilformamida.

Um composto de fórmula (B), em que R é H pode ser esterificado para um composto de fórmula (B), em que R é alquila, sob condições conhecidas (por exemplo por tratamento com um álcool, R-OH, na presença de um catalisador de ácido).

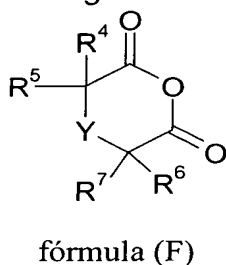
Um composto de fórmula (B), em que R é H pode ser preparado por hidrólise de um composto de fórmula (C) em que R é H ou alquila e R' é alquila (preferivelmente metila ou etila), seguida por acidificação da mistura reacional para realizar descarboxilação, por processos similares aqueles descritos por, por exemplo, T. Wheeler, US4209532. Alternativamente, um composto de fórmula (B), em que R é alquila (preferivelmente metila) pode ser preparado de um composto de fórmula (C), em que R é alquila (preferivelmente metila), por meio de um procedimento de descarboxilação Krapcho sob condições conhecidas usando reagentes conhecidos (vide, por exemplo, G. Quallich, P. Morrissey, *Synthetic Communications*, 1992, 11, 51-53).



Um composto de fórmula (C) em que R é alquila pode ser preparado tratando um composto de fórmula (D) com um cloreto de ácido carboxílico adequado de fórmula (E) em que R é alquila sob condições básicas. Bases adequadas incluem *tert*-butóxido de potássio, bis(trimetil-silil)amida de sódio e di-isopropilamida de lítio e a reação é preferivelmente conduzida em um solvente adequado (tal como tetra-hidrofurano ou tolueno) em uma temperatura entre -80 °C e 30 °C:

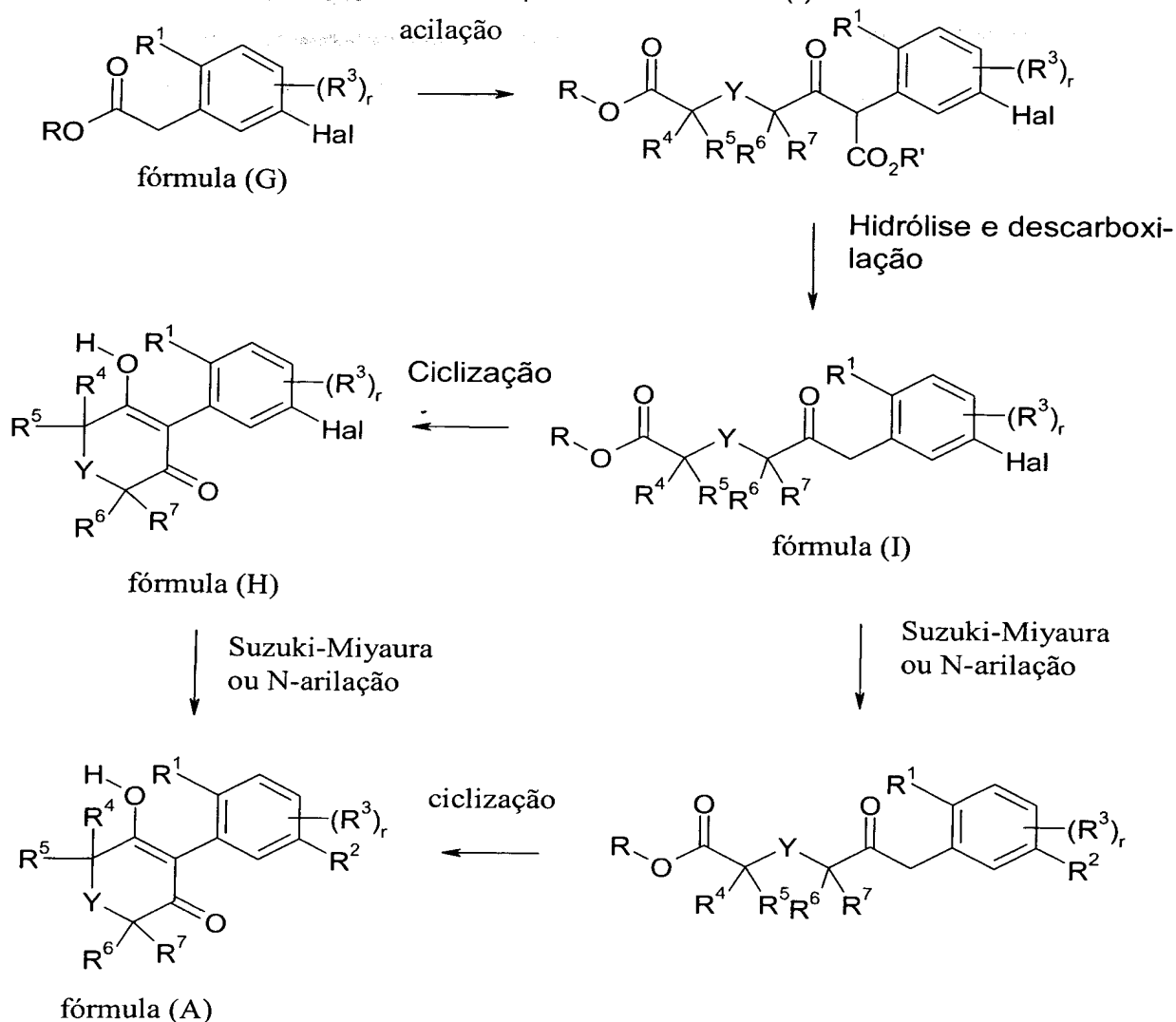


- Alternativamente, um composto de fórmula (C), em que R é H, pode ser preparado tratando um composto de fórmula (D) com uma base adequada (tal como *terc*-butóxido de potássio, bis(trimetilsilil)amida de sódio e di-isopropilamida de lítio) em um solvente adequado (tal como tetra-hidrofurano ou tolueno) em uma temperatura adequada (entre -80°C e 30°C) e reagindo o ânion resultante com um anidrido adequado de fórmula (F):



- s de fórmula (E) e fórmula (F) são conhecidos (vide, por exemplo T. Terasawa e T. Okada, J. Org. Chem., (1977), 42 (7), 1163-1169 e G. Bennett, W. Houlihan, R. Mason, e R. Engstrom, J. Med. Chem., (1976), 19 (5), 709-14) ou podem ser feitos por métodos similares de materiais de partida comercialmente disponíveis.
- Usando procedimentos similares aqueles delineados acima, e iniciando de um éster de ácido fenilacético halogenado de fórmula (G) (em que Hal é cloro, bromo ou iodo), um composto de fórmula (H) pode ser preparado. Sucessivamente, isto pode ser convertido em um composto de fórmula (A) onde R^2 é uma arila ou heteroarila, por reação com um parceiro de acoplamento tal como um ácido arílico ou heteroaril borônico, $\text{R}^2-\text{B}(\text{OH})_2$, ou um sal adequado ou éster deste, sob condições catalizadas por paládio, preferivelmente condições Suzuki-Miyaura.

O composto da fórmula H foi particularmente designado como um intermediário para a síntese dos compostos da fórmula (I).



- 5 Condições adequadas para realizar o acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura de um haleto de arila de fórmula (H) com um ácido arílico- ou heteroarilborônico de fórmula $R^2-B(OH)_2$, ou um sal adequado ou éster dos mesmos, são conhecidas na literatura (vide, por exemplo K. Billingsley e S. Buchwald, J. Am. Chem. Soc., (2007), 129, 3358-3366; H. Stefani, R. Cella e
- 10 A. Vieira, Tetrahedron, (2007), 63, 3623-3658; N. Kudo, M. Perseghini e G. Fu, Angew. Chem. Int. Ed., (2006), 45, 1282-1284; A. Roglans, A. Pla-Quintana e M. Moreno-Mañas, Chem. Rev., (2006), 106, 4622-4643; J-H Li,

- Q-M Zhu e Y-X Xie, *Tetrahedron* (2006), 10888-10895; S. Nolan e outros, *J. Org. Chem.*, (2006), 71, 685-692; M. Lysén e K. Köhler, *Synthesis*, (2006), 4, 692-698; K. Anderson e S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2005), 44, 6173-6177; Y. Wang e D. Sauer, *Org. Lett.*, (2004), 6 (16), 2793-2796; I.
- 5 Kondolff, H. Doucet e M. Santelli, *Tetrahedron*, (2004), 60, 3813-3818; F. Bellina, A. Carpita e R. Rossi, *Synthesis* (2004), 15, 2419-2440; H. Stefani, G. Molander, C-S Yun, M. Ribagorda e B. Biolatto, *J. Org. Chem.*, (2003), 68, 5534-5539; A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 653, 83; G. Molander e C-S Yun, *Tetrahedron*, (2002), 58, 1465-1470; G. Zou, Y. K.
- 10 Reddy e J. Falck, *Tetrahedron Lett.*, (2001), 42, 4213-7215; S. Darses, G. Michaud e J-P. Genêt, *Eur. J. Org. Chem.*, (1999), 1877-1883; M. Beavers e outros, WO2005/012243; *J. Org. Chem.* (1994), 59, 6095-6097; A. Collier e G. Wagner, *Synthetic Communications*, (2006), 36; 3713-3721).

Alternativamente, um composto de fórmula (A) pode ser prepara-

15 do por um acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura de um composto de fórmula (I), em que Hal é cloro, bromo, iodo ou um pseudo-halogênio tal como C₁-C₄haloalquilsulfonato, especialmente triflato, com um ácido arílico ou heteroaril borônico, de fórmula R²-B(OH)₂, ou um sal adequado ou éster dos mesmos, seguido por ciclização sob condições previamente descritas para um

20 composto de fórmula (B).

Em um outro método, um composto de fórmula (A) em que R² é um N-óxido de azina tal como um N-óxido de piridina, um N-óxido de pirimidina, N-óxido de piridazina ou N-óxido de pirazina, pode ser preparado de um composto de fórmula (H) por reação com um azina-N-óxido adequado

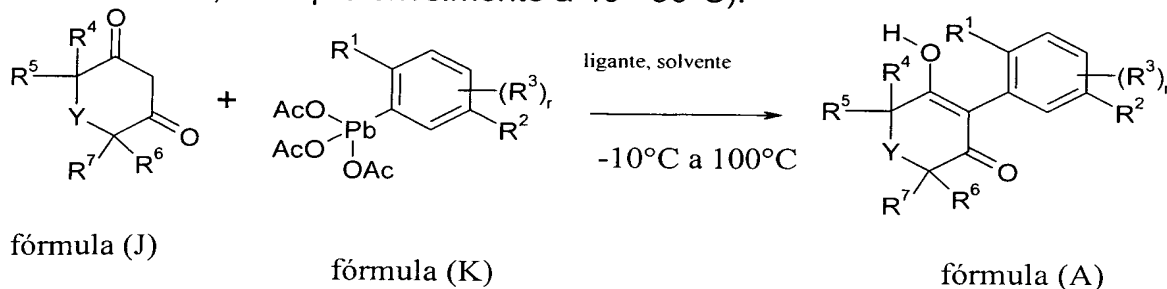
25 sob condições descritas por L. Campeau, S. Rousseaux e K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127, 18020 e by J-P. Leclerc e K. Fagnou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2006), 45, 7781-7786. O N-óxido resultante pode ser tratado com reagentes conhecidos sob condições conhecidas (por exemplo redução com hidrogênio ou formiato de amônio na presença de um catalisador ade-

30 quado) para fornecer mais compostos de fórmula (I).

Mais compostos de fórmula (A), em que R² é um anel heteroaromático ligado ao anel de fenila por meio de um átomo de nitrogênio, podem

ser obtidos por um acoplamento tipo Ullmann (esta reação é também conhecida na literatura como uma N-arilação) de um composto de fórmula (H), ou um composto de fórmula (I), com um N-H contendo composto heteroaromático, R²-H, na presença de um catalisador adequado, um ligante adequado, uma base adequada e em um solvente adequado como descritos por, por exemplo, M. Taillefer, N. Xia e A. Ouali, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007), 46 (6), 934-936; H. Zhang, Q. Cai, D. Ma, *J. Org. Chem.*, (2005), 70, 5164-5173; J. Antilla, J. Baskin, T. Barder e S. Buchwald, *J. Org. Chem.*, (2004), 69, 5578-5587 e A. Thomas e S. Ley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5400-5449 e referências inclusas.

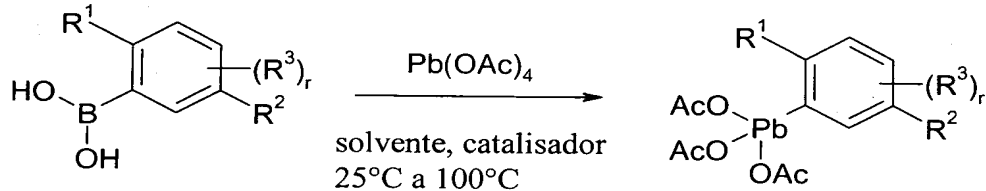
Em um outro método, um composto de fórmula (A) em que Y é O, S ou C=O, pode ser preparado por reação de um composto de fórmula (J) com um tricarboxilato de arilchumbo, na presença de um ligante adequado e em um solvente adequado. Reações similares são descritas na literatura (por exemplo vide, J. Pinhey, B. Rowe, *Aust. J. Chem.*, (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1990), 3, 715-20). Preferivelmente o tricarboxilato de arilchumbo é um triacetato de arilchumbo de fórmula (K). Preferivelmente o ligante é um nitrogênio contendo heterociclo tal como *N,N*-dimetilaminopiridina, 1,10-fenantrolina, piridina, bipyridina, ou imidazol, e um a dez equivalentes de ligante com respeito a um composto de fórmula (J) é preferivelmente usado. Mais preferivelmente o ligante é *N,N*-dimetilaminopiridina. O solvente é preferivelmente clorofórmio, diclorometano ou tolueno, mais preferivelmente clorofórmio, ou uma mistura de clorofórmio e tolueno. Preferivelmente, a reação é conduzida em uma temperatura de -10°C a 100°C, mais preferivelmente a 40 - 90°C).



Compostos de fórmula (J), em que Y é O, são compostos conhecidos ou podem ser preparados por rotinas análogas àquelas descritas na literatura (vide, por exemplo, M. Morgan e E. Heyningen, *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), 79, 422-424; I. Korobitsyna e K. Pivnitskii, *Russian Journal of General Chemistry*, (1960), 30, 4016-4023; T. Terasawa, e T. Okada, *J. Org. Chem.*, (1977), 42 (7), 1163-1169; R. Anderson e outros US5089046; R. Altenbach, K. Agrios, I. Drizin e W. Carroll, *Synth. Commun.*, (2004), 34 (4) 557-565; R. Beaudegnies e outros, WO2005/123667; W. Li, G. Wayne, J. Lallaman, S. Chang, e S. Wittenberger, *J. Org. Chem.* (2006), 71, 1725-1727; R. Altenbach, M. Brune, S. Buckner, M. Coghlan, A. Daza, A. Fabiyi, M. Gopalakrishnan, R. Henry, A. Khilevich, M. Kort, I. Milicic, V. Scott, J. Smith, K. Whiteaker, e W. Carroll, *J. Med. Chem.*, (2006), 49(23), 6869-6887; Carroll e outros, WO 2001/083484 A1; J. K. Crandall, W. W. Conover, *J. Org. Chem.* (1978), 43(18), 3533-5; I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* (1966), (6), 848-854). Compostos de fórmula (J), em que Y é S, são compostos conhecidos ou podem ser preparados por rotinas análogas àquelas descritas na literatura (vide, por exemplo, E. Fehnel e A. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, (1955), 77, 4241-4244; E. Er e P. Margareta, *Helvetica Chimica Acta* (1992), 75(7), 2265-69; H. Gayer e outros, DE 3318648 A1). Compostos de fórmula (J), em que Y é C=O, são compostos conhecidos ou podem ser preparados por rotinas análogas àquelas descritas na literatura (vide, por exemplo, R. Götz e N. Götz, WO2001/060776 R. Götz e outros WO 2000/075095; M. Benbakkar e outros, *Synth. Commun.* (1989) 19(18) 3241-3247; A. Jain e T. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, (1955), 42, 279; N. Ahmad e outros, *J. Org. Chem.*, (2007), 72(13), 4803-4815; F. Effenberger e outros, *Chem. Ber.*, (1986), 119, 3394-3404 e referências inclusas).

Um composto de fórmula (K) pode ser preparado de um composto de fórmula (L) por tratamento com tetra-acetato de chumbo em um solvente adequado (por exemplo clorofórmio) a 25°C a 100°C (preferivelmente 25 - 50°C), e opcionalmente na presença de um catalisador tal como diacetato de mercúrio, de acordo com procedimentos descritos na literatura (por exemplo

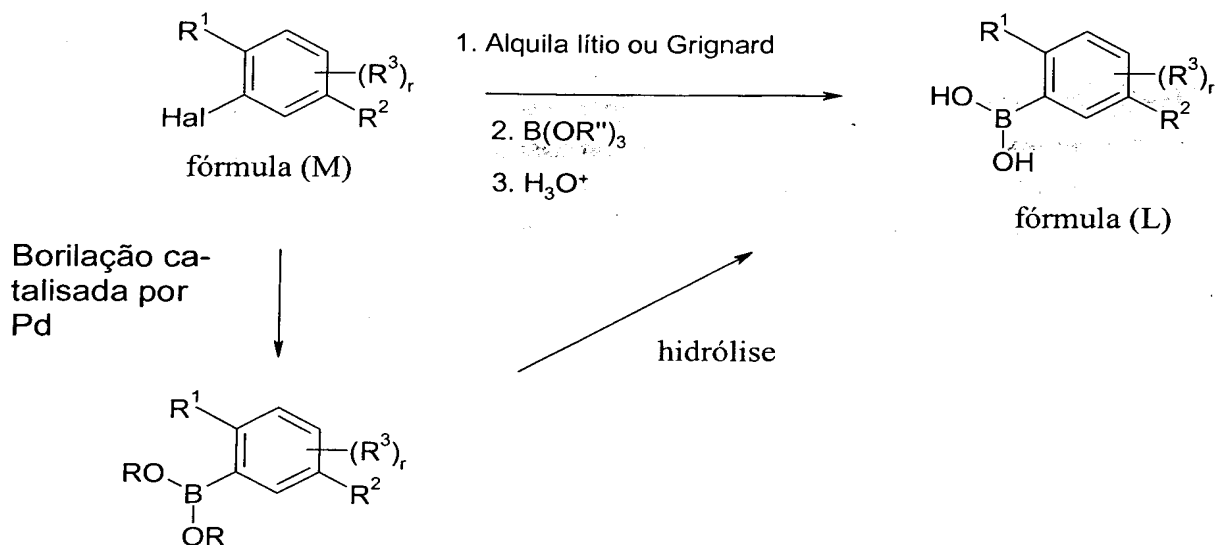
vide, K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet e J-P. Galy, *Letters in Organic Chemistry*, (2005), 2, 407-409; J. Morgan e J. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*; (1990), 3, 715-720).



fórmula (L)

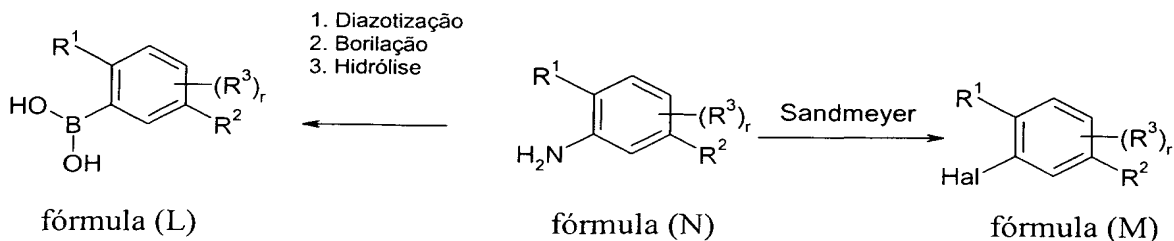
fórmula (K)

- 5 Um ácido arílico borônico de fórmula (L) pode ser preparado de um haleto de arila de fórmula (M), em que Hal é bromo ou iodo por métodos conhecidos (vide, por exemplo, W. Thompson e J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 5237-5243 e R. Hawkins e outros, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 3053-3059). Desse modo, um haleto de arila de fórmula (M) pode ser tratado
- 10 com um alquila lítio ou haleto de alquila magnésio em baixa temperatura, e o reagente aril magnésio ou aril lítio obtido é deixado reagir com um borato de trialquila, B(OR'')_3 , preferivelmente trimetilborato, para fornecer um dialquilboronato de arila que pode ser hidrolisado para o ácido borônico desejado de fórmula (L) sob condições acídicas. Alternativamente a mesma transfor-
- 15 mação total de composto (M) para composto (L) pode ser ativada por meio de uma reação de borilação catalisada por paládio sob condições conhecidas usando reagentes conhecidos (vide, por exemplo, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* (1995), 60, 7508-7501; e K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 5359-5363), se-
- 20 guida por hidrólise do éster de boronato intermediário.

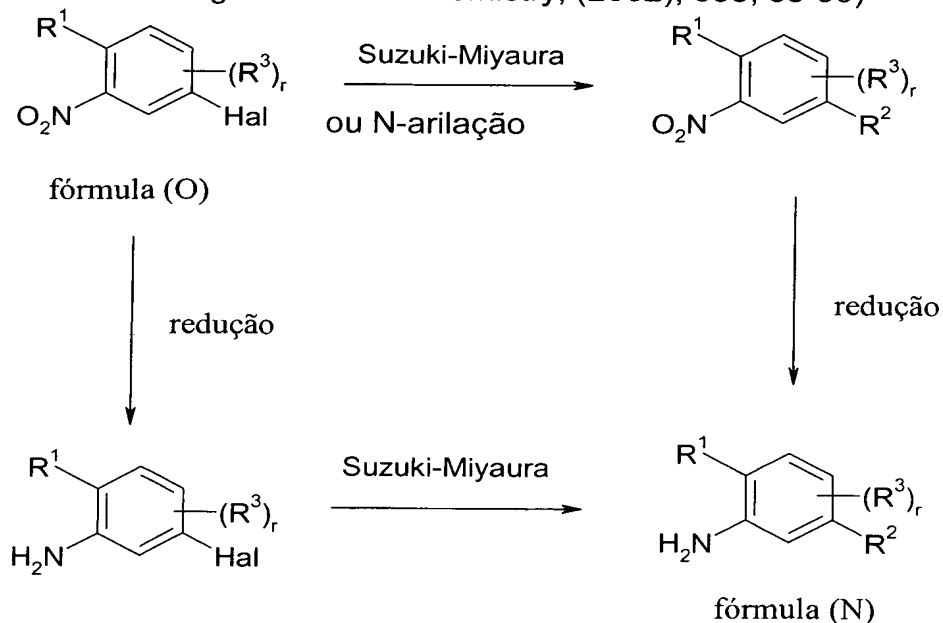


Haletos de arila de fórmula (M) são compostos conhecidos ou podem ser feitos por métodos conhecidos de compostos conhecidos. Por exemplo, um haleto de arila de fórmula (M) pode ser preparado de uma anilina de fórmula (N) por métodos conhecidos, por exemplo a reação Sandmeyer, por meio do sal de diazônio correspondente (vide, por exemplo, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, John Wiley e Sons, páginas 647-648 e referências inclusas. Para mais exemplos vide também W. Denney e outros, *J. Med. Chem.*, (1991), 34, 217-222; P. Knochel e outros, *Synthesis*, (2007), No. 1, 81-84).

Adicionalmente, um composto de fórmula (N) pode ser convertido diretamente em um composto de fórmula (L) por meio de uma borilação catalisada por paládio de um sal de diazônio de arila intermediário sob condições conhecidas usando reagentes conhecidos (vide, por exemplo, D. M. Willis, R. M. Strongin, *Tetrahedron Lett.* (2000), 41, 8683-8686), seguida por hidrólise do éster de boronato intermediário.



Anilinas de fórmula (N) são compostos conhecidos, ou podem ser feitos de compostos conhecidos por métodos conhecidos. Por exemplo, uma anilina de fórmula (N) pode ser preparada de um nitrobenzeno de fórmula (O) (em que Hal é cloro, bromo, iodo, ou um pseudo-halogênio tal como C₁-C₄haloalquisulfonato, especialmente triflato) por reação com um ácido arílico ou heteroaril borônico, R²-B(OH)₂, ou um sal adequado ou éster dos mesmos, sob condições Suzuki-Miyaura, ou com um N-H contendo anel heteroaromático, R²-H, sob condições de N-arilação, seguidas por redução do grupo nitro por métodos padrões. Alternativamente, um composto de fórmula (O) pode primeiro ser reduzido a uma anilina, e a anilina em acoplamento cruzado sob condições Suzuki-Miyaura (vide, por exemplo A. Maj, L. Delaude, A. Demonceau e A. Noels, *Tetrahedron*, (2007), 63, 2657-2663; F. Bellina, A. Carpita e R. Rossi, *Synthesis* (2004), 15, 2419-2440 e A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 653, 83-90)



15

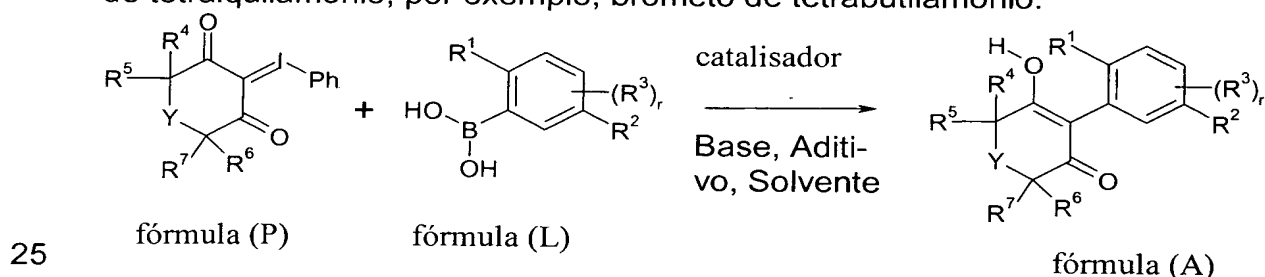
Nitrobenzenos de fórmula (O) são compostos conhecidos, ou podem ser preparados de compostos conhecidos, por métodos conhecidos.

Em um outro método, um composto de fórmula (A) pode ser preparado de um composto de fórmula (P) por reação com um ácido arílico borônico de fórmula (L) na presença de um catalisador de paládio adequado e uma base, preferivelmente em um solvente adequado. Catalisadores de pa-

20

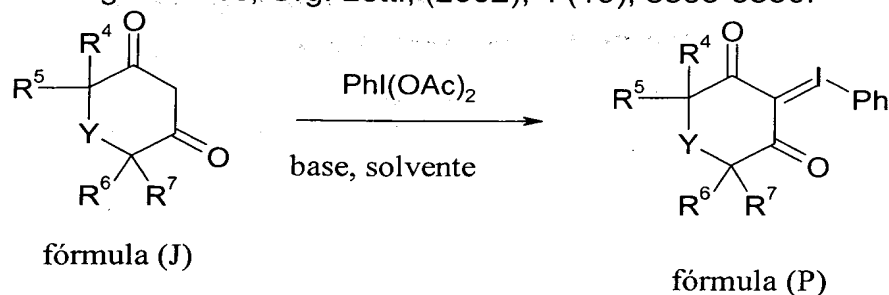
ládio adequados são geralmente complexos de paládio(II) ou paládio(0), por exemplo di-haletos de paládio(II), acetato de paládio(II), sulfato de paládio(II), dicloreto de bis(trifenilfosfina)paládio(II), dicloreto de bis(triciclopentilfosfina)paládio(II), dicloreto de bis(tricicloexilfosfina)paládio(II), bis(dibenzilidenoacetona)paládio(0) ou Tetracis(trifenilfosfina)-paládio(0). O catalisador de paládio pode também ser preparado "*in situ*" de compostos paládio(II) ou paládio(0) complexando com os ligantes desejados, por exemplo, por combinação do sal de paládio(II) a ser complexado, por exemplo dicloreto de paládio(II) (PdCl_2) ou acetato de paládio(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), juntos com o ligante desejado, por exemplo trifenilfosfina (PPh_3), triciclopentilfosfina ou tricicloexilfosfina e o solvente selecionado, com um composto de fórmula (P), um composto de fórmula (L) e uma base. São também adequados os ligantes bidentados, por exemplo, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno ou 1,2-bis(difenilfosfino)etano. Por aquecimento de um meio de reação, o complexo de paládio(II) ou complexo de paládio(0) desejado para a reação de acoplamento C-C é desse modo formado "*in situ*", e em seguida inicia a reação de acoplamento C-C.

Os catalisadores de paládio são usados em uma quantidade de 0,001 a 50 mol %, preferivelmente em uma quantidade de 0,1 a 15 mol %, com base no composto de fórmula (P). Mais preferivelmente a fonte de paládio é acetato de paládio, a base é hidróxido de lítio e o solvente é uma mistura de 1,2-dimetóxietano e água em uma relação de 4:1 a 1:4. A reação pode também ser realizada na presença de outross aditivos, tal como sais de tetralquilamônio, por exemplo, brometo de tetrabutilamônio:

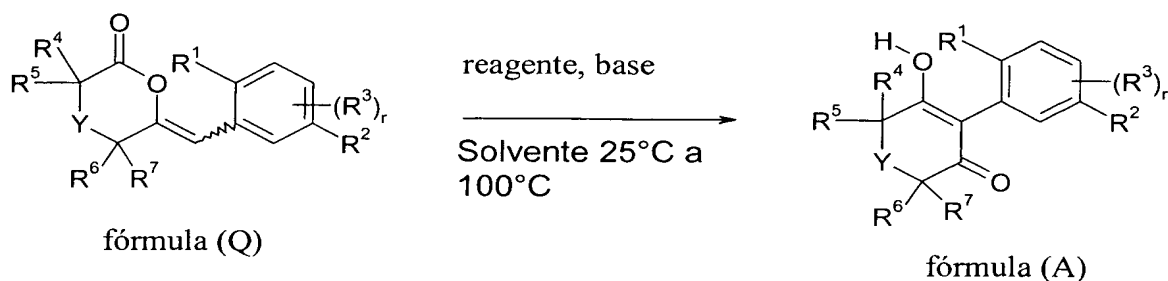


Um composto de fórmula (P) pode ser preparado de um composto de fórmula (J) por tratamento com (diacetóxi)iodobenzeno de acordo com

os procedimentos de K. Schank e C. Lick, *Synthesis*, (1983), 392-395, ou de Z Yang e outros, *Org. Lett.*, (2002), 4 (19), 3333-3336:

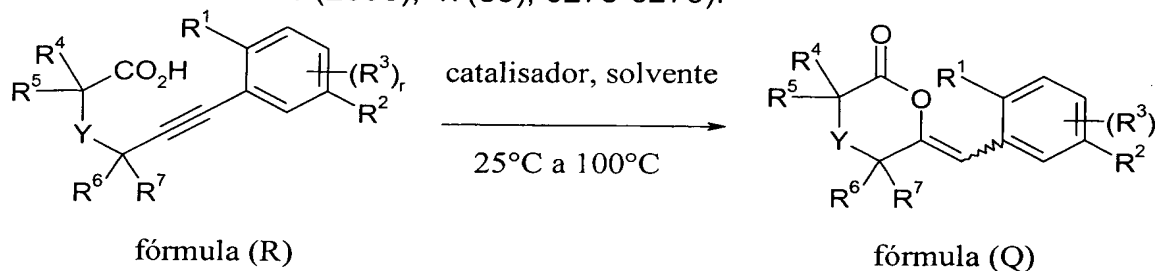


- 5 Em um outro método um composto de fórmula (A) pode ser preparado por meio da redistribuição de um composto de fórmula (Q), na presença de um reagente que promove a redistribuição, tal como alcóxido de metal (preferivelmente em uma quantidade igual a ou maior do que 100% com respeito ao composto de fórmula (Q)) ou ânion de cianeto (por exemplo, 10 0,001- 25% de cianeto de potássio, 0,001 - 25% de cianeto de sódio), ou uma cianoidrina (preferivelmente 0,001 - 25% de cianoidrina de acetona com respeito a um composto de fórmula (Q)). Esta reação é opcionalmente realizada em um solvente adequado (por exemplo, acetonitrila) em uma temperatura adequada (tipicamente 25-100°C) e com uma base adequada (tal como 15 trietilamina).

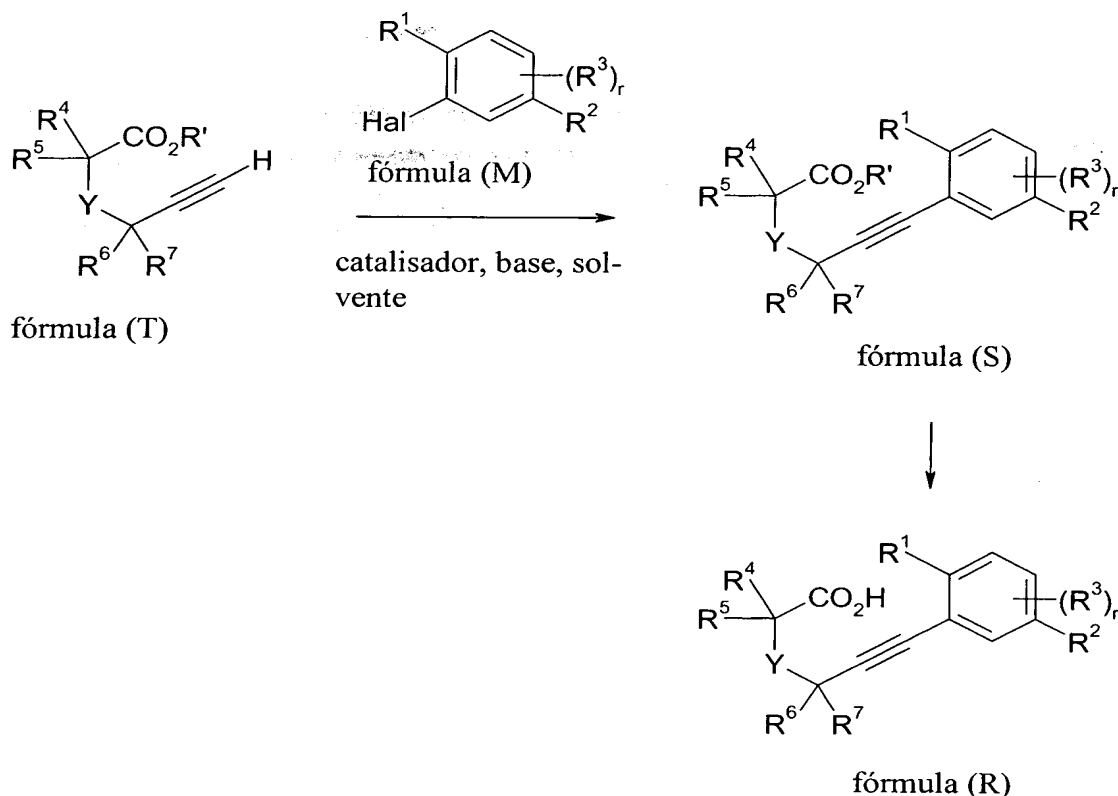


- Um composto de fórmula (Q) pode ser preparado de um composto de fórmula (R) por tratamento com um catalisador que promove lactonização (tal como dicloreto de paládio(II), cloreto de ouro(I) ou carbonato de prata), preferivelmente 0,001 - 50% de carbonato de prata com respeito ao 20 composto de fórmula (R), na presença de um solvente adequado (por exemplo, acetonitrila) em uma temperatura adequada (tipicamente 25°C a 150°C),

e opcionalmente sob irradiação de micro-ondas. Lactonizações similares são conhecidas na literatura (vide, por exemplo, P. Huang e W. Zhou, *Tetrahedron Asymmetry* (1991), 2 (9), 875-878; e H. Harkat, J-M. Weibel, P. Pale, *Tetrahedron Letters* (2006), 47(35), 6273-6276).



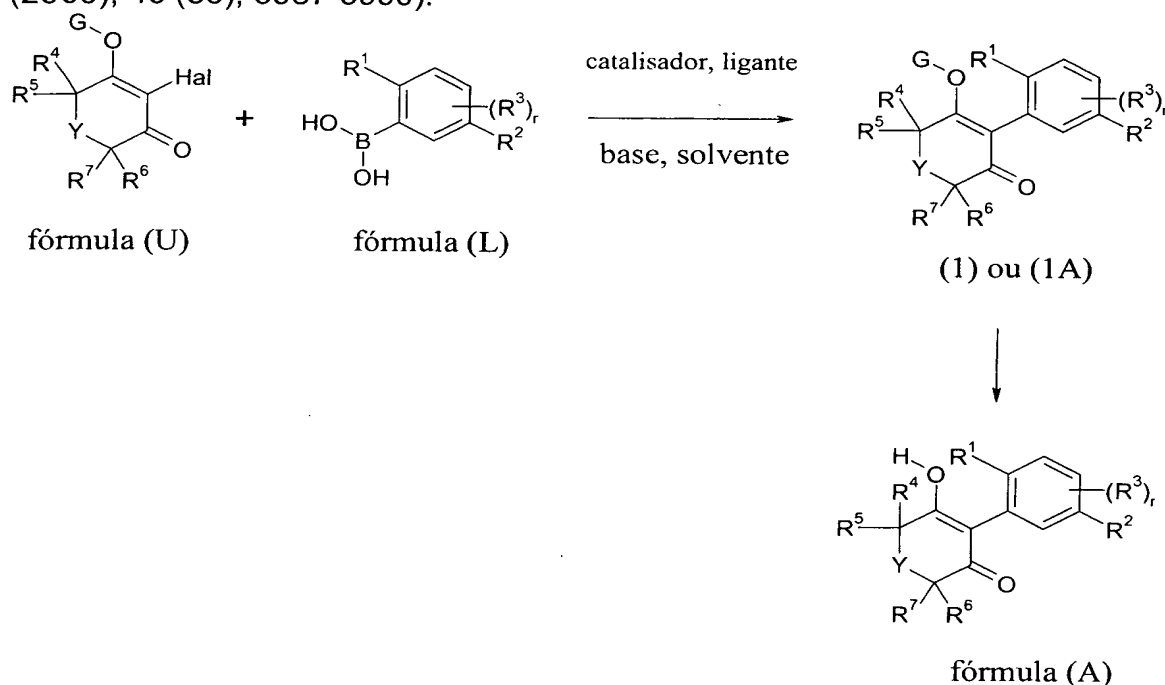
Um composto de fórmula (R) pode ser preparado pela hidrólise de um composto de fórmula (S) onde R' é alquila (preferivelmente metila ou etila), e um composto de fórmula (S) pode ser preparado de um composto de fórmula (T) por acoplamento Sonogashira com um composto de fórmula (M) na presença de um catalisador de paládio adequado (por exemplo, dicloreto de bis(trifenilfosfina) paládio(II), Tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) ou acetato de paládio na presença de um ligante adequado), em uma quantidade tipicamente 0,001-25% de composto de fórmula (T), opcionalmente na presença de um co-catalisador de cobre adequado (por exemplo, iodeto de cobre(I) em uma quantidade tipicamente 0,001-50% of composto de fórmula (T), uma base adequada (tal como dietilamina, trietilamina, piperidina ou pirrolidina) que pode também ser usada como o solvente, ou opcionalmente em um solvente alternativo tal como 1,4-dioxano, *N,N*-dimetilacetamida ou *N,N*-dimetilformamida, e opcionalmente sob irradiação de micro-ondas. Os acoplamentos Sonogashira similares são conhecidos na literatura (vide, por exemplo, J. Vara Prasad, F. Boyer, L. Chupak, M. Dermeyer, Q. Ding, K. Gardinas, S. Hagen, M. Huband, W. Jiao, T. Kaneko, S. N. Maiti, M. Melnick, K. Romero, M. Patterson, X. Wu, *Bioorganic e Medicinal Chemistry Letters* (2006), 16(20), 5392-5397, N. Leadbeater e B. Tominack, *Tetrahedron Lett.*, (2003), 8653-8656, Z. Gan e R. Roy, *Canadian Journal of Chemistry* (2002), 80 (8), 908-916 e K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, (2002), 653, 46-49 e referências inclusas).



- Compostos de fórmula (T) são compostos conhecidos ou podem ser preparados por rotinas análogas àsquelas descritas na literatura (vide, por exemplo, I. Drizin e outros, WO 2001/066544; M. Yamamoto, Journal of Chemical Research, Synopses (1991), (7), 165; P. Machin, US 4774253; M. Morgan e E. Heyningen, J. Am. Chem Soc., (1957), 79, 422-424; N. Petiniot, A. J. Anciaux, A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teyssie, Tetrahedron letters, 1978, 14, 1239-42, e A. F. Noels, A. Demonceau, N. Petiniot, A. J. Hubert, P. Teyssie, Tetrahedron (1982), 38(17), 2733-9).

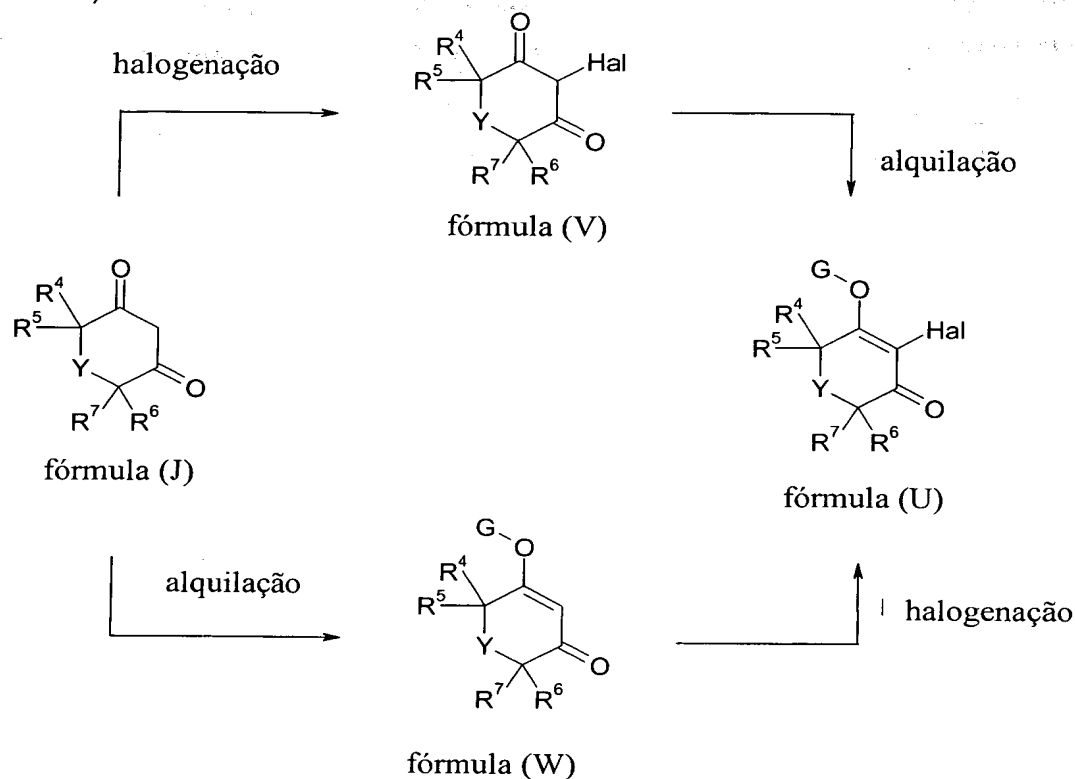
Em um outro método, um composto de fórmula (A) pode ser preparado de um composto de fórmula (I) ou (1A) (em que G é C₁₋₄ alquila) por hidrólise, preferivelmente na presença de um catalisador de ácido tal como ácido clorídrico e opcionalmente na presença de um solvente adequado tal como tetra-hidrofurano. Um composto de fórmula (1) ou (1A) (em que G é preferivelmente C₁₋₄ alquila) pode ser preparado reagindo um composto de fórmula (U) (em que G é preferivelmente C₁₋₄ alquila, e Hal é a halogênio, preferivelmente bromo ou iodo), com um ácido arílico borônico de fórmula (L)

- na presença de um catalisador de paládio adequado (por exemplo, 0,001-50% acetato de paládio(II) com respeito ao composto (U)) e a base (por exemplo, 1 a 10 equivalentes fosfato de potássio com respeito ao composto (U)) e preferivelmente na presença de um ligante adequado (por exemplo, 0,001-50% (2-dicicloexilfosfino)-2',6'-dimetóxi-bifenila com respeito ao composto (U)), e em um solvente adequado (por exemplo, tolueno), preferivelmente entre 25°C e 200°C. Acoplamentos similares são conhecidos na literatura (vide, por exemplo, Y. Song, B. Kim e J.-N. Heo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46 (36), 5987-5990).



- Um composto de fórmula (U) pode ser preparado por halogenação de um composto de fórmula (J), seguido por alquilação do haleto resultante de fórmula (V) com um haleto de C₁₋₄ alquila ou tri-C₁₋₄-alquilortoformiato sob condições conhecidas, por exemplo, pelos procedimentos de R. Shepherd e A. White (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 2153-2155) e Y.-L. Lin e outros (*Bioorg. Med. Chem.* (2002), 10, 685-690).
- Alternativamente, um composto de fórmula (U) pode ser preparado por alquilação de um composto de fórmula (J) com um agente de alquilação tal como haleto de C₁₋₄ alquila ou um tri-C₁₋₄-alquilortoformiato, e halogenando a enona resultante de fórmula (W) sob condições conhecidas (vide, por exemplo,

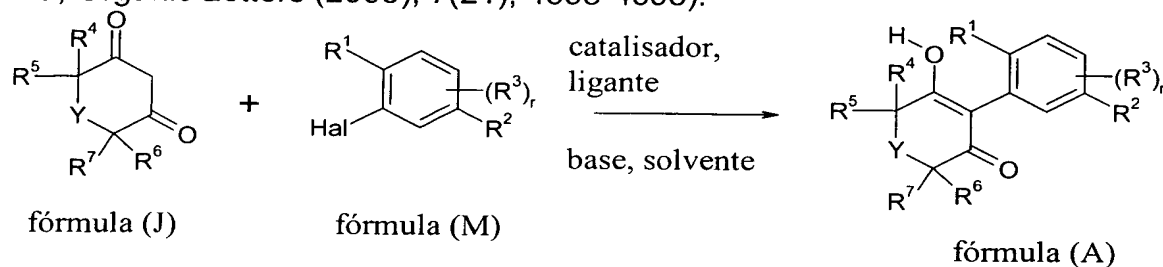
Y. Song, B. Kim e J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).



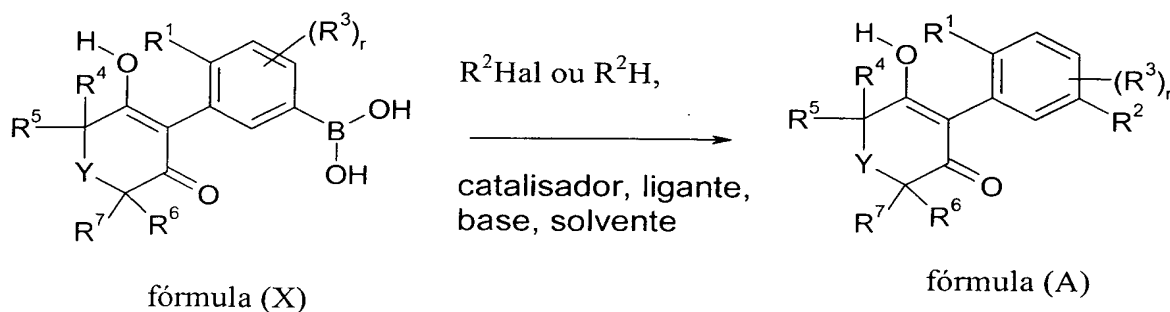
- 5 Em um outro método, um composto de fórmula (A) pode ser preparado reagindo um composto de fórmula (J) com um composto de fórmula (M) na presença de um catalisador de paládio adequado (por exemplo, 0,001-50% acetato de paládio(II) com respeito ao composto (J)) e a base (por exemplo, 1 a 10 equivalentes de fosfato de potássio com respeito ao
- 10 composto (J)) e preferivelmente na presença de um ligante adequado (por exemplo, 0,001-50% (2-dicicloexilfosfino)-2',4',6'-tri-isopropilbifenila com respeito ao composto (J)), e em um solvente adequado (por exemplo, dioxano), preferivelmente entre 25°C e 200°C e opcionalmente sob aquecimento de micro-ondas. Acoplamentos similares são conhecidos na literatura (vide, por
- 15 exemplo, J. Fox, X. Huang, A. Chieffi, S. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong e outros WO 2005/000233).

Alternativamente, um composto de fórmula (A) pode ser preparado reagindo um composto de fórmula (J) com um composto de fórmula (M) na presença de um catalisador de cobre adequado (por exemplo, 0,001-50%

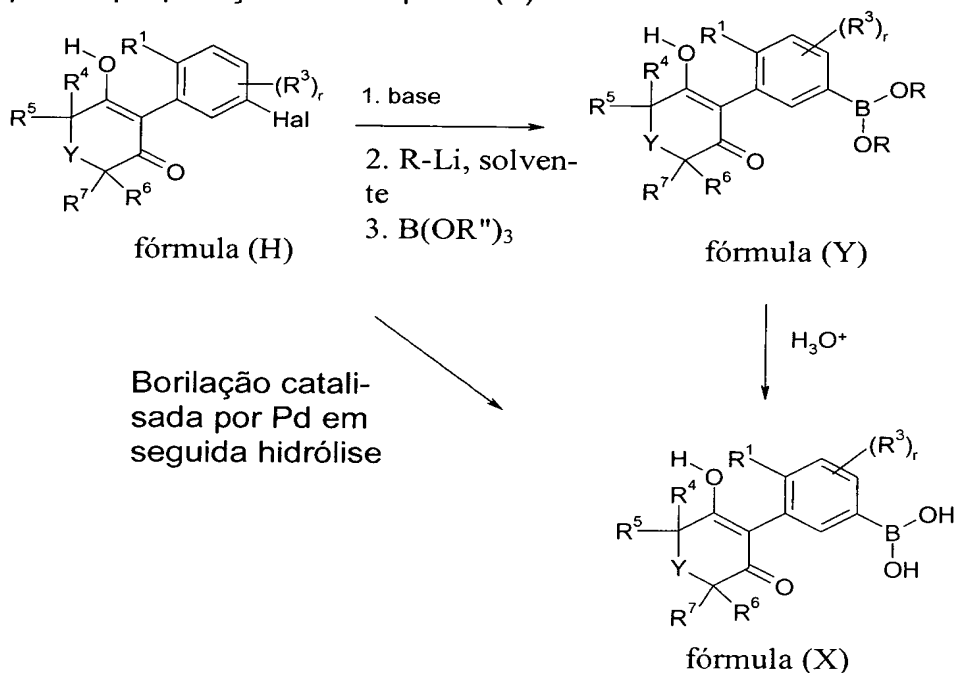
- de iodeto de cobre(I) com respeito ao composto (J)) e a base (por exemplo, 1 a 10 equivalentes de carbonato de césio com respeito ao composto (J)) e preferivelmente na presença de um ligante adequado (por exemplo, 0,001-50% L-prolina com respeito ao composto (J)), e em um solvente adequado
- 5 (por exemplo, dimetilsulfóxido), preferivelmente entre 25°C e 200°C. Aco-
plamentos similares são conhecidos na literatura (vide, por exemplo, Y. Ji-
ang, N. Wu, H. Wu, M. He, Synlett, (2005), 18, 2731-2734, X. Xie, G. Cai, D.
Ma, Organic Letters (2005), 7(21), 4693-4695).



- Em um outro método, um composto de fórmula (A) pode ser pre-
parado de um composto de fórmula (X) por acoplamento cruzado com um
10 haleto de arila ou heteroarila, R²-Hal, onde Hal é preferivelmente cloro, bro-
mo, iodo ou um pseudo-haleto tal como C₁-C₄haloalquilsulfonato, especial-
mente triflato, sob condições Suzuki-Miyaura descritas previamente, ou com
um composto heteroarômático contendo N-H, R²-H, sob condições catalisa-
das por cobre como descrito, por exemplo, por P. Lam e outros, Tetrahedron
15 Lett., (1998), 39 (19), 2941-2944, e P. Lam, G. Vincent, C. G. Clark, S. Deu-
don, P. K. Jadhav, Tetrahedron Lett., (2001), 42, 3415-3418). O composto
da fórmula X foi particularmente designado como um intermediário para a
síntese dos compostos da fórmula (I).

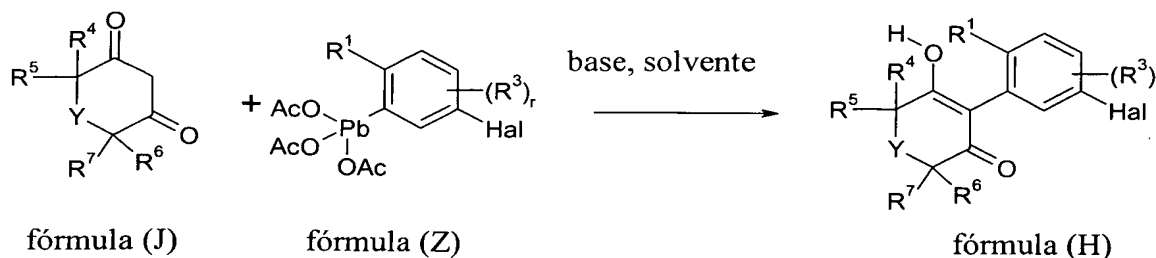


- Um composto de fórmula (X) pode ser preparado de um composto de fórmula (H) (em que Hal é preferivelmente iodo ou bromo) por tratamento com uma base adequada (tal como hidreto de sódio ou hidreto de potássio), em um solvente adequado (tal como tetra-hidrofurano ou éter dietílico) seguido por uma reação de permuta de metal-halogênio (preferivelmente por tratamento com um reagente de alquilítio tal como n-butillítio, sec-butillítio ou *tert*-butillítio, ou um reagente de organomagnésio tal como cloreto de isopropil magnésio) e subsequente tratamento com um trialquilborato, $B(OR'')_3$, (preferivelmente trimetilborato) para fornecer um arilboronato de fórmula (Y). Um composto de fórmula (Y) pode ser hidrolisado sob condições ácidas para fornecer a borônico ácido de fórmula (X). Alternativamente um composto de fórmula (X) pode ser preparado de um composto de fórmula (H) (em que Hal é preferivelmente iodo, bromo, cloro ou a pseudo-haleto tal como a C_1 - C_4 haloalquilsulfonato, especialmente triflato) sob condições de borilação catalisada por paládio conhecidas similares às aquelas referenciadas para a preparação de composto (L).

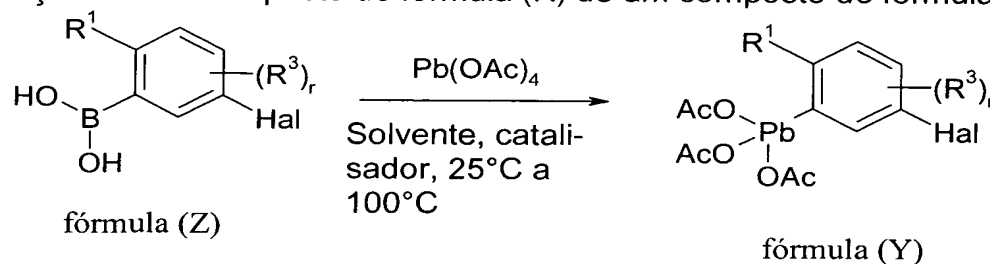


- Um composto de fórmula (H) pode ser preparado como descrito anteriormente. Alternativamente, um composto de fórmula (H) pode ser preparado de um composto de fórmula (J), por reação com um composto de

fórmula (Z) sob condições similares àsquelas usadas para a preparação de um composto de fórmula (A) de um composto de fórmula (K).



- 5 A composto de fórmula (Z) pode ser preparado de um composto de fórmula (Y) por métodos similares àqueles descritos acima para a preparação de um composto de fórmula (K) de um composto de fórmula (L).



- 10 Compostos de fórmula (Z) são compostos conhecidos (vide, por exemplo, R. Bhatt e outros, US2004/0204386), ou podem ser preparados por métodos conhecidos de compostos conhecidos, como descrito, por exemplo, para a preparação de compostos de fórmula (L).

- 15 Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção podem ser usados como herbicidas em forma não modificada, como obtido na síntese, porém eles são geralmente formulados em composições herbicidas de uma variedade de modos, usando adjuvantes de formulação, tal como veículos, solventes e substâncias tensoativas. As formulations podem ser em várias formas físicas, por exemplo, na forma de pós de polvilhamento, geis, pós umectáveis, grânulos dispersíveis em água, comprimidos dispersíveis em
- 20 água, Comprimidos prensados efervescentes, concentrados emulsificáveis, concentrados microemulsificáveis, emulsões de óleo-em-água, fluíveis oleosos, dispersões aquosas, dispersões oleosas, suspoemulsões, suspensões de cápsula, grânulos emulsificáveis, líquidos solúveis, concentrados solúveis

em água (com água, solvente orgânico miscível em água como o veículo), películas polímeras impregnadas conhecidas, por exemplo, do Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5a Edição, 1999. Tais formulações podem ou ser usadas diretamente ou são diluídas antes do uso. Formulações diluídas podem ser preparadas, por exemplo, com água, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, óleo ou solventes.

As formulações podem ser preparadas, por exemplo, misturando-se o ingrediente ativo com adjuvantes de formulação a fim de obter composições na forma de sólidos finamente divididos, grânulos, soluções, dispersões ou emulsões. Os ingredientes ativos podem também ser formulados com outros adjuvantes, por exemplo, sólidos finamente divididos, óleos minerais, óleos vegetais, óleos vegetais modificados, solventes orgânicos, água, substâncias tensoativas ou combinações das mesmas. Os ingredientes ativos podem também estar contidos em microcápsulas muito finas consistindo em um polímero. As microcápsulas contêm os ingredientes ativos em um veículo poroso. Isto possibilita os ingredientes ativos serem liberados em suas circunvizinhanças em quantidades controladas (por exemplo, liberação lenta). As microcápsulas geralmente têm um diâmetro de 0,1 a 500 microns. Elas contêm ingredientes ativos em uma quantidade de cerca de 25 a 95 % em peso do peso da cápsula. Os ingredientes ativos podem estar presente na forma de um sólido monolítico, na forma de partículas finas em dispersão sólida ou líquida ou na forma de uma solução adequada. As membranas de encapsulação compreendem, por exemplo, gomas naturais e sintéticas, celulose, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilonitrila, poliácrlato, poliéster, poliamidas, poliureias, poliuretano ou polímeros quimicamente modificados e xantatos de amido ou outros polímeros que são conhecidos pela pessoa versada na técnica neste contexto. Alternativamente é possível para microcápsulas muito finas serem formadas, nas quais o ingrediente ativo está presente na forma de partículas finamente divididas em uma matriz sólida de uma substância de base, porém nesse caso a microcápsula não é encapsulada.

Os adjuvantes de formulação adequados para a preparação das composições de acordo com a invenção são conhecidos por si próprias. Como veículos líquidos neste contexto podem ser usados: água, tolueno, xileno, éter de petróleo, óleos vegetais, acetona, metil etil cetona, ciclohexa-

5 nona, anidridos de ácido, acetonitrila, acetofenona, acetato de amila, 2-butanona, carbonato de butilenos, clorobenzeno, ciclo-hexano, cicloexanol, ésteres de aluila de ácido acético, álcool de diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenzeno, dietileno glicol, abietato de dietileno glicol, éter butílico de dietileno glicol, éter etílico de dietileno glicol, éter metílico de

10 dietileno glicol, N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetila, 1,4-dioxano, dipropileno glicol, éter metílico de dipropileno glicol, dibenzoato de dipropileno glicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etila, 2-etil hexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limonano, lactato de etila, etileno glicol, éter butílico de etileno glicol, éter metílico de etileno

15 glicol, gama-butirolactonaglicerol, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexileno glicol, acetato de isoamila, acetato de isobornila, isooctano, isoforona, isopropilbenzeno, miristato de isopropila, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitila, metóxiopropanol, metil isoamil cetona, metil isobutil cetona, laurato de metila, metil octanoato, olea-

20 to de metila, cloreto de metileno, m-xileno, n-hexano, n-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, o-xileno, fenol, polietileno glicol (PEG 400), ácido propiônico, lactato de propila, carbonato de propileno, propileno glicol, éter metílico de propileno glicol, p-xileno, tolueno, fosfato de trietila, trietileno glicol, ácido xilenossulfônico, parafina, óleo

25 mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etila, acetato de amila, acetato de butila, éter metílico de propileno glicol, éter metílico de dietileno glicol, metanol, etanol, isopropanol, e álcoois em peso molecular superior, tal como álcool amílico, álcool tetra-hidrofurfurila, hexanol, octanol, etileno glicol, propileno glicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidona e similares. A água é ge-

30 ralmente o veículo de escolha para a diluição dos concentrados. Veículos sólidos adequados são, por exemplo, talco, dióxido de titânio, argila pirofilita, sílica, argila de atapulgita, diatomito, calcário, carbonato de cálcio, bentonita,

montmorilonita de cálcio, palhas de semente de algodão, farinha de trigo, farinha de soja, pedras pomes, cerralha, cascas de noqueira, lignina e materiais similares, como descrito, por exemplo, em CFR 180,1001. (c) & (d).

Um grande número substâncias tensoativas pode vantajosamente ser usado tanto em formulações sólidas quanto em líquidas, especialmente naquelas formulações que podem ser diluídas com um veículo antes do uso. As substâncias tensoativas podem ser aniônicas, catiônicas, não-iônicas ou poliméricas e elas podem ser usadas como agentes emulsificantes, umectantes ou de suspensão ou para outros propósitos. As substâncias tensoativas típicas incluem, por exemplo, sais de sulfatos de alquila, tal como dietanolamônio lauril sulfato; sais de alquilarilsulfonatos, tal como dodecilbenzenossulfonato de cálcio; prontos de adição de óxido de alquilfenol-alquilenos, tal como etóxilato de nonilfenol; produtos de adição de óxido de álcool-alquilenos, tal como etóxilato de álcool tridecílico; sabões, tais como estearato de sódio; sais de alquilnaftalenossulfonatos, tais como dibutilnaftalenossulfonato de sódio; ésteres de dialquila de sais de sulfossuccinato, tal como di(2-etil-hexil)sulfossuccinato de sódio; ésteres de sorbitol, tal como oleato de sorbitol; aminas quaternárias, tal como cloreto de trimetilamônio, ésteres de polietileno glicol de ácidos graxos, tal como estearato de polietileno; copolímeros de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno; e ésteres de fosfato de mono- e dialquila; e também outras substâncias descritas, por exemplo, em "McCutcheon's Detergents e Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Outros adjuvantes que podem geralmente ser usados em formulações pesticidas incluem inibidores de cristalização, substâncias modificadoras da viscosidade, agentes de suspensão, tintas, antioxidantes, agentes de espumação, absorventes de luz, auxiliares de mistura, antiespumas, agentes de complexação, substâncias neutralizantes e modificadoras do pH e tampões, inibidores de corrosão, fragrâncias, agentes umectantes, melhoradores da absorção, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubrificantes, dispersantes, espessantes, anticongelantes, microbiocidas, e também fertilizantes líquidos e sólidos.

As formulações podem também compreender substâncias ativas adicionais, por exemplo, outros herbicidas, preotetores "safeners" de herbicida, reguladores de crescimento de plantas, fungicidas ou inseticidas.

- As composições de acordo com a invenção podem adicionalmente
- 5 te incluir um aditivo compreendendo um óleo de origem vegetal ou animal, um óleo mineral, ésteres de alquila de tais óleos ou misturas de tais óleos e derivados de óleo. A quantidade de aditivo de óleo usada na composição de acordo com a invenção é geralmente de 0,01 a 10 %, com base na mistura de spray. Por exemplo, o aditivo de óleo pode ser adicionado ao tanque de
- 10 spray na concentração desejada após a mistura de spray ter sido preparada. Os aditivos de óleo preferidos compreendem óleos minerais ou um óleo de origem vegetal, por exemplo, óleo de semente de colza, óleo de oliva ou óleo de girassol, óleo vegetal emulsificado, tal como AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), ésteres de alquila de óleos de origem vegetal, por
- 15 exemplo, os derivados de metila, ou um óleo de origem animal, tal como óleo de peixe ou sebo de carne de vaca. Um aditivo preferido contém, por exemplo, como componentes ativos essencialmente 80 % em peso de ésteres de alquila de óleos de peixe e 15 % em peso de óleo de semente de colza metilado, e também 5 % em peso de emulsificantes habituais e modifica-
- 20 dores de pH. Os aditivos de óleo especialmente preferidos compreendem ésteres de alquila de C₈-C₂₂ ácidos graxos, especialmente os derivados de metila de C₁₂-C₁₈ ácidos graxos, por exemplo, os ésteres de metila de ácido láurico, ácido palmítico e ácido oleico, sendo importantes. Aqueles ésteres são conhecidos como laurato de metila (CAS-111-82-0), palmitato de metila
- 25 (CAS-112-39-0) e oleato de metila (CAS-112-62-9). Um derivado de éster metílico de ácido graxo preferido é Emery® 2230 e 2231 (Cognis GmbH). Aqueles e outross derivados de óleo são também conhecidos a partir do Compendium of Herbicide Adjuvants, 5ª Edição, Southern Illinois University, 2000.
- 30 A aplicação e ação dos aditivos de óleo podem ser também melhoradas combinando-as com substâncias tensoativas, tal como tensoativos não-iônicos, aniônicos ou catiônicos. Exemplos de tensoativos aniônicos,

não-iônicos e catiônicos adequados são listados nas páginas 7 e 8 do WO 97/34485. As substâncias tensoativas preferidas são tensoativos aniônicos do tipo dodecilbenzilsulfonato, especialmente os sais de cálcio dos mesmos, e também tensoativos não-iônicos do tipo etóxilato de álcool graxo.

- 5 Especial preferência é dada aos álcoois C_{12} - C_{22} graxos etóxilados tendo um grau de etóxilação de 5 a 40. Exemplos de tensoativos comercialmente disponíveis são os tipos Genapol (Clariant AG). São também preferidos os tensoativos de silicona, especialmente heptametiltrisiloxanos modificados por polialquil-óxido, que são comercialmente disponíveis, por exemplo, como
- 10 Silwet L-77®, e também tensoativos perfluorados. A concentração de substâncias ativas em relação ao aditivo total é geralmente de 1 a 30 % em peso. Exemplos de aditivos de óleo que consistem em misturas de óleos ou óleos minerais ou derivados dos mesmos com tensoativos são Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) e Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

- 15 As referidas substâncias tensoativas podem também ser usadas nas formulações sozinhas, isto quer dizer, sem aditivos de óleo.

- Além disso, a adição de um solvente orgânico à mistura de aditivo de óleo/tensoativo pode contribuir para um outro realce de ação. Solventes adequados são, por exemplo, Solvesso® (ESSO) e Aromatic Solvent®
- 20 (Exxon Corporation). A concentração de tais solventes pode ser de 10 a 80 % em peso do peso total. Tais aditivos de óleo, que podem estar em mistura com solventes, são descritos, por exemplo, na US-A-4 834 908. Um aditivo de óleo comercialmente disponível descrito aqui é conhecido pelo nome MERGE® (BASF Corporation). Um outro aditivo de óleo que é preferido de
- 25 acordo com a invenção é SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada.)

- Além dos aditivos de óleo listados acima, a fim de realçar a atividade da composições de acordo com a invenção é também possível para formulações de alquilpirrolidonas, (por exemplo, Agrimax®) ser adicionadas à mistura de spray. Formulações de treliças sintéticas, tais como, por exem-
- 30 plo, poliacrilamida, compostos de polivinila ou poli-1-p-menteno (por exemplo, Bond®, Courier® ou Emerald®) podem também ser usados. Soluções que contêm ácido propiônico, por exemplo, Eurogkem Pen-e-trato®, podem

também ser misturadas na mistura spray com agentes de realce da atividade.

5 As formulações herbicidas geralmente contêm de 0,1 a 99 % em peso, especialmente de 0,1 a 95 % em peso, de um composto de fórmula I e de 1 a 99,9 % em peso de um adjuvante de formulação, que preferivelmente inclui de 0 a 25 % em peso de uma substância tensoativa. Visto que produtos comerciais preferivelmente serão formulados como concentrados, o usuário final normalmente empregará formulações diluídas.

10 A taxa de aplicação dos compostos de fórmula I pode variar dentro de amplos limites e depende da natureza da terra, o método de aplicação (pré- ou pós emergência; adubo de semente; aplicação ao sulco da semente; nenhuma aplicação à terra cultivada etc.), a planta de plantação, a erva daninha ou grama a ser controlada, as condições climáticas predominantes, e outross fatores controlados pelo método de aplicação, o tempo de aplicação e a plantação alvo. Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção são geralmente aplicados em uma taxa de 1 a 4000 g/ha, especialmente de 5 a 1000 g/ha.

As formulações preferidas têm especialmente as seguintes composições:

20 (% = percentual em peso):

Concentrados Emulsificáveis:

ingrediente ativo: 1 a 95 %, preferivelmente 60 a 90 %

agente tensoativo: 1 a 30 %, preferivelmente 5 a 20 %

veículo líquido:

25 1 a 80 %, preferivelmente 1 a 35 %

Pós:

ingrediente ativo: 0,1 a 10 %, preferivelmente 0,1 a 5 %

veículo sólido:

99,9 a 90 %, preferivelmente 99,9 a 99 %

30 Concentrados de suspensão:

ingrediente ativo: 5 a 75 %, preferivelmente 10 a 50 %

água: 94 a 24 %, preferivelmente 88 a 30 %

agente tensoativo:

1 a 40 %, preferivelmente 2 a 30 %

Pós umectáveis:

ingrediente ativo: 0,5 a 90 %, preferivelmente 1 a 80 %

5 agente tensoativo: 0,5 a 20 %, preferivelmente 1 a 15 %

veículo sólido: 5 a 95 %, preferivelmente 15 a 90 %

Grânulos:

ingrediente ativo: 0,1 a 30 %, preferivelmente 0,1 a 15 %

veículo sólido: 99,5 a 70 %, preferivelmente 97 a 85 %

10 Os seguintes Exemplos também ilustram, porém não limitam, a invenção.

<u>F1. Concentrados emulsificáveis</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	5%	10%	25%	50%
sulfonato de dodecilbenzeno de cálcio	6%	8%	6%	8%
éter de poliglicol de óleo de rícino (36 mols de óxido de etileno)	4%	-	4%	4%
éter de poliglicol de octilfenol (7-8 mols de óxido de etileno)	-	4%	-	2%
NMP	-	-	10%	20%
hidrocarbonato aromático	85%	78%	55%	16%
mistura C ₉ -C ₁₂				

Emulsões de qualquer concentração desejada pode ser preparada de tais concentrados por diluição com água.

<u>F2. Soluções</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	5%	10%	50%	90%
1-metóxi-3-(3-metóxi-propóxi)-propano	-	20%	20%	-
polietileno glicol MW 400	20%	10%	-	-
NMP	-	-	30%	10%
hidrocarbonato aromático	75%	60%	-	-
mistura C ₉ -C ₁₂				

A soluções são adequadas para aplicação na forma de microgotas.

<u>F3. Pós umectáveis</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	5%	25%	50%	80%
lignossulfonato de sódio	4%	-	3%	-
lauril sulfato de sódio	2%	3%	-	4%
sulfonato de di-isobutilnaftaleno de sódio	-	6%	5%	6%
éter de poliglicol de octilfenol (7-8 mols de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
ácido silícido altamente disperso	1%	3%	5%	10%
Caulim	88%	62%	35%	-

- 5 O ingrediente ativo é cuidadosamente misturado com os adjuvantes e a mistura é cuidadosamente moída em um moinho adequado, produzindo pós umectáveis que podem ser diluídos com água para fornecer suspensões de qualquer concentração desejada.

<u>F4. Grânulos revestidos</u>	a)	b)	c)
ingrediente ativo	0,1%	5%	15%
ácido silícido altamente disperso	0,9%	2%	2%
veículo inorgânico (diâmetro 0,1 - 1 mm)	99,0%	93%	83%
por exemplo, CaCO_3 ou SiO_2			

O ingrediente ativo é dissolvido em cloreto de metileno, a solução é vaporizada sobre o veículo e o solvente é subsequentemente evaporado em vácuo.

<u>F5. Grânulos revestidos</u>	a)	b)	c)
ingrediente ativo	0,1%	5%	15%
polietileno glicol MW 200	1,0%	2%	3%
ácido silícido altamente disperso	0,9%	1%	2%
veículo inorgânico (diâmetro 0,1 - 1 mm)	98,0%	92%	80%
por exemplo, CaCO_3 ou SiO_2			

O ingrediente ativo finamente moído é aplicado uniformemente, em um misturador, ao veículo umidecido com polietileno glicol. Grânulos não pulverulentos revestidos são obtidos desta maneira.

<u>F6. Grânulos extrusores)</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	0,1%	3%	5%	15%
lignossulfonato de sódio	1,5%	2%	3%	4%
carboximetilcelulose	1,4%	2%	2%	2%
caulim	97,0%	93%	90%	79%

- 5 O ingrediente ativo é misturado e moído com os adjuvantes e a mistura é umidecida com água. A mistura resultante é extrusada e em seguida secada em uma corrente de ar.

<u>F7. Pós</u>	a)	b)	c)
ingrediente ativo	0,1%	1%	5%
talco	39,9%	49%	35%
Caulim	60,0%	50%	60%

Os pós prontos para o uso são obtidos misturando-se o ingrediente ativo com os veículos e moendo a mistura em um moinho adequado.

<u>F8. Concentrados de suspensão</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	3%	10%	25%	50%
etileno glicol	5%	5%	5%	5%
éter nonilfenol poliglicol (15 mol de	-	1%	2%	-
óxido de etileno)				
Lignossulfonato de sódio	3%	3%	4%	5%
carboximetilcelulose	1%	1%	1%	1%
solução aquosa de formaldeído a 37%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
emulsão de óleo de silicona	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
água	87%	79%	62%	38%

- 10 O ingrediente ativo finamente moído é intimamente misturado com os adjuvantes, produzindo um concentrado de suspensão do qual as suspensões de qualquer concentração desejada podem ser preparadas por diluição com água.

A invenção refere-se também a um método para o controle seletivo de gramas e ervas daninhas em plantações de plantas úteis, que compreende tratar as plantas úteis ou a área sob cultivo ou o local deste com um composto de fórmula I.

- 5 As plantações de plantas úteis em que as composições de acordo com a invenção podem ser usadas incluem cereais, algodão, sojas, beterraba açucareira, cana de açúcar, plantações de plantaço, colza, milho e arroz, e para o controle de erva daninha não-seletivo. As composições de acordo com a invenção são particularmente úteis para o controle seletivo de gramas e ervas daninhas em cereais, milho e arroz, especialmente arroz. O termo "plantações" deve ser entendido como também incluindo plantações que se tornaram tolerantes aos herbicidas ou classes de herbicidas (por exemplo, inibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCase e HPPD) como um resultado de métodos convencionais de reprodução ou engenharia genética.
- 10 Um exemplo de uma plantaço que se tornou tolerante, por exemplo, às imidazolinonas, tal como imazamox, por métodos convencionais de reprodução é colza de verão Clearfield® (Canola). Exemplos de plantações que se tornaram tolerantes aos herbicidas por métodos de engenharia genética incluem, por exemplo, variedades de milho resistentes ao glifosato e glufosinato comercialmente disponíveis sob as marcas comerciais RoundupReady® e Libertilink®. As ervas daninhas a serem controladas podem ser ervas daninhas tanto monocotiledôneas quanto dicotiledôneas, tais como, por exemplo, *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* e *Veronica*.
- 20
25
30

As plantações devem também ser entendidas como sendo aquelas que se tornaram resistentes a insetos nocivos por métodos de engenharia genética, por exemplo, o milho Bt (resistente à broca do milho Europeu), algodão Bt (resistente ao gorgulho do algodão) e também batatas Bt (resistentes ao bezouro do Colorado). Exemplos de milho Bt são os híbridos do milho Bt-176 de NK® (Syngenta Sementes). A toxina Bt é uma proteína que

é formada naturalmente por bactérias da terra *Bacillus thuringiensis*. Exemplos de toxinas e plantas transgênicas capazes de sintetizar tais toxinas são descritos em EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 e EP-A-427 529. Exemplos de plantas transgênicas que con-

5 têm um ou mais genes que codificam para uma resistência inseticida e expressam uma ou mais toxinas são KnockOut® (milho), Yield Gard® (milho), NuCOTIN33B® (algodão), Bollgard® (algodão), NewLeaf® (batatas), NatureGard® e Protexcta®. Plantações de planta e seu material de semente podem ser resistentes aos herbicidas e ao mesmo tempo também também à

10 alimentação de inseto (eventos transgênicos "empilhados"). A semente pode, por exemplo, ter a capacidade de expressar uma proteína CFry3 inseticidamente ativa e ao mesmo tempo ser tolerante ao glifosato. O termo "plantações" deve ser entendido como também incluindo plantações obtidas como um resultado de métodos convencionais de reprodução ou engenharia

15 genética que contém as assim chamadas características de produção (por exemplo, sabor melhorado, estabilidade em armazenagem, teor nutricional).

Áreas sob cultivo devem ser entendidas como incluindo terra onde as plantas de plantação já estão se desenvolvendo, bem como, terra destinada ao cultivo daquelas plantas de plantação.

20 Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção podem também ser usados em combinação com outros herbicidas. As seguintes misturas do composto de fórmula I são especialmente importantes. Preferivelmente, nestas misturas, o composto da fórmula I é um daqueles compostos listados nas Tabelas 1 a 294 abaixo:

25 composto de fórmula I + acetoclor, composto de fórmula I + acifluorfenol, composto de fórmula I + sódio de acifluorfenol, composto de fórmula I + aclofifeno, composto de fórmula I + acroleína, composto de fórmula I + alaclor, composto de fórmula I + aloxídim, composto de fórmula I + álcool alílico, composto de fórmula I + ametrina, composto de fórmula I + amicarbazona,

30 composto de fórmula I + amidossulfurona, composto de fórmula I + aminopiridídeo, composto de fórmula I + amitrol, composto de fórmula I + sulfamato de amônio, composto de fórmula I + anilofos, composto de fórmula I + asulam,

- composto de fórmula I + atrazina, fórmula I + aviglicina, fórmula I + azafeni-
dina, composto de fórmula I + azimsulfurona, composto de fórmula I +
BCPC, composto de fórmula I + beflubutamida, composto de fórmula I + be-
nazolina, fórmula I + bencarbazona, composto de fórmula I + benfluralina,
5 composto de fórmula I + benfuresato, composto de fórmula I + bensulfurona,
composto de fórmula I + bensulfuron-metila, composto de fórmula I + bensu-
lida, composto de fórmula I + bentazona, composto de fórmula I + benzfendi-
zona, composto de fórmula I + benzobiciclon, composto de fórmula I + ben-
zofenap, composto de fórmula I + bifenox, composto de fórmula I + bilanafos,
10 composto de fórmula I + bispiribac, composto de fórmula I + sódio de bispiri-
bac, composto de fórmula I + bórax, composto de fórmula I + bromacila,
composto de fórmula I + bromobutida, fórmula I + bromofenóxim, composto
de fórmula I + bromoxinila, composto de fórmula I + butaclor, composto de
fórmula I + butafenacila, composto de fórmula I + butamifos, composto de
15 fórmula I + butralina, composto de fórmula I + butroxidim, composto de fór-
mula I + butilato, composto de fórmula I + ácido cacodílico, composto de
fórmula I + clorato de cálcio, composto de fórmula I + cafenstrol, composto
de fórmula I + carbetamida, composto de fórmula I + carfentrazona, compos-
to de fórmula I + carfentrazona-etila, composto de fórmula I + CDEA, com-
20 posto de fórmula I + CEPC, composto de fórmula I + clorflurenol, composto
de fórmula I + clorflurenol-metila, composto de fórmula I + cloridazon, com-
posto de fórmula I + clorimuron, composto de fórmula I + clorimuron-etila,
composto de fórmula I + ácido cloroacético, composto de fórmula I + cloroto-
luron, composto de fórmula I + clorprofam, composto de fórmula I + clorsulfu-
25 rona, composto de fórmula I + clortal, composto de fórmula I + clortal-
dimetila, composto de fórmula I + cinidon-etila, composto de fórmula I + cin-
metilina, composto de fórmula I + cinossulfurona, composto de fórmula I +
cisanilida, composto de fórmula I + cletodim, composto de fórmula I + clodi-
nafop, composto de fórmula I + clodinafop-propargila, composto de fórmula I
30 + clomazona, composto de fórmula I + clomeprop, composto de fórmula I +
clopiralida, composto de fórmula I + cloransulam, composto de fórmula I +
cloransulam-metila, composto de fórmula I + CMA, composto de fórmula I +

- 4-CPB, composto de fórmula I + CPMF, composto de fórmula I + 4-CPP, composto de fórmula I + CPPC, composto de fórmula I + cresol, composto de fórmula I + cumiluron, composto de fórmula I + cianamida, composto de fórmula I + cianazina, composto de fórmula I + cicloato, composto de fórmula I + ciclossulfamuron, composto de fórmula I + cicloxidim, composto de fórmula I + cihalofop, composto de fórmula I + cihalofop-butila, composto de fórmula I + 2,4-D, composto de fórmula I + 3,4-DA, composto de fórmula I + dai-muron, composto de fórmula I + dalapon, composto de fórmula I + dazomet, composto de fórmula I + 2,4-DB, composto de fórmula I + 3,4-DB, composto de fórmula I + 2,4-DEB, composto de fórmula I + desmedifam, fórmula I + desmetrina, composto de fórmula I + dicamba, composto de fórmula I + diclobenila, composto de fórmula I + orto-diclorobenzeno, composto de fórmula I + *para*-diclorobenzeno, composto de fórmula I + diclorprop, composto de fórmula I + diclorprop-P, composto de fórmula I + diclofop, composto de fórmula I + diclofop-metila, composto de fórmula I + diclossulam, composto de fórmula I + difenzoquat, composto de fórmula I + metilsulfato de difenzoquat, composto de fórmula I + diflufenican, composto de fórmula I + diflufenzopir, composto de fórmula I + dimefuron, composto de fórmula I + dimepiperato, composto de fórmula I + dimetaclor, composto de fórmula I + dimetametrina, composto de fórmula I + dimetenamid, composto de fórmula I + dimetenamid-P, composto de fórmula I + dimetipina, composto de fórmula I + ácido dimetilarsínico, composto de fórmula I + dinitramina, composto de fórmula I + dinoterb, composto de fórmula I + difenamid, fórmula I + dipropetrina, composto de fórmula I + diquat, composto de fórmula I + brometo de diquat, composto de fórmula I + ditiopir, composto de fórmula I + diuron, composto de fórmula I + DNOC, composto de fórmula I + 3,4-DP, composto de fórmula I + DSMA, composto de fórmula I + EBEP, composto de fórmula I + endotal, composto de fórmula I + EPTC, composto de fórmula I + esprocarb, composto de fórmula I + etalfluralina, composto de fórmula I + etametsulfurona, composto de fórmula I + etametsulfuron-metila, fórmula I + etefon, composto de fórmula I + etofumesato, composto de fórmula I + etóxifen, composto de fórmula I + etóxisulfurona, composto de fórmula I + etobenzanid, composto

- de fórmula I + fenoxaprop-P, composto de fórmula I + fenoxaprop-P-etila, composto de fórmula I + fentrazamida, composto de fórmula I + sulfato ferroso, composto de fórmula I + flamprop-M, composto de fórmula I + flazasulfurona, composto de fórmula I + florasulam, composto de fórmula I + fluazifop,
- 5 composto de fórmula I + fluazifop-butila, composto de fórmula I + fluazifop-P, composto de fórmula I + fluazifop-P-butila, fórmula I + fluazolato, composto de fórmula I + flucarbazona, composto de fórmula I + sódio de flucarbazona, composto de fórmula I + flucetossulfurona, composto de fórmula I + flucloralina, composto de fórmula I + flufenacet, composto de fórmula I + flufenpir,
- 10 composto de fórmula I + flufenpir-etila, fórmula I + flumetralina, composto de fórmula I + flumetsulam, composto de fórmula I + flumiclorac, composto de fórmula I + flumiclorac-pentila, composto de fórmula I + flumioxazina, fórmula I + flumipropina, composto de fórmula I + fluometuron, composto de fórmula I + fluoroglicofeno, composto de fórmula I + fluoroglicofen-etila, fórmula I +
- 15 fluoxaprop, fórmula I + flupoxam, fórmula I + flupropacila, composto de fórmula I + flupropanato, composto de fórmula I + flupirsulfurona, composto de fórmula I + flupirsulfuron-metil-sódio, composto de fórmula I + flurenol, composto de fórmula I + fluridona, composto de fórmula I + flurocloridona, composto de fórmula I + fluroxipyr, composto de fórmula I + flurtamona, composto
- 20 de fórmula I + flutiacet, composto de fórmula I + flutiacet-metila, composto de fórmula I + fomesafen, composto de fórmula I + foramsulfurona, composto de fórmula I + fosamina, composto de fórmula I + glufosinato, composto de fórmula I + amônio de glufosinato, composto de fórmula I + glifosato, composto de fórmula I + halossulfurona, composto de fórmula I + halossulfuron-
- 25 metila, composto de fórmula I + haloxifop, composto de fórmula I + haloxifop-P, composto de fórmula I + HC-252, composto de fórmula I + hexazinona, composto de fórmula I + imazametabenz, composto de fórmula I + imazame-
- 30 tabenz-metila, composto de fórmula I + imazamox, composto de fórmula I + imazapic, composto de fórmula I + imazapir, composto de fórmula I + imaza-
- quin, composto de fórmula I + imazetapyr, composto de fórmula I + imazosulfurona, composto de fórmula I + indanofan, composto de fórmula I + iodo-
- dometano, composto de fórmula I + iodossulfurona, composto de fórmula I +

- iodosulfuron-metil-sódio, composto de fórmula I + ioxinila, composto de fórmula I + isoproturon, composto de fórmula I + isouron, composto de fórmula I + isoxaben, composto de fórmula I + isoxaclortol, composto de fórmula I + isoxaflutole, fórmula I + isoxapirifop, composto de fórmula I + carbutilato,
- 5 composto de fórmula I + lactofen, composto de fórmula I + lenacila, composto de fórmula I + linuron, composto de fórmula I + MAA, composto de fórmula I + MAMA, composto de fórmula I + MCPA, composto de fórmula I + MCPA-tioetila, composto de fórmula I + MCPB, composto de fórmula I + mecoprop, composto de fórmula I + mecoprop-P, composto de fórmula I + mefenacet,
- 10 composto de fórmula I + mefluidide, composto de fórmula I + mesossulfurona, composto de fórmula I + mesossulfuron-metila, composto de fórmula I + mesotriona, composto de fórmula I + metam, composto de fórmula I + metamifop, composto de fórmula I + metamitron, composto de fórmula I + metazaclor, composto de fórmula I + metabenzthiazuron, fórmula I + metazol,
- 15 composto de fórmula I + ácido metilarsônico, composto de fórmula I + metildinron, composto de fórmula I + isotiocianato de metila, composto de fórmula I + metobenzuron, fórmula I + metobromuron, composto de fórmula I + metolaclor, composto de fórmula I + S-metolaclor, composto de fórmula I + metossulam, composto de fórmula I + metoxuron, composto de fórmula I + metribuzin, composto de fórmula I + metsulfurona, composto de fórmula I +
- 20 metsulfuron-metila, composto de fórmula I + MK-616, composto de fórmula I + molinato, composto de fórmula I + monolinuron, composto de fórmula I + MSMA, composto de fórmula I + naproanilide, composto de fórmula I + n-propamida, composto de fórmula I + naptalam, fórmula I + NDA-402989,
- 25 composto de fórmula I + neburon, composto de fórmula I + nicossulfurona, fórmula I + nipiraclofeno, fórmula I + glifosato de n-metila, composto de fórmula I + ácido não anoico, composto de fórmula I + norflurazon, composto de fórmula I + ácido oleico (ácidos graxos), composto de fórmula I + orben-carb, composto de fórmula I + ortossulfamuron, composto de fórmula I + orizalina, composto de fórmula I + oxadiargila, composto de fórmula I + oxadiazon, composto de fórmula I + oxasulfurona, composto de fórmula I + oxaziclomefona, composto de fórmula I + oxifluorfenol, composto de fórmula I +
- 30

- paraquat, composto de fórmula I + dicloreto de paraquat, composto de fórmula I + pebulato, composto de fórmula I + pendimetalina, composto de fórmula I + penoxsulam, composto de fórmula I + pentaclorofenol, composto de fórmula I + pentanoclor, composto de fórmula I + pentoxazona, composto de
- 5 fórmula I + petoxamida, composto de fórmula I + óleo de petróleo, composto de fórmula I + fenmedifam, composto de fórmula I + fenmedifam-etila, composto de fórmula I + picloram, composto de fórmula I + picolinafeno, composto de fórmula I + pinoxaden, composto de fórmula I + piperophos, composto de fórmula I + arsenito de potássio, composto de fórmula I + azida de potás-
- 10 sio, composto de fórmula I + pretilaclor, composto de fórmula I + primisulfurona, composto de fórmula I + primisulfuron-metila, composto de fórmula I + prodiamina, composto de fórmula I + profluazol, composto de fórmula I + profoxidim, fórmula I + cáldio de proexadiona, composto de fórmula I + prometon, composto de fórmula I + prometrina, composto de fórmula I + propaclor,
- 15 composto de fórmula I + propanila, composto de fórmula I + propaquizafop, composto de fórmula I + propazina, composto de fórmula I + profam, composto de fórmula I + propisoclor, composto de fórmula I + propoxicarbazona, composto de fórmula I + sódio de propoxicarbazona, composto de fórmula I + propizamida, composto de fórmula I + prossulfocarb, composto de fórmula
- 20 I + prossulfurona, composto de fórmula I + piraclonila, composto de fórmula I + piraflufen, composto de fórmula I + piraflufen-etila, fórmula I + pirasulfotol, composto de fórmula I + pirazolinato, composto de fórmula I + pirazossulfurona, composto de fórmula I + pirazosulfuron-etila, composto de fórmula I + pirazoxifeno, composto de fórmula I + piribenzoxim, composto de fórmula I +
- 25 piributicarb, composto de fórmula I + piridafol, composto de fórmula I + piridatoo, composto de fórmula I + piriftalid, composto de fórmula I + piriminobac, composto de fórmula I + piriminobac-metila, composto de fórmula I + pirimisulfan, composto de fórmula I + piritiobac, composto de fórmula I + sódio de piritiobac, fórmula I + pyroxasulfona (KIH-485), fórmula I + piroxulam,
- 30 composto de fórmula I + quinclorac, composto de fórmula I + quinmerac, composto de fórmula I + quinoclamina, composto de fórmula I + quizalofop, composto de fórmula I + quizalofop-P, composto de fórmula I + rimsulfurona,

- composto de fórmula I + setóxidim, composto de fórmula I + siduron, composto de fórmula I + simazina, composto de fórmula I + simetrina, composto de fórmula I + SMA, composto de fórmula I + arsenito de sódio, composto de fórmula I + azida de sódio, composto de fórmula I + clorato de sódio, composto de fórmula I + sulcotriona, composto de fórmula I + sulfentrazona, composto de fórmula I + sulfometuron, composto de fórmula I + sulfometuron-metila, composto de fórmula I + sulfosato, composto de fórmula I + sulfossulfurona, composto de fórmula I + ácido sulfúrico, composto de fórmula I + óleos de alcatrão, composto de fórmula I + 2,3,6-TBA, composto de fórmula I + TCA, composto de fórmula I + sódio de TCA, fórmula I + tebutam, composto de fórmula I + tebutiuron, fórmula I + tefuriltriona, composto de fórmula I + tembotriona, composto de fórmula I + tepraloxidim, composto de fórmula I + terbacila, composto de fórmula I + terbumeton, composto de fórmula I + terbutilazina, composto de fórmula I + terbutrina, composto de fórmula I + tenilclor, composto de fórmula I + tiazafluron, composto de fórmula I + tiazopir, composto de fórmula I + tifensulfurona, composto de fórmula I + tiencarbazona, composto de fórmula I + tifensulfuron-metila, composto de fórmula I + tiobencarb, composto de fórmula I + tiocarbazila, composto de fórmula I + topramezona, composto de fórmula I + tralcóxidim, composto de fórmula I + tri-alato, composto de fórmula I + triasulfurona, composto de fórmula I + triaziflam, composto de fórmula I + tribenuron, composto de fórmula I + tribenuron-metila, composto de fórmula I + tricamba, composto de fórmula I + triclopir, composto de fórmula I + trietazina, composto de fórmula I + trifloxisulfurona, composto de fórmula I + sódio de trifloxisulfuron, composto de fórmula I + trifluralina, composto de fórmula I + triflusulfurona, composto de fórmula I + triflusulfuron-metila, composto de fórmula I + tri-hidroxitriazina, composto de fórmula I + trinexapac-etila, composto de fórmula I + tritossulfurona, composto de fórmula I + éster etílico de ácido [3-[2-cloro-4-flúor-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetra-hidropirimidin-3-il)fenóxi]-2-piridilóxi]acético (CAS RN 353292-31-6), composto de fórmula I + 4-hidróxi-3-[[2-[(2-metóxi-etóxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3,2,1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5), composto de fórmula I

+ 2-cloro-5-[3,6-di-hidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1(2H)-pirimidinil]-4-flúor-N-[[metil(1-metiletil)amino]sulfonil]benzamida (CAS RN 372137-35-4), e composto de fórmula I + 4-hidróxi-3-[[2-(3-metóxiopropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]biciclo[3,2,1]oct-3-en-2-ona.

5 Os parceiros de mistura para o composto de fórmula I podem também ser na forma de ésteres ou sais, como mencionado, por exemplo, no The Pesticide Manual, 12ª Edição (BCPC) 2000.

Os compostos de fórmula (I) de acordo com a invenção podem também ser usados em combinação com preotetores "safeners". Preferivel-

10 mente, nestas misturas, o composto da fórmula (I) é um daqueles compostos listados nas Tabelas 1 a 294 abaixo. As seguintes misturas com preotetores "safeners", especialmente, são consideradas:

composto de fórmula (I) + cloquintocet-mexila, composto de fórmula (I) + ácido de cloquintoceto e sais dos mesmos, composto de fórmula (I) + fenclo-

15 razol-etila, composto de fórmula (I) + ácido fenclorazol e sais dos mesmos, composto de fórmula (I) + mefenpir-dietila, composto de fórmula (I) + diácido mefenpir, composto de fórmula (I) + isoxadifen-etila, composto de fórmula (I) + ácido isoxadifeno, composto de fórmula (I) + furilazol, composto de fórmula (I) + isômero R de furilazol, composto de fórmula (I) + benoxacor, composto

20 de fórmula (I) + diclormida, composto de fórmula (I) + AD-67, composto de fórmula (I) + oxabetrinila, composto de fórmula (I) + ciometrinila, composto de fórmula (I) + isômero Z de ciometrinila, composto de fórmula (I) + fenclo-

rim, composto de fórmula (I) + ciprossulfamida, composto de fórmula (I) + anidrido naftálico, composto de fórmula (I) + flurazol, composto de fórmula (I)

25 + N-(2-metóxiibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]benzenossulfonamida, composto de fórmula (I) + CL 304,415, composto de fórmula (I) + diciclonon, composto de fórmula (I) + fluxofenim, composto de fórmula (I) + DKA-24, composto de fórmula (I) + R-29148 e composto de fórmula (I) + PPG-1292.

Um efeito de proteção pode ser também observado para o composto de mis-

30 tura da fórmula (I) + dinron, composto da fórmula (I) + MCPA, composto da fórmula (I) + mecoprop e composto da fórmula (I) + mecoprop-P.

Os preotetores ("safeners") e herbicidas acima mencionados são descritos, por exemplo, no Pesticide Manual, Décima segunda Edição, British Crop Protection Council, 2000. R-29148 é descrita, por exemplo, por P.B. Goldsbrough e outros, Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 e referências inclusas, PPG-1292 é conhecido de WO 09211761 e N-(2-metóxi-benzóil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]benzenossulfonamida é conhecido de EP365484.

Composições preferidas de acordo com a presente invenção contêm além de compreender o composto de fórmula I, um outro herbicida como parceiro de disputa e um preotetor "safener".

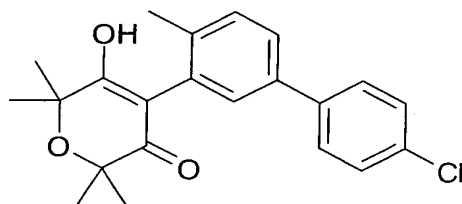
Os seguintes Exemplos ilustram a invenção no entanto, não a limitam.

Aqueles versados na técnica apreciarão que certos compostos descritos abaixo sejam β -cetoenóis, e como tal possam existir como um tautômero individual ou como uma mistura de tautômeros de ceto-enol e dicetona, como descrito, por exemplo, por J. March, Advanced Organic Chemistry, terceira edição, John Wiley e Sons. Os compostos mostrados abaixo, e nas Tabelas T1 e P1, são traçados como um tautômero de enol individual arbitrário, porém deve ser inferido que esta descrição abrange tanto a forma de dicetona quanto quaisquer enóis possíveis que possam surgir por meio de tautomerismo. Além disso, alguns dos compostos mostrados abaixo, e na Tabela A, Tabela B, Tabela C e Tabela D, são traçados como enantiômeros individuais para os propósitos de simplicidade, porém a menos que especificado como enantiômeros individuais, estas estruturas devem ser construídas como representando uma mistura de enantiômeros. Adicionalmente, alguns dos compostos podem existir como diastereoisômeros, e deve ser inferido que estes podem estar presente como uma mistura de diastereoisômeros ou como qualquer diastereoisômero individual possível. Na seção experimental detalhada o tautômero de dicetona é escolhido para os propósitos de denominação, mesmo se o tautômero predominante for a forma enol.

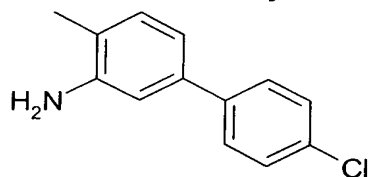
Exemplos de preparação:

Exemplo 1: Preparação de 4-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

5

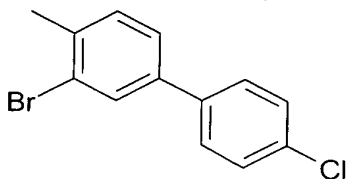


Etapa 1: Preparação de 3-amino-4'-cloro-4-metilbifenila



10 Tetrakis(trifenilfosfina)paládio (0) (3,7 g, 0,003 mol) e ácido 4-clorofenilborônico (20,2 g, 0,13mol) são adicionados a uma solução de 5-bromo-2-metilanilina (20 g, 0,1mol) em 1,2-dimetóxietano (200 ml). Após agitar a mistura reacional durante 15 minutos a 20°C, uma solução de 20% de carbonato de sódio aquoso (300ml) é adicionada à mistura, e a mistura resultante é aquecida ao refluxo durante 24 horas. A mistura reacional é resfriada para temperatura ambiente, diluída com água (600 ml) e extraída usando acetato de etila. Os extratos orgânicos combinados são secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado evaporado em vácuo. O resíduo é também purificado por cromatografia de coluna sobre sílica-gel, eluindo com 7% de acetato de etila em hexano para fornecer 3-amino-4'-cloro-4-metilbifenila (21,0 g).

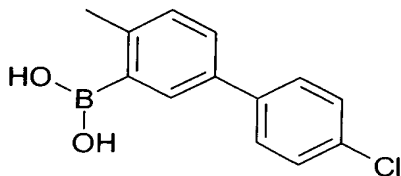
Etapa 2: Preparação de 3-bromo-4'-cloro-4-metilbifenila



Ácido bromídrico (48% peso em água, 120 ml) é adicionado em gotas a uma suspensão de 3-amino-4'-cloro-4-metilbifenila (21 g, 0,09 mol)

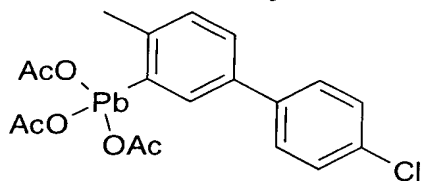
em água (80 ml), e a mistura agitada até o sólido ser dissolvido. A mistura é resfriada para -5°C e uma solução de nitrito de sódio (10,12 g, 0,14 mol) em água (50 ml) é adicionada em gotas, mantendo a temperatura a 0 - 5°C. A mistura reacional é agitada durante 1 hora, em seguida adicionada a uma solução pré-resfriada de brometo cuproso (17,9 g, 0,12 mol) em ácido bromídrico (48% peso em água, 120 ml) a 0°C. A mistura reacional é agitada e deixada aquecer para temperatura ambiente durante a noite. A mistura é extraída com acetato de etila, e os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado concentrado em vácuo. O resíduo é também purificado por cromatografia de coluna sobre sílica-gel, eluindo com 2% de acetato de etila em hexano para fornecer 3-bromo-4'-cloro-4-metilbifenila (15,0 g).

Etapa 3: Preparação de ácido 4'-cloro-4-metilbifenil-3-ilborônico



3-Bromo-4'-cloro-4-metilbifenila (5,0 g, 0,02 mol) é dissolvido em tetra-hidrofurano anidro (125 ml), e a mistura é resfriada para -78 °C. n-Butillítio (1,33 molar de solução em hexanos, 17,3 ml,) é adicionado em gotas durante 30 minutos, mantendo a temperatura a aproximadamente -78°C. A mistura reacional é agitada durante uma hora e meia a -78°C, em seguida trimetilborato (2,58 g, 0,024 mol) é adicionado em gotas e a mistura reacional agitada durante três horas e meia, permitindo-a aquecer para 0°C. Uma solução de ácido clorídrico a 2N aquoso (50 ml) é em seguida adicionada em gotas, e assim que a adição é concluída, a mistura é agitada durante 2 horas. A mistura é concentrada em vácuo para remover a maioria do tetra-hidrofurano, em seguida diluída com água (~ 80 ml) e extraída com éter dietílico. Os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado evaporado em vácuo. O resíduo é também purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel, eluindo com 7% de acetato de etila em hexano para fornecer ácido 4'-cloro-4-metilbifenil-3-ilborônico (2,5 g).

Etapa 4: Preparação de triacetato de 4'-cloro-4-metilbifenil-3-ilchumbo



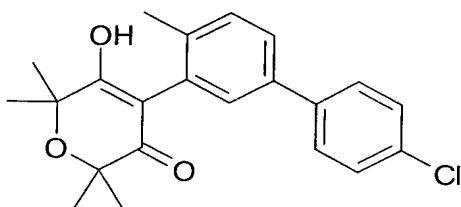
Etapa 4a:

5 A uma mistura de tetra-acetato de chumbo (2,44 g, 5,50 mmol) e diacetato mercúrico (0,16 g, 0,50 mmol), cuidadosamente estimulada com nitrogênio, é adicionado clorofórmio anidro (6 ml). Esta mistura é aquecida para 40°C, e ácido 4'-cloro-4-metilbifenil-3-ilborônico (1,23g, 5,00 mmols) é adicionado em uma porção, e a suspensão é aquecida nesta temperatura durante 5 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura é concentrada em um volume pequeno, em seguida triturada com hexanos e filtrada para produzir triacetato de 4'-cloro-4-metilbifenil-3-ilchumbo bruto (2,93 g).

Etapa 4b:

15 Triacetato de 4'-cloro-4-metil-bifenil-3-ilchumbo bruto (1,50 g) é dissolvido em clorofórmio anidro (20 ml), ao qual é adicionado carbonato de potássio anidro em pó (0,59g, 4,24 mmols) seguido por rápida agitação durante 5 minutos. Sólidos são removidos por filtração, e a solução orgânica é concentrada para fornecer triacetato de 4'-cloro-4-metilbifenil-3-ilchumbo puro (1,121g) como um sólido laranja brilhante.

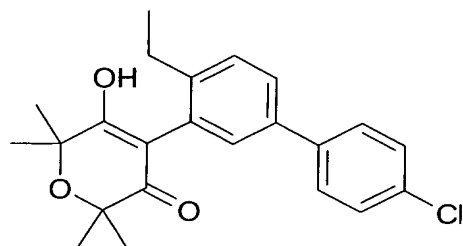
20 Etapa 5: Preparação de 4-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



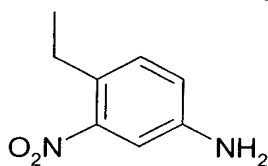
25 A uma mistura de 2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (descrita em US5089046A) (0,296 g, 1,74mmol) e *N,N*-dimetilaminopiridina (1,06 g, 8,70 mmols) é adicionado clorofórmio anidro (20 ml), seguido por agitação em temperatura ambiente até a dissolução. A esta solução é adicionado tolueno

anidro (5 ml), seguido por triacetato de 4'-cloro-4-metilbifenil-3-ilchumbo (1,12g, 1,91 mmol) em uma porção e a mistura reacional aquecida a 80°C durante 1-2 horas. A mistura é deixada resfriar para temperatura ambiente, em seguida diluída com diclorometano (150 ml) e ácido clorídrico aquoso diluído (30 ml), seguido por agitação durante 5 minutos e filtração por meio de terra diatomácea para remover resíduos inorgânicos (lavagem adicional com solventes). Todas as frações orgânicas são combinados, secados sobre sulfato de magnésio anidro e concentrado em vácuo. O produto bruto é purificado por cromatografia de coluna (100% de hexano a hexano/acetato de etila relação de 5:1) em seguida triturada com hexanos para fornecer 4-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,318 g) como um pó creme.

Exemplo 2: Preparação de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



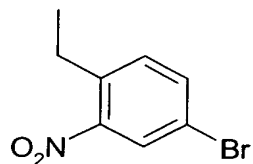
Etapa 1: Preparação de 4-etil-3-nitroanilina



Nitrato de amônio (39,6 g, 0,49 mol) é adicionado em porções a uma solução resfriada (banho de gelo) de 4-etilanilina (20 g, 0,16 mol) em sulfúrico ácido concentrado (100ml), mantendo em temperatura a -10° a 0°C por resfriamento externo. A mistura reacional é agitada durante duas horas, em seguida vertida sobre gelo esmagado, e o precipitado é coletado por filtração. O sólido é absorvido em água, a solução é tornada neutra pela adição de uma solução de hidróxido de sódio aquosa diluída e é extraído com acetato de etila. Os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sul-

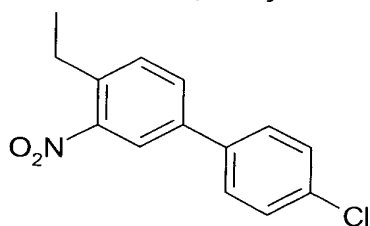
fato de sódio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado em vácuo para fornecer 4-etil-3-nitroanilina (20 g).

Etapa 2: Preparação de 4-bromo-1-etil-2-nitrobenzeno



- 5 Ácido bromídrico (48% peso em água, 240 ml) é adicionado em gotas a uma suspensão de 4-etil-3-nitroanilina (20 g, 0,12 mol) em água (80ml), e a mistura é agitada até o sólido dissolver-se. A mistura é resfriada para -5°C e uma solução de nitrito de sódio (19,8 g, 0,28 mol) em água (100 ml) é adicionado em gotas, mantendo a temperatura a 0-5°C. Assim que a
- 10 adição é concluída, o banho de resfriamento é removida e a mistura reacional é agitada durante uma hora em temperatura ambiente. A mistura é adicionada em gotas a uma solução pré-resfriada de brometo cuproso (22,4 g, 0,16 mol) em ácido bromídrico (48% peso em água) a 0°C. A mistura reacional é agitada e deixada aquecer para temperatura ambiente durante três ho-
- 15 ras. A mistura é extraída com éter dietílico, e os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado é concentrado em vácuo. O resíduo é também purificado por cromatografia de coluna sobre sílica-gel, eluindo com hexano para fornecer 4-bromo-1-etil-2-nitrobenzeno (18 g)

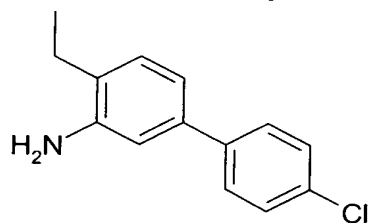
20 Etapa 3: Preparação de 4'-cloro-4-etil-3-nitrobifenil



- A 4-bromo-1-etil-2-nitrobenzeno (20,0 g, 0,087mol) em 150 ml 1,2-dimetóxietano é adicionado, em temperatura ambiente, ácido 4-clorofenilborônico (14,98 g, 0,096mol) e Tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0)
- 25 (2,0g, 0,00174 mol) e gás de nitrogênio gas é borbulhado por meio de a mistura. Após agitar durante 10 minutos a 20 °C, uma solução de sódio carbo-

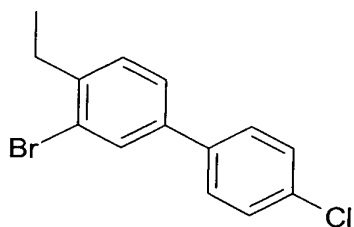
nato (73,8 g, 0,696 mol) em água (350 ml) é adicionado e mistura é refluxada durante 16 horas. A mistura reacional é resfriada para temperatura ambiente, filtrados por meio de terra diatomácea, lavando com 200 ml de acetato de etila. A mistura é vertida em um funil separador e as duas fases são separadas. A fase aquosa é extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de magnésio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado em vácuo para fornecer 4'-cloro-4-etil-3-nitrobifenila (23,84 g) como um óleo marrom usado sem outra purificação na próxima etapa.

10 Etapa 4: Preparação de 3-amino-4'-cloro-4-etilbifenila



4'-Cloro-4-etil-3-nitrobifenila (22,6 g, 0,086 mol) é suspenso em metanol (250 ml) e a mistura reacional é agitada em temperatura ambiente. Água destilada (100 ml) é adicionado, seguido por pó de zinco (39,0 g, 0,60 mol) e cloreto de amônio (13,8 g, 0,26 mol) e a mistura é aquecida até o refluxo durante 1 hora. A mistura reacional é resfriada para temperatura ambiente, filtrados por meio de terra diatomácea e o filtrado é evaporado em vácuo para remover a maior parte do metanol. O resíduo é dividido entre acetato de etila (200ml) e água e a fase aquosa é re-extraída com acetato de etila (200 ml). Os extratos orgânicos são combinados, lavados com água e salmoura, secados sobre sulfato de magnésio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado em vácuo para fornecer 3-amino-4'-cloro-4-etilbifenila (15,0 g) como um sólido incolor. O produto é usado diretamente sem outra purificação na Etapa 5.

25 Etapa 5: Preparação de 3-bromo-4'-cloro-4-etilbifenila



Etapa 5a:

3-Amino-4'-cloro-4-etilbifenila (60,0 g, 0,26 mol) é adicionado em porções a uma mistura de ácido bromídrico (48% peso em água, 350 ml) e água (250 ml), e assim que a adição é concluída a mistura é aquecida para 40 °C e agitada durante 20 minutos, antes sendo resfriada para 5 °C em um banho de gelo. Uma solução de nitrito de sódio (20,65 g, 0,30 mol) em água (100 ml) é adicionado em gotas durante 45 minutos, e assim que a adição é concluída a mistura é agitada a 5 °C durante mais 45 minutos.

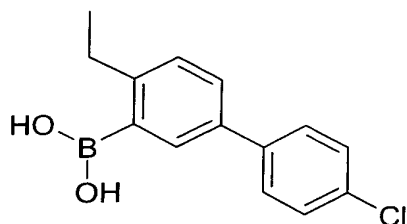
10 Etapa 5b:

Enquanto isso, ácido bromídrico (48% peso em água, 400 ml) é aquecido e agitado a 70°C e penta-hidrato de sulfato de cobre (74,75 g, 0,30 mol) é adicionado em uma porção e a mistura é agitada a 70 °C durante duas minutos para fornecer uma solução púrpura escura, e em seguida pó de cobre (26,44 g, 0,42mol) é adicionado em uma porção, resultando em uma suspensão rosa.

Etapa 5c

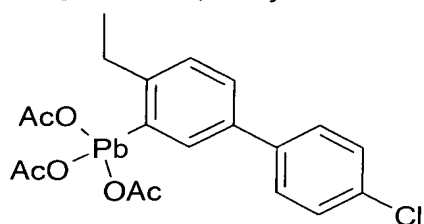
A mistura contendo o sal de diazônio (preparado na etapa 5a) é adicionada em porções durante 70 minutos à mistura agitada preparada na Etapa 5b a 70 °C (entre as adições uma mistura contendo o sal de diazônio é mantida fria em um banho de gelo). Assim que a adição é concluída a mistura é agitada a 70 °C durante mais 30 minutos e em seguida deixada resfriar para temperatura ambiente, e extraída com acetato de etila (3 x 500 ml). Os extratos orgânicos são combinados, lavados com água e salmoura, secados sobre sulfato de magnésio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado em vácuo. Purificação por cromatografia de coluna em sílica-gel fornece 3-bromo-4'-cloro-4-etilbifenila (52 ,1 g) como um óleo amarelo

Etapa 6: Preparação de ácido 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilborônico



3-Bromo-4'-cloro-4-etilbifenila (10 g, 0,03 mol) é dissolvido em tetra-hidrofurano (250 ml), e a temperatura é resfriada para -78°C. n-Butillítio (1,33 molar solução em hexanos, 34,6 ml,) é adicionado em gotas durante 5 30 minutos, mantendo a temperatura em torno de -78°C. A mistura reacional é agitada durante uma hora e meia, em seguida trimetilborato (4,9 g, 0,05 mole) é adicionado em gotas e a mistura reacional é agitada durante duas horas. Uma solução de ácido clorídrico a 2N aquoso (100 ml) é adicionada em gotas, e assim que a adição é concluída a mistura é agitada durante duas 10 horas. A mistura é concentrada para remover a maior parte do tetra-hidrofurano, em seguida diluída com água e extraída com éter dietílico. Os extratos orgânicos são lavados com água e salmoura, combinados, secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado em vácuo. O resíduo é também purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel, eluindo com 7% acetato de etila em hexano para fornecer ácido 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilborônico (5,4 g).

Etapa 7: Preparação de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo triacetato



Etapa 7a:

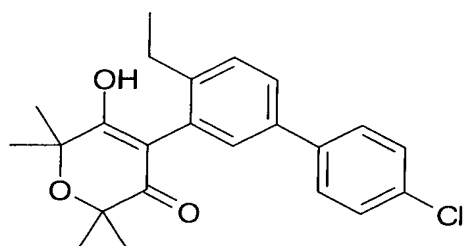
20 A uma mistura de tetra-acetato de chumbo (2,15 g, 4,85 mmols) e diacetato mercúrico (0,15 g, 0,47 mmol), cuidadosamente estimulada com nitrogênio, é adicionado clorofórmio anidro (6 ml). Esta mistura é aquecida para 40°C, e ácido 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilborônico (1,17 g, 4,50 mmols) é adicionado em uma porção e a suspensão é aquecida nesta temperatura 25 durante 5 horas. A mistura é em seguida resfriada para temperatura ambien-

te, concentrado em um volume pequeno e triturada com hexanos e filtrados para produzir triacetato de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo bruto (2,70 g).

Etapa 7b:

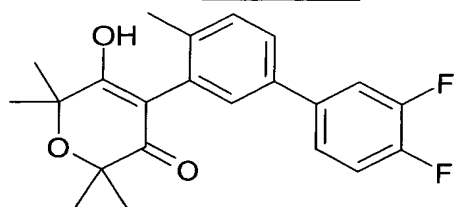
- 5 Triacetato de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo bruto (1,50 g) é dissolvido em clorofórmio anidro (20 ml), ao qual é adicionado carbonato de potássio anidro em pó (0,58 g, 4,16 mmols) seguido por rápida agitação durante 5 minutos. Sólidos são removidos por filtração, e a solução orgânica é concentrado para fornecer triacetato de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo bruto (1,176 g) como um sólido laranja brilhante.

- 10 Etapa 8: Preparação de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

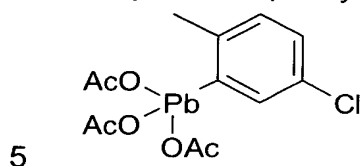


- A uma mistura de 2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (descrita em US5089046A) (0,303 g, 1,78 mmol) e *N,N*-dimetilaminopiridina (1,09 g, 8,90 mmols) é adicionado clorofórmio anidro (20 ml), seguido por agitação em temperatura ambiente até a dissolução. A esta solução é adicionado tolueno anidro (5 ml), seguido por triacetato de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo (1,17 g, 1,96 mmol) em uma porção e a mistura aquecida a 80°C durante 1 - 2 horas. A mistura é deixada resfriar para temperatura ambiente, em seguida diluída com diclorometano (150 ml) e ácido clorídrico aquoso diluído (30 ml), seguida por agitação durante 5 minutos e filtração por meio de terra diatomácea para remover resíduos inorgânicos (lavagem adicional com solventes). Todas as frações orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de magnésio anidro e concentradas em vácuo. O produto bruto é purificado por
- 25 cromatografia de coluna (100% de hexano a relação de 5:1 de hexano/acetato de etila) em seguida triturado com hexanos para fornecer 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,46 g) como um pó creme.

Exemplo 3: Preparação de 4-(3',4'-difluor-4-metilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

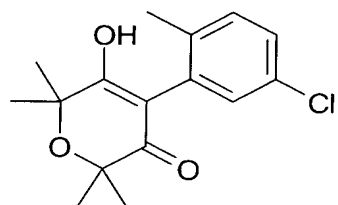


Etapa 1: Preparação de triacetato de 5-cloro-2-metilfenilchumbo



A uma mistura de tetra-acetato de chumbo (2,15 g, 4,85 mmols) e diacetato mercúrico (0,15 g, 0,47 mmol), cuidadosamente estimulada com nitrogênio, é adicionado clorofórmio anidro (6 ml). Esta mistura é aquecida para 40°C, e ácido 5-cloro-2-metilfenilborônico (0,76 g, 4,46 mmol) é adicionado em uma porção, e a suspensão é aquecida nesta temperatura durante 5 horas. Após resfriar para temperatura ambiente a mistura é concentrada em um volume pequeno em seguida triturada com hexanos e filtrada para produzir triacetato de 5-cloro-2-metilfenilchumbo bruto (2,27 g).

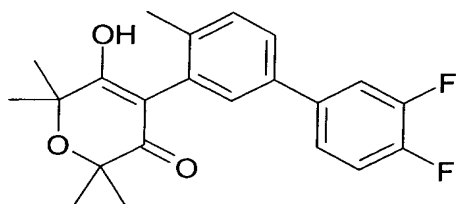
15 Etapa 2: Preparação de 4-(5-cloro-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



20 A uma mistura de 2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (descrita em US5089046A) (0,504 g, 2,96 mmols) e *N,N*-dimetilaminopiridina (1,45 g, 11,84 mmols) é adicionado clorofórmio anidro (40 ml). A esta solução é adicionado triacetato de 5-cloro-2-metilfenilchumbo bruto (2,26 g, 4,44 mmols) em uma porção, e a mistura é em seguida aquecida a 40°C durante 17 horas (análise), em seguida durante mais 23 horas a 45 - 50°C. A mistura é deixada resfriar para temperatura ambiente, em seguida diluída com acetato de etila (100 ml) e lavada com ácido clorídrico aquoso diluído (3 x 30 ml). A fase

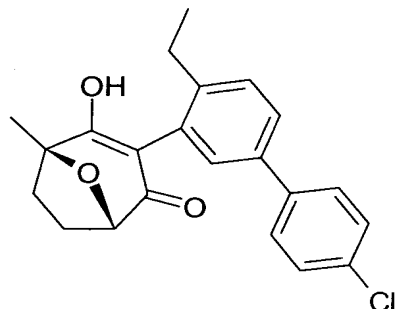
orgânica é secada sobre sulfato de magnésio anidro, em seguida concentrada para fornecer uma goma amarela que é purificada por cromatografia de coluna (acetato de etila/hexano/ácido acético, relação de 8:18:1) em seguida triturada com hexanos para fornecer 4-(5-cloro-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,53 g) como um sólido branco.

Etapa 3: Preparação de 4-(3',4'-difluór-4-metilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

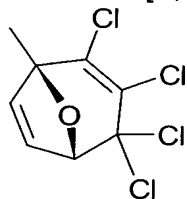


A um frasco de micro-ondas são adicionados 4-(5-cloro-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona (0,20 g, 0,68 mmol), ácido 3,4-difluór-fenilborônico (0,107 g, 0,68 mmol), fosfato de potássio (0,722 g, 3,40 mmol), acetato de paládio(II) (1,6 mg, 0,0068 mmol) e S-fos-3'-sulfonato de sódio (7,0 mg, 0,0136 mmol). Água desgaseificada, destilada (0,75 ml) é em seguida adicionada (removendo quaisquer sólidos das reentrâncias dos frascos), seguida por agitação durante 5 minutos e lavagem com argônio. Esta mistura é em seguida aquecida a 160°C sob irradiação de micro-ondas durante 15 minutos, seguida pela adição de ácido 3,4-difluorofenilborônico extra (0,107 g, 0,68 mmol) e fosfato de potássio (0,144 g, 0,68 mmol), em seguida também aquecendo a 160°C sob irradiação de micro-ondas durante 15 minutos. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é diluída com acetato de etila (3 ml) e acidificada para pH2 com ácido clorídrico aquoso diluído. A fase orgânica é separada e a fase aquosa é também extraída com acetato de etila (3 x 3 ml). Todos os orgânicos são em seguida combinados, filtrados por meio de um tampão de sílica e evaporados para fornecer um produto bruto que é dissolvido em *N,N*-dimetilformamida (2,5 ml) e purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-(3',4'-difluór-4-metilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,190g) como um sólido branco.

Exemplo 4: Preparação de (1R*,5S*)-3-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-1-metil-8-oxa-biciclo[3,2,1]octano-2,4-diona

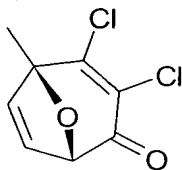


5 Etapa 1: Preparação de (1R*,5S*)-2,3,4,4-tetracloro-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octa-2,6-dieno



10 Pentaclorociclopropano (100 g, 0,467 mol) é adicionado a uma suspensão de hidróxido de potássio (31,4 g, 0,56 mol) em 1,4-dioxano (3600 ml) e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 30 minutos e em seguida aquecida para 65 °C durante mais 30 minutos. 2-Metilfurano (38,36 g, 0,467 mol) é adicionado à mistura reacional, a temperatura é elevada para 85-90 °C e a mistura é agitada durante 16 horas. A mistura reacional é resfriada para temperatura ambiente, filtrada por meio de um tampão de terra diatomácea e o filtrado evaporado em vácuo para fornecer (1R*,5S*)-2,3,4,4-tetracloro-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octa-2,6-dieno (83 g), usado sem outra purificação na próxima etapa.

15 Etapa 2: Preparação de (1R*,5S*)-3,4-dicloro-5-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octa-3,6-dien-2-ona

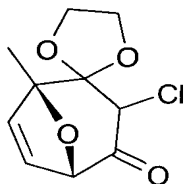


20

Nitrato de prata (166 g, 0,982 mol) é adicionado a uma mistura agitada de (1R*,5S*)-2,3,4,4-tetracloro-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octa-2,6-

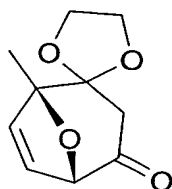
- dieno (83 g, 0,491 mol), acetona (1500 ml) e água (1500 ml) e a mistura é aquecida a 65 °C durante 16 horas. A mistura reacional é resfriada para temperatura ambiente, e uma solução saturada de bicarbonato de sódio aquoso é adicionada para ajustar o pH para 7 - 8. A mistura é filtrada por meio de um tampão de terra diatomácea, e o filtrado é concentrado em vácuo para remover a maioria da acetona. A mistura aquosa é extraída com acetato de etila (3 X 500 ml) e os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado. O resíduo é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel para fornecer (1R*,5S*)-3,4-dicloro-5-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octa-3,6-dien-2-ona (29,5 g) como um óleo amarelo.

Etapa 3: Preparação de 3-cloro-1-metil-4-oxo-espiro(1,3-dioxolano-2,2'-[8]oxa-biciclo[3,2,1]oct-6-eno)



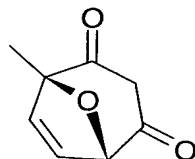
- Sódio (4,41 g, 0,204 mol) é adicionado cuidadosamente ao etileno glicol (99,75 g) e a mistura é agitada a 35 - 40°C sob uma atmosfera de nitrogênio até o sódio ser completamente dissolvido. Uma solução de (1R*,5S*)-3,4-dicloro-5-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octa-3,6-dien-2-ona (28 g, 0,136 mol) em tetra-hidrofurano (200 ml) é adicionada em gotas durante 30 minutos, e assim que a adição é concluída, a mistura é agitada durante 90 minutos em temperatura ambiente. A mistura reacional é neutralizada pela adição de 10% de fosfato de di-hidrogênio de sódio aquoso, e extraída com acetato de etila (3 X 100 ml). Os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado. O resíduo é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel para fornecer 3-cloro-1-metil-4-oxo-espiro(1,3-dioxolano-2,2'-[8]oxabicyclo[3,2,1]oct-6-eno) (24,5 g) como uma goma.

Etapa 4: Preparação de (1R*,5S*)-1-metil-4-oxo-espiro(1,3-dioxolano-2,2'-[8]oxa-biciclo[3,2,1]oct-6-eno)



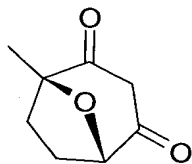
Pó de zinco (13,88 g, 0,212 mol) é adicionado a uma solução de 3-cloro-1-metil-4-oxo-espiro(1,3-dioxolano-2,2'-[8]oxabicyclo[3,2,1]oct-6-eno) (24,5 g, 0,016 mol) em ácido acético (122,5 ml) e a mistura reacional agitada em temperatura ambiente durante 24 horas. A mistura é diluída com água (612,5 ml) e extraída com acetato de etila (3 X 150 ml). Os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado para fornecer (1R*,5S*)-1-metil-4-oxo-espiro(1,3-dioxolano-2,2'-[8]oxabicyclo[3,2,1]oct-6-eno) (20 g) como um óleo amarelo, usado sem outra purificação na próxima etapa.

Etapa 5: Preparação de (1R*,5S*)-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]oct-6-eno-2,4-diona



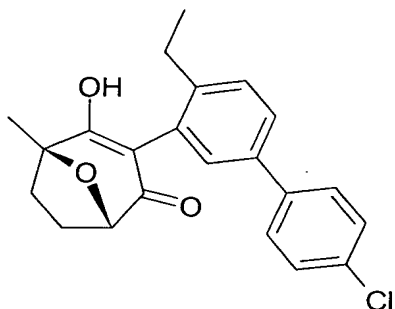
Ácido clorídrico (50 ml) é adicionado, em três porções, a uma mistura de (1R*,5S*)-1-metil-4-oxo-espiro(1,3-dioxolano-2,2'-[8]oxabicyclo[3,2,1]oct-6-eno) (20 g, 0,102 mol) em acetona (500ml) e água (250 ml) e a mistura reacional é agitada a 65 - 70 °C durante 48 horas. A mistura é resfriada para temperatura ambiente, a maioria da acetona é removida por evaporação sob pressão reduzida e a solução aquosa resultante é extraída com acetato de etila (3 X 100 ml). Os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado é evaporado. O resíduo é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel para fornecer (1R*,5S*)-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]oct-6-eno-2,4-diona (10,0 g) como um óleo amarelo.

Etapa 6: Preparação de (1R*,5S*)-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octano-2,4-diona



A uma solução de (1R*,5S*)-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]oct-6-eno-2,4-diona (12,0 g, 0,079 mol) em acetato de etila (100 ml) são adicionados 10% de paládio sobre carbono (2,4 g), seguidos por agitação sob uma atmosfera de 1 bar de hidrogênio durante 24 horas. A mistura reacional é em seguida filtrada por meio de terra diatomácea e concentrada para fornecer um produto bruto que é purificado por cromatografia rápida (hexano/acetato de etila) para fornecer (1R*,5S*)-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octano-2,4-diona (6,90 g) como um sólido amarelo pálido.

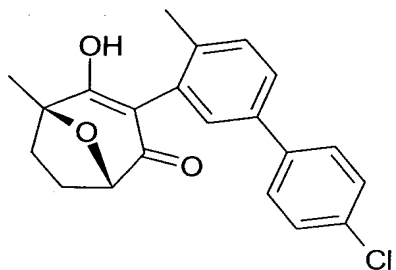
Etapa 7: Preparação de (1R*,5S*)-3-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octano-2,4-diona



A uma mistura de clorofórmio (2,0 ml) e tolueno (0,5 ml) são adicionados (1R*,5S*)-1-metil-8-oxa-bicyclo[3,2,1]octano-2,4-diona (0,10 g, 0,6 mmol) e *N,N*-dimetilamino-piridina (0,395 g, 3,2 mmols) sob uma atmosfera de nitrogênio com agitação. A esta mistura reacional é adicionado triacetato de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo (0,42 g, 0,70 mmol) em uma porção, em seguida a mistura é aquecida a 80°C durante 1 - 2 horas. A mistura reacional é resfriada para temperatura ambiente, acidificada com ácido clorídrico aquoso diluído, em seguida filtrada por meio de terra diatomácea para remover resíduos inorgânicos (subsequente lavagem com diclorometano). As frações aquosas são extraídas com diclorometano (2 x 5 ml), todas as frações orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de sódio, em seguida concentradas sob vácuo para fornecer o produto bruto que é purificado por cromatografia rápida (hexano/acetato de etila) para fornecer (1R*,5S*)-3-(4'-

cloro-4-etilbifenil-3-il)-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octano-2,4-diona (0,150 g) como um sólido branco.

Exemplo 5: Preparação de (1R*,5S*)-3-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-1-metil-8-oxa-biciclo[3,2,1]octano-2,4-diona

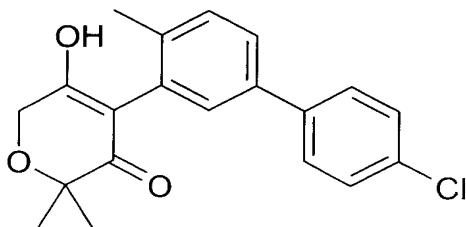


5

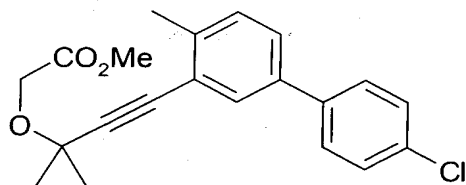
A uma mistura de clorofórmio (3,5 ml) e tolueno (0,75 ml) são adicionados (1R*,5S*)-1-metil-8-oxa-biciclo[3,2,1]octano-2,4-diona (0,25 g, 1,62 mmol) e *N,N*-dimetilaminopiridina (0,99 g, 8,11 mmols) sob uma atmosfera de nitrogênio com agitação. A esta mistura reacional é em seguida adicionado triacetato de 4'-cloro-4-metilbifenil-3-ilchumbo (1,05 g, 1,78 mmol) em uma porção, em seguida a mistura aquecida a 80°C durante 1 - 2 horas. A mistura reacional é resfriada para temperatura ambiente, acidificada com ácido clorídrico aquoso diluído, em seguida filtrada por meio de terra diatomácea para remover resíduos inorgânicos (subsequente lavagem com diclorometano). Frações aquosas são extraídas com diclorometano (2 x 10 ml), em seguida todas as frações orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de sódio e concentradas sob vácuo para fornecer produto bruto que é purificado por cromatografia rápida (hexano/acetato de etila) para fornecer (1R*,5S*)-3-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-1-metil-8-oxabicyclo[3,2,1]octano-2,4-diona (0,240 g) como um sólido branco.

20

Exemplo 6: Preparação de 4-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-2,2-dimetilpiran-3,5-diona

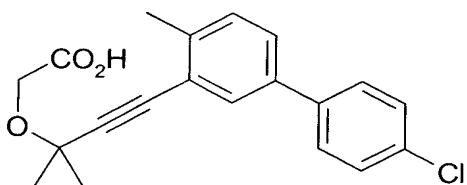


Etapa 1: Preparação de éster metílico de ácido [3-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-1,1-dimetilprop-2-inilóxi]acético



A uma solução de 3-bromo-4'-cloro-4-metilbifenila (12,6 g, 44,7 mmols) e éster metílico de ácido (1,1-dimetilprop-2-inilóxi)acético (preparado de acordo com WO2001/066544) (8,4 g, 53,8 mmols) em trietilamina (70 ml) são adicionados dicloreto de bis(trifenilfosfina)paládio(II) (0,63 g, 0,9 mmol) e iodeto de cobre(I) (0,34 g, 1,8 mmol). A mistura reacional é desgaseificada e estimulada com nitrogênio (x 3), em seguida agitada sob nitrogênio a 80°C durante uma hora. A mistura resfriada é filtrada por meio de terra diatomácea para remover o catalisador, e o filtrado evaporado em vácuo. O resíduo é novamente submetido às mesmas condições de reação (8,4g de éster metílico de ácido 1,1-dimetilprop-2-inilóxi)acético, 0,63 g de dicloreto de bis(trifenilfosfina)-paládio(II), 0,34 g de iodeto de cobre(I) em 70 ml de trietilamina sob nitrogênio) e agitado a 80°C durante uma hora. A mistura resfriada é filtrada por meio de terra diatomácea, em seguida concentrada em vácuo e purificada por cromatografia rápida (hexano/acetato de etila 3:1) para fornecer éster metílico de ácido [3-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-1,1-dimetilprop-2-inilóxi]acético (6,70g,) como um óleo.

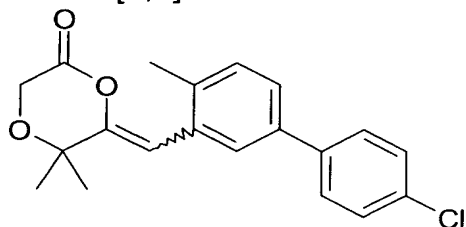
Etapa 2: Preparação de ácido [3-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-1,1-dimetilprop-2-inilóxi]acético



Hidróxido de potássio (1,105 g, 19,7 mmols) é adicionado a uma solução de éster metílico de ácido [3-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-1,1-dimetilprop-2-inilóxi]acético (6,7 g, 18,8 mmols) em dioxano (20 ml) e água (20 ml). Após agitar durante quatro horas a 20°C, a mistura reacional é extraída duas vezes com diclorometano. A camada aquosa é acidificada a 0°C

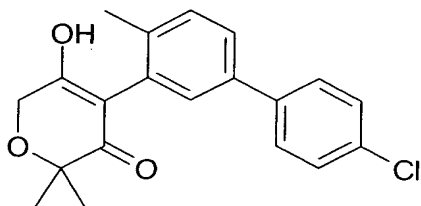
para pH 2 - 3 usando 1N de ácido clorídrico aquoso e extraída duas vezes com acetato de etila. Os extratos orgânicos combinados são secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado evaporado em vácuo. O resíduo é agitado em hexano e filtrado para fornecer ácido [3-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-1,1-dimetilprop-2-inilóxi]acético (4,50g) como um sólido branco (p.f. 125°C).

Etapa 3: Preparação de 6-[1-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)metilideno]-5,5-dimetil-[1,4]dioxan-2-ona



Carbonato de prata (0,17 g, 0,61 mmol) é adicionado a uma solução de ácido [3-(4'-cloro-4-metil-bifenil-3-il)-1,1-dimetilprop-2-inilóxi]acético (2,1 g, 6,13 mmols) em acetonitrila anidro (15 ml) em um frasco de micro-ondas. A mistura reacional é agitada e aquecida para 120°C durante 40 minutos sob irradiação de micro-ondas para fornecer uma suspensão marrom. A mistura é evaporada em vácuo, em seguida diluída com água e extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos combinados são secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado evaporado em vácuo para fornecer 6-[1-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)metilideno]-5,5-dimetil-[1,4]dioxan-2-ona (1,75 g) como um sólido.

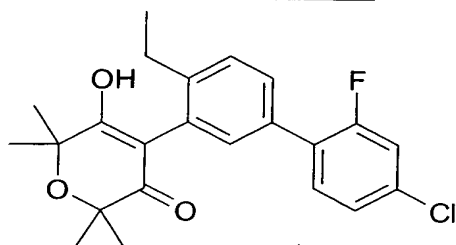
Etapa 4: Preparação de 4-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-2,2-dimetilpiran-3,5-diona



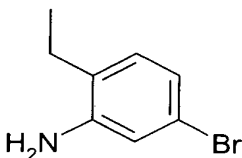
A uma suspensão de 6-[1-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)metilideno]-5,5-dimetil-[1,4]dioxan-2-ona (1,5 g, 4,38 mmols) em acetonitrila anidro (22 ml) são adicionados trietilamina (0,67 ml, 4,81 mmols) e cianeto de potássio

(30 mg, 0,46 mmol). A mistura reacional é agitada sob refluxo durante duas horas. A mistura resfriada é diluída com acetato de etila, e ácido clorídrico a 0,5N aquoso é adicionado a 0°C. A camada orgânica é separada e a fase aquosa extraída duas vezes com acetato de etila. Os extratos orgânicos combinados são secados sobre sulfato de sódio anidro, filtrados e o filtrado evaporado em vácuo. O resíduo é purificado por cromatografia rápida (heptano/acetato de etila, relação de 1:1) para fornecer 4-(4'-cloro-4-metilbifenil-3-il)-2,2-dimetilpiran-3,5-diona (1,35g) como uma espuma. Uma amostra do produto é agitada em hexano/éter di-isopropílico (relação de 4:1) e filtrada para fornecer um sólido branco com um ponto de fusão de 186-188°C.

Exemplo 7: Preparação de 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona



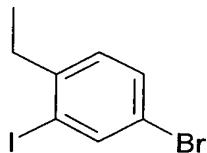
Etapa 1: Preparação de 5-bromo-2-etilanilina



A uma solução de 2-etil-5-bromo nitrobenzeno (9,71 g, 230 mmols) em etanol (125 ml) é adicionado diidrato de cloreto de estanho(II) (35,72 g, 225,71 mmols), seguido por aquecimento a 70°C durante 2 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, a solução é vertida em gelo esmagado (1 litro) em seguida diluída com acetato de etila (200 ml). Carbonato de sódio sólido é cuidadosamente adicionado até pH 7 ser ativado, estágio no qual a mistura viscosa é filtrada por meio de terra diatomácea (mais lavagem com acetato de etila/carbonato de sódio aquoso) e as fases separadas. Após mais extração da fase aquosa, todas as fases orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de magnésio anidro em seguida concentradas em vácuo. O óleo bruto é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre síli-

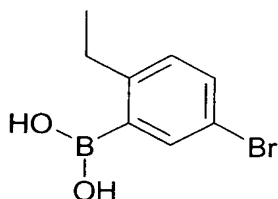
ca-gel (hexano/acetato de etila, relação de 8:2) para fornecer 5-bromo-2-etilanilina (7,89 g) como um óleo marrom.

Etapa 2: Preparação de 4-bromo-1-etil-2-iodobenzeno



- 5 A uma mistura agitada de 5-bromo-2-etilanilina (3,39 g, 200 mmols) em água destilada (110 ml) é adicionado ácido sulfúrico concentrado (5,60 ml), seguido por breve aquecimento ao refluxo até dissolução. A mistura é deixada resfriar para temperatura ambiente, produzindo um precipitado fino, em seguida também resfriada para aproximadamente 0°C em um ba-
- 10 nho de gelo/sal. A esta suspensão é adicionada uma solução aquosa de nitrato de sódio (1,17 g, 16,94 mmols) em água destilada (10 ml) em gotas durante 15 minutos, mantendo a temperatura abaixo de 5 °C, seguida por mais agitação durante 30 minutos. A mistura reacional é em seguida filtrada, então adicionada a uma segunda solução de iodeto de potássio aquoso (8,44 g, 50,83 mmols) em água destilada (45 ml) em gotas em temperatura ambi-
- 15 ente. Após a adição ser concluída, a solução é brevemente aquecida para 80°C em seguida deixada resfriar para temperatura ambiente novamente. A mistura reacional é extraída com acetato de etila (3 x 50 ml), e a fase orgânica é lavada com ácido clorídrico a 1M aquoso (30 ml) e tiosulfato de sódio aquoso (2 x 30 ml). Após secagem sobre sulfato de magnésio anidro e con-
- 20 centração em vácuo de 4-bromo-1-etil-2-iodobenzeno (4,90 g) é estimulada como um líquido laranja.

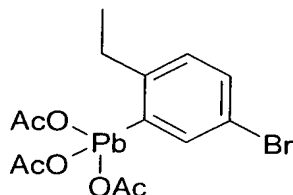
Etapa 3: Preparação de ácido 5-bromo-2-etilfenilborônico



- 25 A uma solução de 4-bromo-1-etil-2-iodobenzeno (10,00 g, 32,20 mmols) em tetra-hidrofurano anidro (60 ml) a -78°C é adicionada uma solução de cloreto de isopropilmagnésio (16,90 ml, 33,80 mmols, solução a 2M

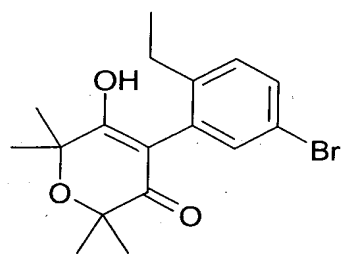
em tetra-hidrofurano) em gotas, mantendo a temperatura abaixo de -60°C . Após agitar durante 20 minutos, a mistura reacional é deixada lentamente aquecer para temperatura ambiente seguida por mais uma hora de agitação. A solução é novamente resfriada para -78°C e trimetilborato (7,18 ml, 64,32 mmols) é adicionado em gotas, após o que a mistura é novamente deixada aquecer para temperatura ambiente com mais agitação durante 2 horas. Ácido clorídrico aquoso diluído (30 ml) é adicionado, e o produto bruto é extraído em acetato de etila (100 ml). A fase aquosa é lavada com acetato de etila (2 x 100 ml), e todos os orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de magnésio anidro em seguida concentrados em vácuo para fornecer um sólido marrom-claro que é triturado com hexanos para fornecer ácido 5-bromo-2-etilfenilborônico (6,46g) como um pó creme.

Etapa 4: Preparação de triacetato de 5-bromo-2-etilfenilchumbo



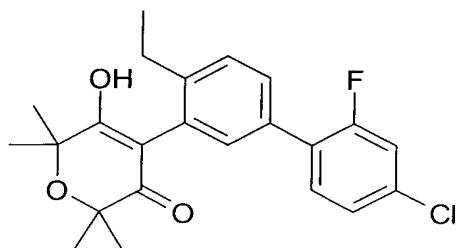
A uma mistura de tetra-acetato de chumbo (13,7 g, 31,00 mmols) e diacetato mercúrico (0,47 g, 1,50 mmol), cuidadosamente estimulada com nitrogênio, é adicionado clorofórmio anidro (42ml). Esta mistura é aquecida para 40°C , e ácido 5-bromo-2-etilfenilborônico (6,50 g, 28,00 mmols) é adicionado em uma porção e a suspensão é aquecida nesta temperatura durante 5 horas. A mistura é em seguida deixada resfriar para temperatura ambiente, seguida por mais resfriamento para 0°C , em seguida adição de carbonato de potássio anidro em pó (3,22 g) com rápida agitação durante 5 minutos, então filtração. O filtrado é concentrado para metade de seu volume, seguido por adição de hexanos para induzir precipitação. Esta mistura é também concentrada, o solvente decantado, e o sólido lavado com hexanos para fornecer triacetato de 5-bromo-2-etilfenilchumbo (10,69 g) como um sólido de cor de areia.

Etapa 5: Preparação de 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



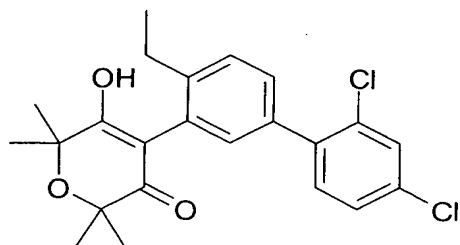
A uma mistura de 2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (3,57 g, 21,00 mmols) e *N,N*-dimetilaminopiridina (13,50 g, 111,00 mmols) é adicionado clorofórmio anidro (120 ml), seguido por agitação em temperatura ambiente até a dissolução. A esta solução é adicionado tolueno anidro (37 ml), seguido por triacetato de 5-bromo-2-etilfenilchumbo (10,69 g, 24,00 mmols) em uma porção e a mistura reacional é aquecida a 80°C durante 2 horas, em seguida deixada descansar durante a noite em temperatura ambiente. A mistura é diluída com diclorometano (185 ml) e ácido clorídrico aquoso diluído (185 ml), seguida por turbilhonamento durante 5 minutos e filtração para remover resíduos inorgânicos (lavagem adicional com diclorometano). Todas as frações orgânicas são combinadas, lavadas com salmoura, secadas sobre sulfato de magnésio anidro, em seguida concentradas em vácuo para fornecer um óleo bruto que é também purificado por cromatografia de coluna rápida (hexano/acetato de etila, relação de 5:1) para fornecer o produto como um sólido amarelo (4,47 g). Resíduos de chumbo são removidos dissolvendo este sólido em clorofórmio (50 ml) e agitando com sílica-gel funcionalizada por 3-mercaptopropila (5,50 g, 1,20 mmol/g de carga) durante a noite. Após filtração e concentração 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (4,36 g) é fornecido como um pó creme.

Etapa 6: Preparação de 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



A uma mistura de 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,278 g, 0,79 mmol), fluoreto de césio (1,19 g, 7,90 mmols), ácido 4-cloro-2-fluorofenilborônico (0,194g, 1,11mmol) e [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloro-paládio(II) (0,102 g, 0,12 mmol) é adicionado dimetóxietano desgaseificado (2 ml), e a suspensão resultante é agitada sob nitrogênio durante 45 minutos, em seguida aquecida a 80°C durante 20 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é dividida entre acetato de etila e ácido clorídrico aquoso a 1M. A fase aquosa é também extraída com acetato de etila, em seguida todas as frações orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de magnésio anidro e concentradas em vácuo. O material resultante é purificado por cromatografia de coluna sobre sílica-gel (hexano/acetato de etila, relação de 3:1) para fornecer 4-(4'-cloro-4-etil-2'-fluorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona (0,248g) como um sólido branco.

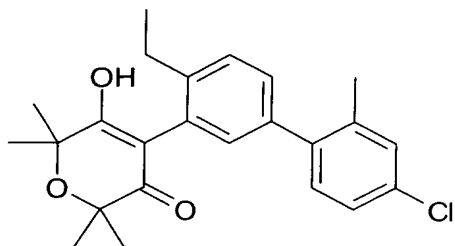
Exemplo 8: Preparação de 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



A uma mistura de 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,278 g, 0,79 mmol), fluoreto de césio (1,19 g, 7,90 mmols) e ácido 2,4-diclorofenilborônico (0,30 g, 1,58 mmol) é adicionado dioxano desgaseificado (2,5 ml), e a suspensão resultante é agitada sob nitrogênio durante 45 minutos tempo durante o qual uma suspensão leitosa é formada. A esta suspensão é em seguida adicionado [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]-dicloropaládio(II) (0,102 g, 0,12 mmol) em uma porção, e a mistura é aquecida a aproximadamente 100°C durante 3 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, diclorometano (150 ml) é adicionado, e a solução lavada com ácido clorídrico a 1M (150 ml). A fase orgânica é separada, secada sobre sulfato de magnésio anidro, filtrada e o filtrado é concentrado em vácuo para

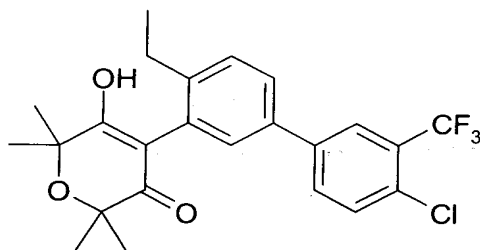
fornece um óleo bruto que é purificado por cromatografia de coluna (hexano/acetato de etila, relação de 5:1) para fornecer o produto como uma espuma. Trituração com hexanos fornece 4-(2',4'-dicloro-4-etil-bifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,250 g) como um sólido branco.

5 Exemplo 9: Preparação de 4-(4'-cloro-4-etil-2'-metilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona



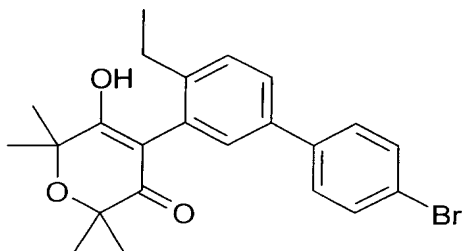
A um frasco de micro-ondas é adicionado acetato de paládio(II) (3,3 mg, 0,015 mmol), sal de trissódio de tris(3-sulfofenil)fosfina (22 mg, 0,038 mmol), ácido 4-cloro-2-metilfenila borônico (0,152 g, 0,89 mmol), 4-(5-bromo-2-etil-fenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,208 g, 0,59 mmol) e fosfato de potássio (0,625 g, 2,95 mmols). Uma solução misturada desgaseificada de acetonitrila/água destilada (1,5 ml, relação de 1:1) é em seguida adicionada (remoção de quaisquer sólidos dos *slides* do frasco), seguida por agitação durante 5 minutos e lavagem com argônio. Esta mistura é em seguida aquecida a 160°C sob irradiação de micro-ondas durante 15 minutos. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é diluída com acetato de etila (3 ml) e acidificada para pH2 com ácido clorídrico aquoso diluído. A fase orgânica é separada e a fase aquosa é também extraída com acetato de etila (2 x 3 ml). Todos os orgânicos são em seguida combinados, filtrados por meio de um tampão de sílica e evaporados para fornecer um produto bruto que é dissolvido em *N,N*-dimetilformamida (2,5 ml) e purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-(4'-cloro-4-etil-2'-metilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,139 g) como um pó branco.

Exemplo 10: Preparação de 4-(4'-cloro-4-etil-3'-trifluorometilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



A um frasco de micro-ondas são adicionados acetato de paládio(II) (3,3 mg, 0,015 mmol), sal de trissódio de tris(3-sulfofenil)fosfina (22 mg, 0,038 mmol), ácido 4-cloro-3-trifluorometilfenila borônico (0,200 g, 0,89 mmol), 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,208 g, 0,59 mmol) e fosfato de potássio (0,625 g, 2,95 mmols). Uma solução misturada desgaseificada de acetonitrila/água destilada (1,5ml, relação de 1:1) é em seguida adicionada (remoção de quaisquer sólidos dos slides do frasco), seguida por agitação durante 5 minutos e lavagem com argônio. Esta mistura é em seguida aquecida a 160°C sob irradiação de micro-ondas durante 15 minutos. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é diluída com acetato de etila (3 ml) e acidificada para pH2 com ácido clorídrico aquoso diluído. A fase orgânica é separada e a fase aquosa é também extraída com acetato de etila (2 x 3ml). Todos os orgânicos são em seguida combinados, filtrados por meio de um tampão de sílica e evaporados para fornecer um produto bruto que é dissolvido em *N,N*-dimetilformamida (2,5 ml) e purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-(4'-cloro-4-etil-3'-trifluorometilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,143 g) como um pó branco.

20 Exemplo 11: Preparação de 4-(4'-bromo-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



Etapa 1a

4-(4'-Amino-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,260 g, 0,71 mmol) é adicionado em porções a uma mistura de ácido bromídrico (48% em peso em água, 1,7 ml) e água (1,2 ml), e assim que a adição é concluída, a mistura é aquecida para 40°C e agitada durante 20 minutos, antes sendo resfriada para 5 °C em um banho de gelo. Uma solução de nitrito de sódio (0,099 g, 1,40 mmol) em água (1,2 ml) é adicionada em gotas durante 20 minutos, e assim que a adição é concluída, a mistura é agitada a 5 °C durante mais 45 minutos.

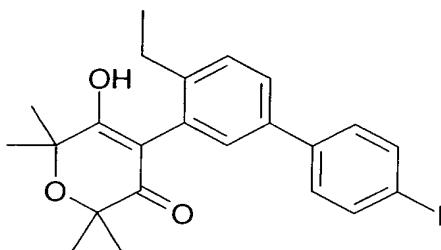
Etapa 1b

Entretanto, a uma solução de ácido bromídrico (48% em peso em água, 3,3 ml) a 70°C é adicionado penta-hidrato de sulfato de cobre (0,388 g, 1,55 mmol) em uma porção e a mistura é agitada a 70°C durante dois minutos para fornecer uma solução púrpura escura, e em seguida pó de cobre (0,135 g, 2,15 mmols) e (0,030g, 0,47mmol) é adicionado, resultando em uma suspensão rosa.

Etapa 1c

A mistura contendo o sal de diazônio (preparado na etapa 1a) é adicionada em porções à mistura agitada preparada na Etapa 1b a 5 °C, seguida por aquecimento a 70 °C durante mais 45 minutos. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é extraída com acetato de etila, lavada com água e salmoura, em seguida secada sobre sulfato de magnésio anidro e concentrada em vácuo. Purificação por cromatografia de coluna rápida (hexano/acetato de etila, relação de 3:1) fornece um sólido bruto que é triturado com hexanos/éter dietílico para fornecer 4-(4'-bromo-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,045 g) como um sólido branco.

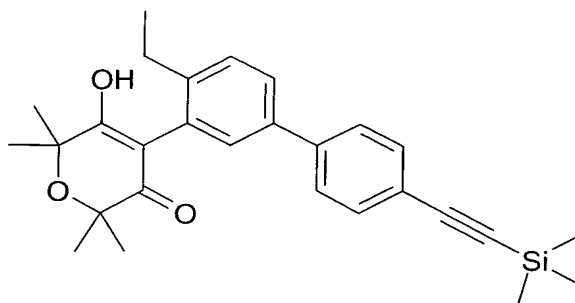
Exemplo 12: Preparação de 4-(4'-iodo-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



A uma solução de monoidrato de ácido para-toluenossulfônico (1,03 g, 5,40 mmols) em acetonitrila (11ml) é adicionado 4-(4'-amino-4-
 5 etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona (0,65 g, 1,80 mmol); seguido
 por agitação durante 10 minutos em temperatura ambiente em seguida res-
 friamento para 10°C. A esta mistura é em seguida adicionada uma segunda
 solução misturada de nitrito de sódio (0,25 g, 3,60 mmols) e iodeto de potás-
 sio (0,76 g, 4,50 mmols) em água destilada (1,3 ml), e a mistura é em segui-
 da agitada a 10 °C durante 20 minutos em seguida em temperatura ambien-
 te durante 2 horas. Solução de bicarbonato de sódio aquosa é adicionada
 10 até pH 9 - 10 ser ativado, seguida por diluição com acetato de etila e lava-
 gem com metabissulfito de sódio aquoso saturado (20 ml). Após mais extra-
 ção da fase aquosa usando acetato de etila (x 2), todas as frações orgânicas
 são combinadas, lavadas com água destilada e salmoura, em seguida seca-
 das sobre sulfato de magnésio anidro e concentradas em vácuo. Este produ-
 15 to bruto é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel (he-
 xano/acetato de etila, relação de 3:1) para produzir uma goma laranja, que é
 triturada com hexanos para fornecer 4-(4'-iodo-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-
 tetrametilpiran-3,5-diona (0,413 g) como um sólido branco.

Exemplo 13: Preparação de 4-(4-etil-4'-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-
 20 tetrametilpiran-3,5-diona

Etapa 1: Preparação de 4-[4-etil-4'-(trimetilsililetinil)bifenil-3-il]-2,2,6,6-
 tetrametil-piran-3,5-diona

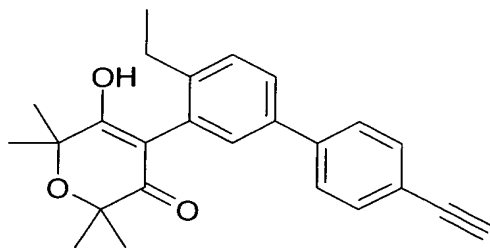


Uma mistura de 4-(4'-iodo-4-etil-bifenil-3-il)-2,2,6,6-
 25 tetrametilpiran-3,5-diona (0,200 g, 0,42 mmol), trimetilsililacetileno (0,10 ml,
 0,47 mmol), iodeto de cobre(I) (4 mg, 0,023 mmol), cloreto de
 bis(trifenilfosfina)paládio(II) (0,016 g, 0,023 mmol), trifenilfosfina (0,022 g,

0,084 mmol) e dietilamina (0,65 ml) em *N,N*-dimetilformamida anidra (0,25 ml) é aquecida a 120°C sob irradiação de micro-ondas durante 25 minutos. Esta mistura é em seguida deixada resfriar para temperatura ambiente e filtrada por meio de terra diatomácea (lavagem adicional com diclorometano).

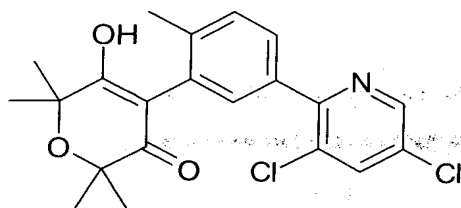
- 5 O solvente é removido sob pressão reduzida e o resíduo é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel (hexano/acetato de etila, relação de 3:1 a 9:1) para produzir 4-[4-etil-4'-(trimetilsililetinil)bifenil-3-il]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,143 g) como um sólido branco que é usado sem outra purificação na próxima etapa.

- 10 Etapa 2: Preparação de 4-(4-etil-4'-etinilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

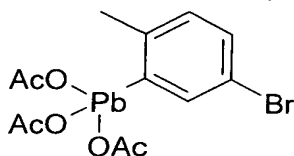


- A uma solução de 4-[4-etil-4'-(trimetilsililetinil)bifenil-3-il]-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona (0,143 g, 0,32 mmol) em metanol (6,5 ml) é adicionado carbonato de potássio em pó (0,177 g, 1,28 mmol), e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 1 hora. Água é em seguida adicionada para dissolver todos os inorgânicos, e a mistura é concentrada em vácuo. 2M de ácido clorídrico são adicionados para ativar pH 2 - 3, em seguida o material desejado é extraído com acetato de etila (x 3). Todos os orgânicos são combinados, lavados com salmoura, secados sobre sulfato de magnésio anidro em seguida concentrados em vácuo. O resíduo é também purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel (hexano/acetato de etila, relação de 4:1) para fornecer 4-(4-etil-4'-etinilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,070 g) como um sólido amarelo.

- 25 Exemplo 14: Preparação de 4-[5-(3,5-dicloropiridin-2-il)-2-metilfenil]-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona

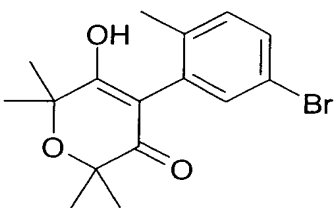


Etapa 1: Preparação de triacetato de 5-bromo-2-metilfenilchumbo



A uma mistura de tetra-acetato de chumbo (11,25 g, 25,40 mmols) e diacetato mercúrico (0,40 g, 1,27 mmol), cuidadosamente estimulada com nitrogênio, é adicionado clorofórmio anidro (35 ml). Esta mistura é aquecida para 40°C, e ácido 5-bromo-2-metilfenilborônico (4,96 g, 23,10 mmols) é adicionado em uma porção e a suspensão é aquecida nesta temperatura durante 5 horas. A mistura é em seguida deixada resfriar para temperatura ambiente, seguida por mais resfriamento para 0°C em seguida carbonato de potássio anidro em pó (1,61 g) é adicionado com rápida agitação durante 5 minutos. A mistura é filtrada, o filtrado é concentrado para metade de seu volume, e hexanos adicionados para induzir precipitação. Esta mistura é também concentrada, o solvente decantado, e o sólido lavado com hexanos para fornecer triacetato de 5-bromo-2-metilfenilchumbo (10,10 g) como um sólido de cor de areia.

Etapa 2: Preparação de 4-(5-bromo-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

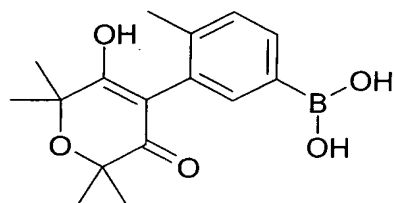


A uma mistura de 2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (6,00 g, 35,29 mmols) e *N,N*-dimetilaminopiridina (21,62 g, 177,21 mmol) é adicionado clorofórmio anidro (200 ml), seguido por agitação em temperatura ambiente até a dissolução. A esta solução é adicionado tolueno anidro (55 ml), seguido por triacetato de 5-bromo-2-metilfenilchumbo (21,60 g, 38,99 mmols) em

uma porção e a mistura reacional é aquecida a 80°C durante 2 horas. A mistura é deixada resfriar para temperatura ambiente, em seguida diluída com diclorometano (300 ml) e ácido clorídrico aquoso (300 ml), e a mistura é turbilhada durante 5 minutos e filtrada para remover resíduos inorgânicos. A

- 5 massa filtrante é lavada com diclorometano, e todas as frações orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de magnésio anidro, filtradas e o filtrado é concentrado em vácuo para fornecer um sólido bruto que é recristalizado de diclorometano/hexanos. Este material é em seguida também purificado por cromatografia de coluna rápida (hexano/acetato de etila, relação de
- 10 5:1). Os resíduos de chumbo são removidos dissolvendo o sólido resultante (aproximadamente 6,50 g) em clorofórmio (100 ml) e agitando com sílica-gel funcionalizada por 3-mercaptopropila (6,50 g, 1,20 mmol/g de carga) durante a noite. A mistura é filtrada e o filtrado concentrado em vácuo para fornecer 4-(5-bromo-2-metil-fenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (6,50 g) como um
- 15 pó creme.

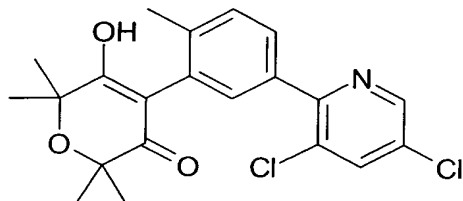
Etapa 3: Preparação de ácido 4-metil-3-(2,2,6,6-tetrametil-3,5-dioxotetra-hidropiran-4-il)fenilborônico



- 4-(5-Bromo-2-metil-fenil)-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona (5 g,
- 20 0,0147 mol) é dissolvido em tetra-hidrofurano anidro (150 ml), a mistura reacional é resfriada para 0°C e hidreto de sódio (708 mg, 0,0294 mol, 60% de dispersão em óleo) é adicionado. A mistura é agitada durante 30 minutos, em seguida resfriada para -78°C. n-Butil lítio (14,7 ml, 0,0294 mol, 2M de solução em ciclo-hexano) é adicionado, em gotas durante aproximadamente
- 25 10 minutos e a mistura reacional é agitada durante 15 minutos antes de trimetilborato (4,95 ml, 0,0442 mol) ser adicionado. A mistura reacional é agitada durante mais 45 minutos, deixada aquecer para temperatura ambiente e em seguida agitada por mais 1,5 hora antes saciando com 2M de ácido clorídrico aquoso. A mistura reacional é agitada durante 1 hora e em seguida

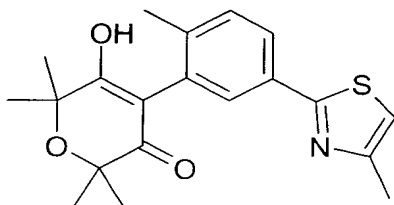
extraída com diclorometano. Após separação da fase orgânica, solventes são removidos sob pressão reduzida para fornecer uma goma amarela pálida. Trituração com iso-hexano fornece ácido 4-metil-3-(2,2,6,6-tetrametil-3,5-dioxo-tetra-hidropiran-4-il)fenilborônico (2,01 g) como um sólido branco.

- 5 Etapa 4: Preparação de 4-[5-(3,5-dicloropiridin-2-il)-2-metilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



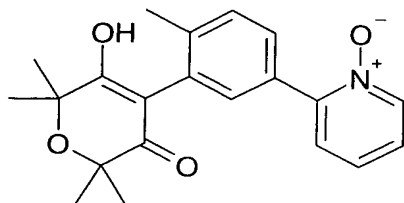
- A um frasco de micro-ondas é adicionado ácido 4-metil-3-(2,2,6,6-tetrametil-3,5-dioxo-tetra-hidropiran-4-il)fenilborônico (200 mg, 0,657 mmol), 2-bromo-3,5-dicloropiridina (149 mg, 0,657 mmol), acetato de paládio (3,7 mg, 0,0164 mmol), sal de trissódio de tris(3-sulfofenil)fosfina (22 mg, 0,0394 mmol) e fosfato de potássio (697 mg, 3,28 mols), seguido por uma mistura de solvente desgaseificada de água/acetonitrila (1,6 ml, relação de 2:1). A mistura é estimulada com nitrogênio em seguida agitada em temperatura ambiente durante 5 minutos antes de aquecimento a 160°C sob irradiação de micro-ondas durante 15 minutos. Após resfriar para temperatura ambiente, a reação é dividida entre 2M de ácido clorídrico aquoso e diclorometano, e a fase orgânica é separada. A fase aquosa é também extraída com diclorometano e todas as frações orgânicas são combinadas em seguida evaporadas. O resíduo é purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-[5-(3,5-dicloropiridin-2-il)-2-metilfenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (113 mg).

Exemplo 15: Preparação de 4-[2-metil-5-(4-metiltiazol-2-il)fenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



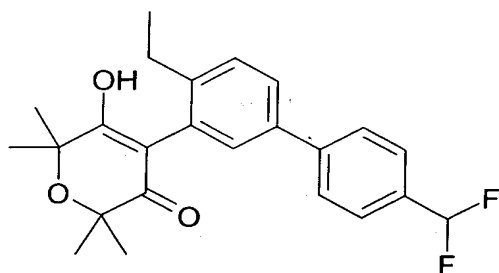
A uma mistura de 4-(5-bromo-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (200 mg, 0,589 mmol), 4-metiltiazol (70 mg, 0,707 mmol), carbonato de prata (814 mg, 2,94 mmols), trifenilfosfina (15 mg, 0,0589 mmol) e [1,1-bis(difenilfosfino)-ferroceno]paládio(II)cloreto (24 mg, 0,0294 mmol) é adicionada uma mistura de solvente desgaseificada de água/acetonitrila (1,5ml, relação de 1:1), seguida por subsequente purga com nitrogênio em seguida aquecimento a 65°C durante 65 horas com agitação. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é em seguida dividida entre 2M de ácido clorídrico aquoso e diclorometano, e a fase orgânica é separada. A camada aquosa é lavada com mais uma alíquota de diclorometano, e as camadas orgânicas combinadas são evaporadas sob pressão reduzida para fornecer um sólido marrom que é purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-[2-metil-5-(4-metiltiazol-2-il)fenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona como um sólido amarelo pálido (36 mg).

Exemplo 16: Preparação de 4-[2-metil-5-(1-oxipiridin-2-il)fenil]-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona



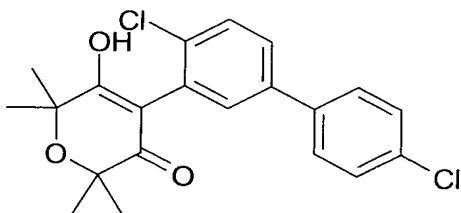
Uma mistura de 4-(5-bromo-2-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona (30 mg, 0,0888 mmol), piridina-N-óxido (33,7 mg, 0,355 mmol), acetato de paládio (1 mg, 0,0044 mmol), carbonato de potássio (24,5 mg, 0,1775 mmol) e tetrafluoroborato de tri-*terc*-butilfosfônio (3,86 mg, 0,0133 mmol) em tolueno (1ml) é aquecida a 110°C durante 18 horas com agitação. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é evaporada sob pressão reduzida e o resíduo purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-[2-metil-5-(1-óxi-piridin-2-il)fenil]-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (5,2 mg) como uma goma incolor.

Exemplo 17: Preparação de 4-(4'-Difluorometil-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-piran-3,5-diona

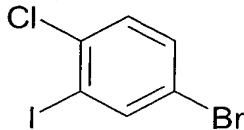


- A uma solução de 4-(4'-carbaldeído-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,110 g, 0,3mmol) em diclorometano anidro (4 ml) é adicionado trifluoreto de (dietilamino)enxofre (0,14 ml, 1,06 mmol) em gotas a 0°C. Após agitar durante 1 hora, a mistura é deixada aquecer para temperatura ambiente, e a solução é também agitada durante a noite. A solução é em seguida resfriada em um banho de gelo e carbonato de sódio aquoso saturado (4 ml) é adicionado com vigorosa agitação durante 30 minutos. A mistura reacional é diluída com acetato de etila (x 2) em seguida as duas camadas são separadas e a fase aquosa também extraída com acetato de etila. Os extratos orgânicos são combinados, lavados com salmoura, e secados sobre sulfato de magnésio anidro. A mistura é filtrada, o filtrado é evaporado em vácuo e o resíduo é purificado por cromatografia de fase reversa preparativa para fornecer 4-(4'-difluorometil-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,015 g) como um sólido branco.

Exemplo 18: Preparação de 4-(4,4'-diclorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



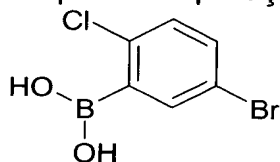
- 20 Etapa 1: Preparação de 4-bromo-1-cloro-2-iodobenzeno



Nitrito de *terc*-butila (3 ml, 25 mmols) é adicionado a uma suspensão de cloreto de cobre(II) (2,71 g, 20 mmols) em acetonitrila (60 ml) e a

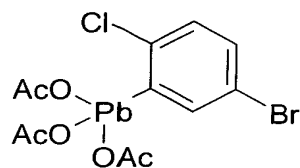
mistura é aquecida com agitação a 60°C. Uma solução de 4-bromo-2-iodoanilina (5 g, 17 mmols) em acetonitrila (15 ml) é adicionada em gotas, e assim que a adição é concluída a mistura é agitada a 60 °C durante 2,5 horas. A mistura é resfriada para temperatura ambiente, vertida em 20% de ácido clorídrico aquoso e extraída com éter dietílico. O extrato orgânico é secado sobre sulfato de magnésio anidro, filtrado e o filtrado evaporado em vácuo. O resíduo é também purificado por cromatografia de coluna sobre sílica-gel para fornecer 4-bromo-1-cloro-2-iodobenzeno (4,32 g) como um óleo.

10 Etapa 2: Preparação de ácido 5-bromo-2-clorofenilborônico



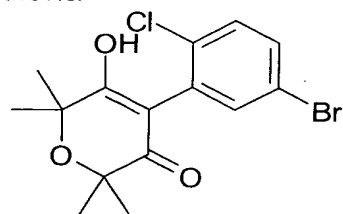
4-Bromo-1-cloro-2-iodobenzeno (10,35 g, 33 mmols) é dissolvido em tetra-hidrofurano anidro (60 ml) e a solução é resfriada para -75°C sob uma atmosfera de argônio. Cloreto de isopropilmagnésio (17,1ml, 34 mmols, 2M de solução em tetra-hidrofurano) é adicionado em gotas durante 30 minutos, mantendo a temperatura interna abaixo de -70°C por resfriamento externo. Assim que a adição é concluída, a mistura reacional é agitada a aproximadamente -70°C durante 30 minutos e em seguida deixada aquecer para temperatura ambiente e agitada durante 1 hora. A mistura reacional é em seguida resfriada para -78°C e borato de trimetila (7,3 ml, 65 mmols) é adicionado em gotas. A mistura é agitada a -78 °C durante 30 minutos e em seguida o banho de resfriamento é removido e a mistura agitada em temperatura ambiente durante 1,5 hora. 2M de Ácido clorídrico aquoso (30 ml) são adicionados, e o produto bruto é em seguida extraído com acetato de etila. A fase orgânica é lavada com água e salmoura, secada sobre sulfato de magnésio anidro, filtrada e o filtrado evaporado em vácuo. Trituração com hexano fornece ácido 5-bromo-2-clorofenilborônico (6,16 g) como como um sólido esbranquiçado.

Etapa 3: Preparação de triacetato de 5-bromo-2-clorofenilchumbo



A uma mistura de tetra-acetato de chumbo (1,46 g, 3,3 mmols) e diacetato mercúrico (42 mg, 0,13 mmol), cuidadosamente estimulada com nitrogênio, é adicionado clorofórmio anidro (2,5 ml) e a mistura reacional é agitada e aquecida para 40 °C. Ácido 5-bromo-2-clorofenilborônico (0,62 g, 2,6 mmols) é adicionado em uma porção, e a mistura reacional é agitada a 40 °C durante 4 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, carbonato de potássio (0,18 g) é adicionado, a mistura agitada vigorosamente durante 5 minutos e em seguida filtrada. O filtrado é concentrado em vácuo para fornecer triacetato de 5-bromo-2-clorofenilchumbo (1,23 g), usado sem outra purificação na próxima etapa.

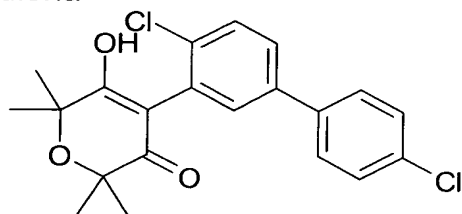
Etapa 4: Preparação de 4-(5-bromo-2-clorofenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



A uma mistura de 2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (2,78 g, 16,3 mmols) e *N,N*-dimetilaminopiridina (9,97 g, 81,6 mmol) é adicionado clorofórmio anidro (120ml). A esta solução é adicionado tolueno anidro (30 ml), seguido por triacetato de 5-bromo-2-clorofenilchumbo (10,32 g, 18 mmol) em uma porção e a mistura reacional é aquecida a 80°C durante a noite. A mistura é deixada resfriar para temperatura ambiente, em seguida diluída com diclorometano (120 ml) e 2M de ácido clorídrico aquoso (250 ml), seguida por filtração por meio de terra diatomácea para remover resíduos inorgânicos. A massa filtrante é lavada com diclorometano, e todas as frações orgânicas são combinadas, lavadas com 2M de ácido clorídrico, água e salmoura, secadas sobre sulfato de magnésio anidro em seguida concentradas em vácuo. Este material é finalmente purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel para fornecer 4-(5-bromo-2-clorofenil)-2,2,6,6-

tetrametilpiran-3,5-diona (0,44 g) de pureza suficiente para uso diretamente na próxima etapa.

Etapa 5: Preparação de 4-(4,4'-diclorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

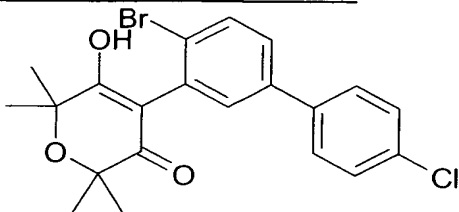


5

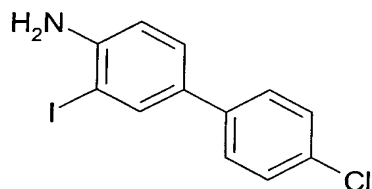
Uma mistura de 4-(5-bromo-2-clorofenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,22 g, 0,6 mmol), ácido 4-clorofenilborônico (0,14 g, 0,9 mmol), e fluoreto de cézio (0,28 g, 1,8 mmol) é agitada junto em 1,2-dimetóxietano (2,4 ml) sob uma atmosfera de nitrogênio em temperatura ambiente durante 45 minutos. [1,1'-bis(Difenil-fosfino)ferroceno]dicloropaládio(II) (80 mg, 0,098 mmol) é adicionado e a mistura reacional é aquecida a 80°C durante a noite. A mistura reacional é filtrada por meio de terra diatomácea, lavagem da massa filtrante com diclorometano (7 ml) e água (3 ml). A mistura é acidificada para pH1 pela adição de 2M de ácido clorídrico aquoso, e a fase orgânica é separada. A fase aquosa é extraída com diclorometano, e todos os extratos orgânicos são combinados, secados sobre sulfato de magnésio anidro, filtrados e o filtrado evaporado. O resíduo é dissolvido em *N,N*-dimetilformamida (aproximadamente 1ml) e purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-(4,4'-diclorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (80 mg).

20

Exemplo 19: Preparação de 4-(4-bromo-4'-clorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

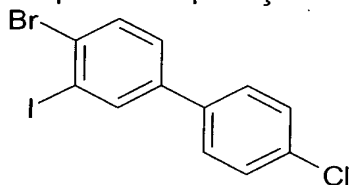


Etapa 1: Preparação de 4'-cloro-3-iodobifenil-4-ilamina



A uma solução de 4'-clorobifenil-4-ilamina (2,03 g, 0,01 mmol) em um sistema de solvente misturado de metanol (10 ml) e água destilada (40 ml) são adicionados clorato de potássio (0,830 g, 6,77 mmol) e iodeto de potássio (3,32 g, 0,02 mol). Após aquecer a mistura reacional para 80 °C, ácido clorídrico concentrado (0,60 ml) é adicionado, e a mistura é novamente aquecida durante a noite nesta temperatura. A solução é resfriada para temperatura ambiente e o produto bruto é extraído com éter dietílico (x 3), seguido por lavagem das frações orgânicas combinadas com 5% de solução de tiosulfato de sódio aquosa e água destilada. A fase orgânica é secada sobre sulfato de magnésio anidro, filtrada e o filtrado evaporado em vácuo para fornecer um sólido escuro, que é triturado com hexanos para fornecer 4'-cloro-3-iodobifenil-4-ilamina (2,94 g) como sólido marrom-claro.

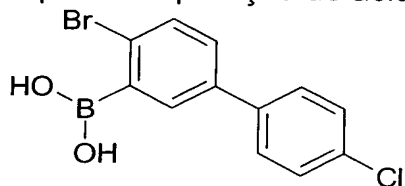
Etapa 2: Preparação de 4-bromo-4'-cloro-3-iodobifenila



4'-Cloro-3-iodobifenil-4-ilamina (13,5 g, 0,041 mol) é moído para um pó fino e suspenso em uma mistura de 48% de brometo de hidrogênio aquoso (54 ml) e água destilada (42 ml). Esta suspensão é em seguida aquecida para 45 °C durante 30 minutos, em seguida resfriada para 0-5 °C e uma solução de nitrito de sódio (3,54 g, 0,0125 mol) em água destilada (6 ml) é adicionada em gotas, mantendo temperatura interna abaixo de 5 °C em todas as partes. Esta mistura é em seguida adicionada em porções a uma segunda suspensão pré-formada de penta-hidrato de sulfato de cobre(II) (15 g, 0,06 mol) e pó de cobre (5,29 g, 0,084 mol) em 48 % de brometo de hidrogênio aquoso (80 ml) a 80 °C. Quando a adição é concluída a mistura reacional é agitada a 80 °C durante mais 90 minutos. Após resfriar para temperatura ambiente, acetato de etila é adicionado e a mistura reacional é

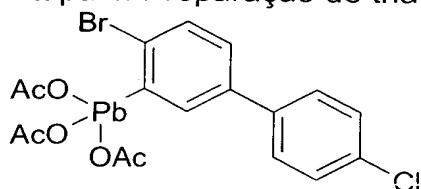
vertida em água destilada e as duas camadas separadas. A fase aquosa é também extraída com acetato de etila (x 2), e os extratos orgânicos combinados são lavados com água destilada até um pH neutro ser ativado, em seguida secados sobre sulfato de magnésio anidro. A mistura é filtrada, o filtrado é evaporado em vácuo, e o resíduo é também purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel (eluente de hexano) para fornecer 4-bromo-4'-cloro-3-iodobifenila (10,5 g) como um líquido laranja-pálido.

Etapa 3: Preparação de ácido 4-bromo-4'-clorobifenil-3-ilborônico



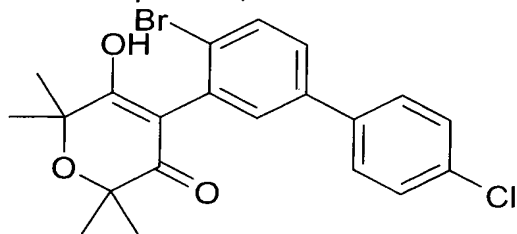
A uma solução de 4-bromo-4'-cloro-3-iodobifenila (8,00 g, 20,40 mmols) em um sistema de solvente misto de éter dietílico anidro (80 ml) e tetra-hidrofurano anidro (80 ml) a -75 °C é adicionado brometo de isopropil-magnésio (31,60 ml, 15% em tetra-hidrofurano) em gotas, mantendo a temperatura da mistura reacional abaixo de -70 °C. Quando a adição é concluída, a mistura é agitada a -75 °C durante mais 2 horas, em seguida deixada aquecer para -25 °C ponto no qual borato de trimetila (3,15 g, 30,60 mmols) é adicionado em gotas. Após a adição ser concluída, a reação é deixada aquecer para temperatura ambiente e agitada durante a noite, seguida por resfriamento em um banho de gelo e acidificação com 2M de ácido clorídrico aquoso. O produto bruto é extraído com acetato de etila (x 3), e as frações orgânicas são combinadas, lavadas com salmoura, em seguida secadas sobre sulfato de magnésio anidro. A mistura é filtrada e o filtrado é evaporado em vácuo para fornecer um sólido que é também triturado com hexanos para fornecer ácido 4-bromo-4'-clorobifenil-3-il-borônico (5,20 g) como um sólido branco.

Etapa 4: Preparação de triacetato de 4-bromo-4'-clorobifenil-3-ilchumbo



A uma mistura de tetra-acetato de chumbo (3,76 g, 8,49 mmols) e diacetato mercúrico (0,27 g, 0,85 mmol), cuidadosamente estimulada com nitrogênio, é adicionado clorofórmio anidro (25 ml). Esta mistura é aquecida para 40°C, e ácido 4-bromo-4'-clorobifenil-3-il-borônico (2,40 g, 7,72 mmols) é adicionado em uma porção, e a mistura é agitada e aquecida nesta temperatura durante 4 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura é diluída com clorofórmio (25 ml), resfriada em um banho de gelo, e carbonato de potássio anidro em pó (2,75 g) é adicionado rapidamente, seguido por rápida agitação durante 5 minutos. Os sólidos são removidos por filtração, e o filtrado é concentrado a aproximadamente um quarto de seu volume. Hexano é adicionado para induzir cristalização, e os solventes evaporados em vácuo. Trituração com hexano fornece triacetato de 4-bromo-4'-clorobifenil-3-ilchumbo (3,25 g), usado sem outra purificação na próxima etapa.

Etapa 5: Preparação de 4-(4-bromo-4'-clorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona

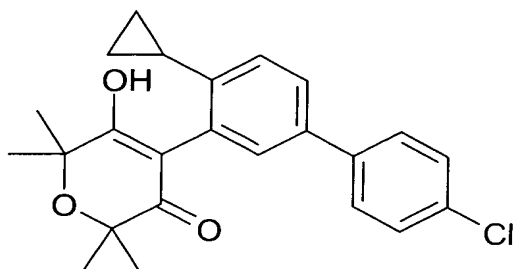


A uma mistura de 2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,75 g, 4,9 mmols) e *N,N*-dimetilaminopiridina (2,52 g, 20,6 mmols) é adicionado clorofórmio anidro (40 ml), seguido por agitação em temperatura ambiente até a dissolução. A esta solução é adicionado tolueno anidro (12 ml), seguido por triacetato de 4-bromo-4'-clorobifenil-3-ilchumbo (3,25 g, 5,1 mmols) em uma porção e a mistura reacional é aquecida a 80°C durante 2 horas. A mistura é resfriada para temperatura ambiente, diluída com clorofórmio (50 ml) e 1M de ácido clorídrico aquoso (50 ml), e a mistura é agitada durante 5 minutos. O precipitado é removido por filtração, as duas fases separadas, e a fase orgânica é lavada com salmoura, secada sobre sulfato de magnésio anidro, filtrada e o filtrado é evaporado em vácuo. O resíduo é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel, e frações contendo o composto

desejado são combinadas e evaporadas para fornecer um resíduo que é também purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-(4-bromo-4'-clorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,013 g).

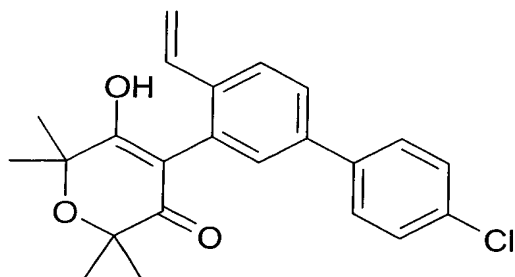
Exemplo 20: Preparação de 4-(4'-cloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-

5 tetrametil-piran-3,5-diona



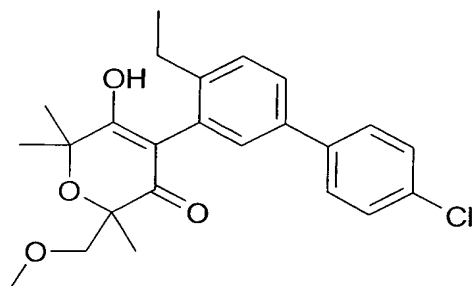
A uma solução agitada de 4-(4-bromo-4'-clorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,390 g, 0,90 mmol), ácido ciclopropilborônico (0,100 g, 1,16 mmol), fosfato de potássio (0,665 g, 3,14 mmols) e tricicloexilfosfina (0,025 g, 0,09 mmol) em um sistema de solvente misturado de tolueno (4 ml) e água destilada (0,2 ml) é adicionado acetato de paládio (0,010 g, 0,044 mmol). Esta mistura é em seguida aquecida a 100 °C durante a noite. Após resfriar para temperatura ambiente, a solução é diluída com acetato de etila e água destilada, em seguida filtrada por meio de terra diatomácea (lavagem adicional com acetato de etila/água destilada). A fase aquosa é acidificada com 2M de ácido clorídrico aquoso para pH3, em seguida a fase orgânica é separada e a fase aquosa extraída novamente com acetato de etila (x 2). Todas as frações orgânicas são combinadas, lavadas com salmoura, em seguida secadas sobre sulfato de magnésio anidro e filtradas. Após concentração em vácuo o óleo bruto é purificado por HPLC de fase reversa preparativa em seguida triturado com hexanos para fornecer 4-(4'-cloro-4-ciclopropilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,011 g) como um sólido branco.

25 Exemplo 21: Preparação de 4-(4'-cloro-4-vinilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona



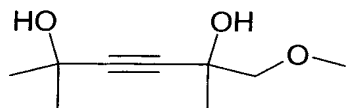
Uma solução de 4-(4-bromo-4'-clorobifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,314 g, 0,72 mmol), complexo de piridina de anidrido vinilborônico (0,175 g, 0,73 mmol), monoidrato de hidróxido de lítio (0,177 g, 4,22 mmols), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (0,015 g, 0,036 mmol) e acetato de paládio (0,010 g, 0,044 mmol) é agitada em um sistema de sol-
 5 vente misturado de 1,2-dimetóxietano (5 ml) e água destilada (1 ml) a 80 °C durante 3 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura é filtra-
 da por meio de terra diatomácea, seguida por lavagem com acetato de etila
 10 e água destilada. A fase aquosa é acidificada com 2M de ácido clorídrico aquoso para pH3, em seguida a fase orgânica é separada e a fase aquosa extraída novamente com acetato de etila. Todas as frações orgânicas são combinadas, em seguida secadas sobre sulfato de magnésio anidro e filtra-
 das. Após concentração em vácuo, o óleo bruto é purificado por HPLC de
 15 fase reversa preparativa em seguida triturado com hexanos para fornecer 4-(4'-cloro-4-vinilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,038 g) como um sólido branco.

Exemplo 22: Preparação de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2-metóximetil-2,6,6-trimetilpiran-3,5-diona

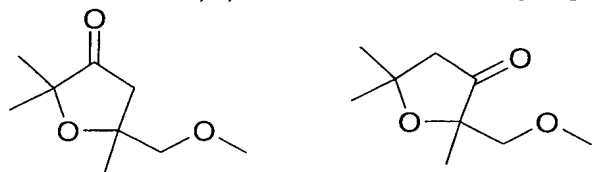


20

Etapas 1: Preparação de 1-metóxi-2,5-dimetilhex-3-ene-2,5-diol



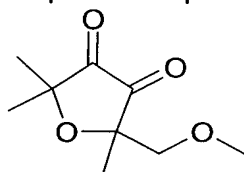
- A uma solução de éter dietílico anidro a 0-5°C é adicionado brometo de magnésio de etila (37,33 ml, 112 mmols, 3M de solução em éter dietílico), em seguida 2-metil-3-buten-2-ol (4,70 g, 55,87 mmols) em gotas. A
- 5 mistura é deixada aquecer para temperatura ambiente, seguida por agitação nesta temperatura durante 30 minutos, em seguida a 40 °C até a evolução de gás cessar (aproximadamente 1 hora). A mistura viscosa é em seguida resfriada para temperatura ambiente e metóxiacetona (3,78 g, 42,90 mmols) é adicionado em gotas, seguido por aquecimento para 40 °C durante 1 hora.
- 10 Após resfriar para temperatura ambiente, a suspensão é vertida em uma mistura de gelo e cloreto de amônio aquoso saturado, e o produto é extraído com éter dietílico (2 x 50 ml) em seguida diclorometano (2 x 50 ml, 2 x 100 ml). Os extratos orgânicos são combinados, lavados com salmoura, secados sobre sulfato de magnésio anidro em seguida concentrados em vácuo para
- 15 fornecer 1-metóxi-2,5-dimetilhex-3-ino-2,5-diol (6,98 g) como um óleo claro .
- Etapa 2: Preparação de 5-metóximetil-2,2,5-trimetildi-hidrofuran-3-ona e 2-metóximetil-2,5,5-trimetildi-hidrofuran-3-ona



- Ao óxido de mercúrio (0,05 g, 0,231 mmol) é adicionada uma so-
- 20 lução de ácido tricloroacético (0,02 g, 0,122 mmol) em metanol (0,053 ml), em seguida trifluoreto de boro - dietílicoato de éter (0,053 ml, 0,37 mmol). A mistura é brevemente agitada em seguida aquecida até uma pasta creme ser produzida (aproximadamente 5 minutos), seguida por diluição com mais metanol (1ml). A esta suspensão é em seguida adicionada uma solução de
- 25 1-metóxi-2,5-dimetilhex-3-ino-2,5-diol (1,22 g, 7,09 mmols) em metanol (1 ml) em gotas, e a mistura resultante é aquecida a 50 °C durante 3 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é filtrada por meio de terra diatomácea (lavagem com mais metanol) em seguida concen-

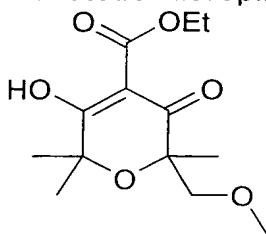
- trada a 40°C/150mbar para fornecer um óleo bruto. Este material é também diluído com éter dietílico, agitado sobre bicarbonato de sódio sólido, em seguida filtrado e concentrado a 40°C/150mbar para fornecer uma mistura de 5-metóximetil-2,2,5-trimetildi-hidrofuran-3-ona e 2-metóximetil-2,5,5-trimetildi-hidrofuran-3-ona (0,73g) como um óleo marrom, usado sem outra purificação na próxima etapa.

Etapa 3: Preparação de 2-metóximetil-2,5,5-trimetilfuran-3,4-diona



- Uma solução agitada de dióxido de selênio (2,10 g, 18,91 mmols) em dioxano úmido (17 ml, contendo 0,5% de água destilada por volume) é aquecida para 100 °C, ponto no qual uma segunda solução (misturada) de 5-metóximetil-2,2,5-trimetildi-hidrofuran-3-ona e 2-metóximetil-2,5,5-trimetildi-hidrofuran-3-ona (2,55 g, 14,82 mmols) em dioxano úmido (5 ml, contendo 0,5% água destilada por volume) é adicionada em gotas durante 40 minutos, em seguida novamente aquecida nesta temperatura durante 3 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura é filtrada por meio de terra diatomácea (lavagem com éter dietílico) em seguida os solventes são removidos a 40 °C/50mbar para fornecer um óleo vermelho-marrom viscoso. Este material é purificado por destilação bulbo a bulbo para fornecer 2-metóximetil-2,5,5-trimetilfuran-3,4-diona (2,15g) como um óleo vermelho brilhante.

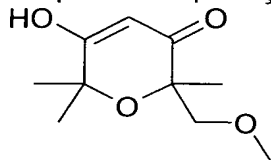
Etapa 4: Preparação de éster etílico de ácido 2-metóximetil-2,6,6-trimetil-3,5-dioxotetra-hidropiran-4-carboxílico



- A uma solução de cloreto de zinco (11,80 ml, 11,80 mmols, 1M de solução em éter dietílico) a 8°C é cuidadosamente adicionada uma se-

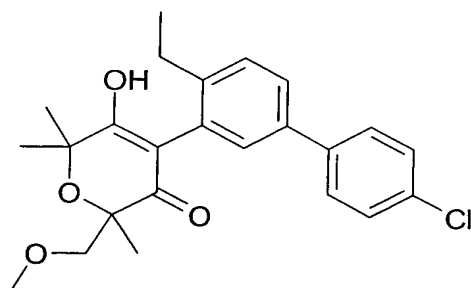
gunda solução de 2-metóximetil-2,5,5-trimetilfuran-3,4-diona (2,15 g, 11,56 mmols) em éter metil terc-butilico (8 ml). Esta mistura é deixada aquecer para 15°C estágio no qual uma solução de diazoacetato de etila (1,35 g, 11,84 mmols) em éter metil terc-butilico (6 ml) é adicionada em gotas durante 1 hora, mantendo uma temperatura interna abaixo de 21 °C com mais agitação em temperatura ambiente durante a noite. A mistura é diluída com éter metil terc-butilico (15ml), lavada com 1M de ácido clorídrico (3 x 20 ml) e extraída com 1M de hidróxido de sódio (2 x 100 ml). A esta fase aquosa é adicionado cloreto de sódio sólido, seguido por acidificação com ácido clorídrico concentrado, em seguida a mistura é extraída com diclorometano. O extrato orgânico é secado sobre sulfato de magnésio anidro, filtrado e o filtrado é concentrado em vácuo para fornecer éster etílico de ácido 2-metóximetil-2,6,6-trimetil-3,5-dioxo-tetra-hidropiran-4-carboxílico (2,11 g) como um óleo rosa.

15 Etapa 5: Preparação de 2-metóximetil-2,6,6-trimetilpiran-3,5-diona



A uma solução de éster etílico de ácido 2-metóximetil-2,6,6-trimetil-3,5-dioxotetra-hidropiran-4-carboxílico (2,11 g, 7,72 mmols) em dióxano (2,5 ml) são adicionados 20 % de ácido sulfúrico aquoso (2,5 ml) e a mistura é aquecida a 110 °C durante 2,5 horas. A mistura é resfriada para temperatura ambiente, diluída com salmoura saturada e extraída com diclorometano. O material bruto é extraído em hidróxido de sódio aquoso, a fase aquosa lavada com diclorometano, em seguida acidificada com ácido clorídrico concentrado e extraída em diclorometano (2 x 15 ml). A fase orgânica é concentrada em vácuo para fornecer um óleo bruto que é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel (isohexano/éter dietílico, relação de 7,5:1,5) para fornecer 2-metóximetil-2,6,6-trimetilpiran-3,5-diona (0,250 g) como um sólido rosa.

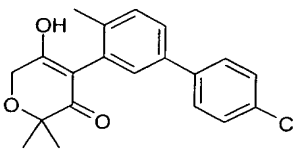
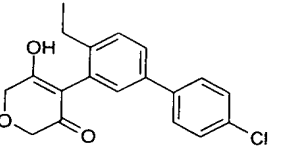
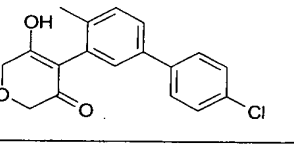
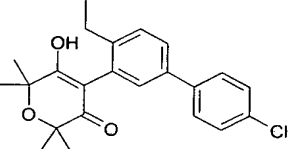
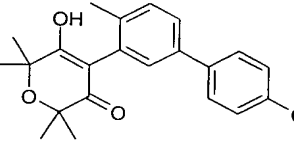
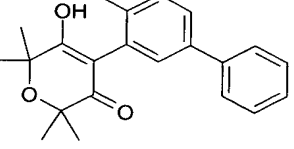
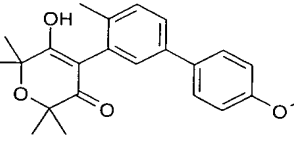
Etapa 6: Preparação de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2-metóximetil-2,6,6-trimetil-piran-3,5-diona

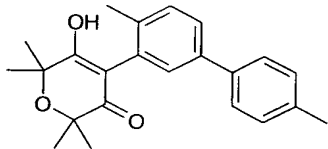
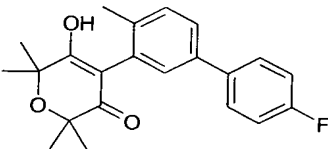
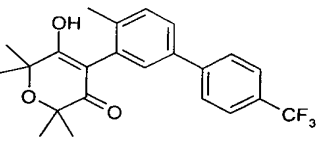
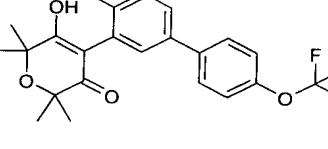
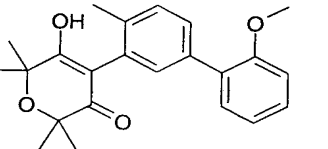
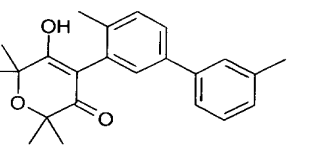
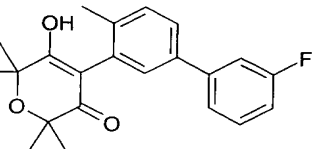


A uma mistura de 2-metóximetil-2,6,6-trimetilpiran-3,5-diona (0,141 g, 0,705 mmol) e *N,N*-dimetilaminopiridina (0,43g, 3,52 mmols) em um sistema de solvente misturado de clorofórmio anidro (7,5ml) e tolueno anidro (1,75ml), é adicionado triacetato de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo (0,465g, 0,775 mmol) em uma porção e a mistura aquecida a 80°C durante 2 horas. A mistura é deixada resfriar para temperatura ambiente, diluída com diclorometano e ácido clorídrico aquoso diluído, e agitada durante 5 minutos em seguida filtrada por meio de terra diatomácea para remover resíduos inorgânicos (lavagem adicional com solventes). As frações orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de magnésio anidro, filtradas e o filtrado é concentrado em vácuo. O resíduo é purificado por cromatografia de coluna sobre sílica-gel (hexano/acetato de etila, relação de 4:1). Frações contendo o produto desejado são combinadas e evaporadas em vácuo. Trituração com hexanos fornece 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2-metóximetil-2,6,6-trimetilpiran-3,5-diona (0,070g) como um sólido branco.

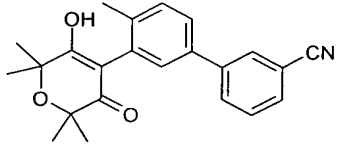
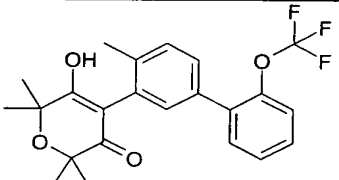
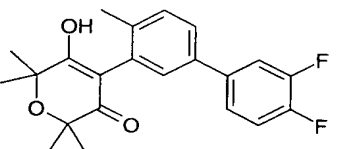
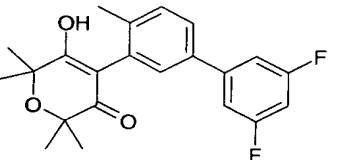
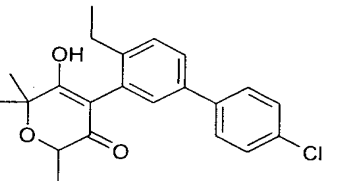
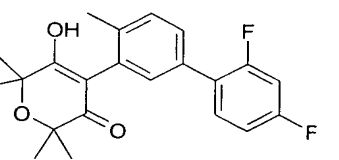
Mais compostos na Tabela A foram preparados por procedimentos análogos, de materiais de partida apropriados. Deve ser notado que certos compostos da invenção existem como uma mistura de atropisômeros, ou outros isômeros notados acima, sob as condições usadas para obter os dados de ^1H RMN. Onde isto ocorreu, os dados de caracterização são reportados para isômeros individuais, isômero A e isômero B, que juntos representam a mistura de atropisômeros, ou outros isômeros, presentes em temperatura ambiente no solvente especificado.

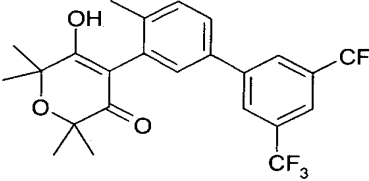
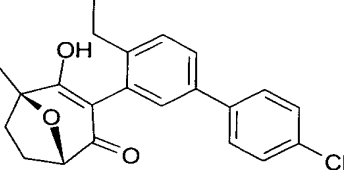
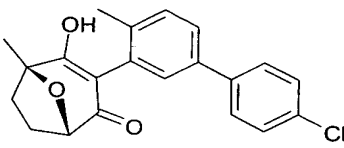
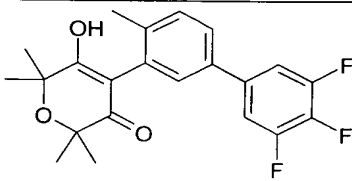
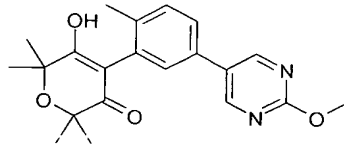
Tabela A

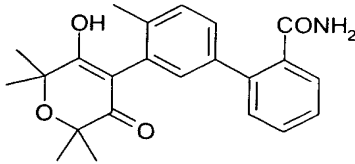
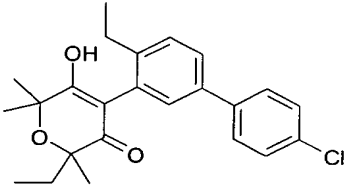
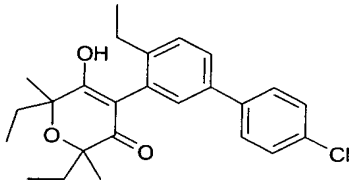
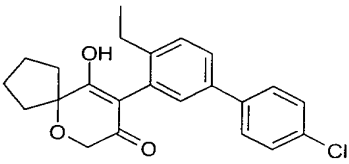
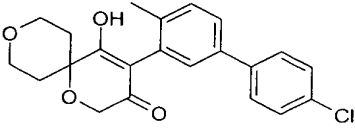
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-1		δ 7,50-7,44 (m, 3H, isômeros A e B), 7,40-7,32 (m, 3H, isômeros A e B), 7,25 (m, 1H, isômeros A e B), 5,86 (br. s, 0,58H, isômero A), 5,78 (br. s, 0,42H, isômero B), 4,56 (br. s, 1,16H, isômero A), 4,33 (br. s, 0,84, isômero B) 2,14 (s, 3H, isômeros A e B), 1,57 (br. s, 3H, isômeros A e B), 1,45 (br. s, 3H, isômeros A e B).
A-2		δ 7,50 (dd, 1H), 7,45 (m, 2H), 7,37 (d, 1H), 7,37 (m, 2H), 7,21 (d, 1H), 4,33 (br. q, 4H), 2,48 (q, 2H), 1,12 (t, 3H).
A-3		δ 7,52 (dd, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,40 (m, 2H), 7,39 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 4,39 (m, 4H), 2,20 (s, 3H).
A-4		δ 7,55 (dd, 1H), 7,52-7,50 (m, 2H), 7,42 (d, 1H), 7,40-7,38 (m, 2H), 7,24 (d, 1H), 5,61 (br. s, 1H), 2,53-2,42 (m, 2H), 1,62 (br. s, 6H), 1,51 (app. d, 6H), 1,15 (t, 3H).
A-5		δ 7,51-7,49 (m, 3H), 7,40-7,38 (m, 3H), 7,27 (d, 1H), 5,63 (s, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,62 (br. S, 6H), 1,51 (app. d, 6H).
A-6		δ 7,58 (m, 2H), 7,55 (dd, 1H), 7,42 (m, 2H), 7,41 (d, 1H), 7,34 (t, 1H), 7,31 (d, 1H), 5,70 (br. s, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,60 (d, 6H), 1,51 (d, 6H).
A-7		δ 7,50 (dd, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,36 (d, 1H), 7,27 (d, 1H), 6,97 (m, 2H), 5,71 (br. s, 1H), 3,83 (s, 3H), 2,17 (s, 3H), 1,58 (d, 6H), 1,50 (d, 6H).

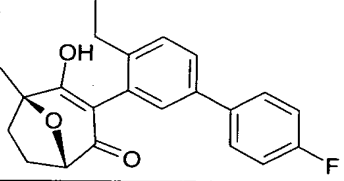
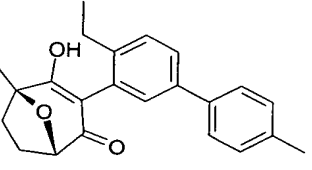
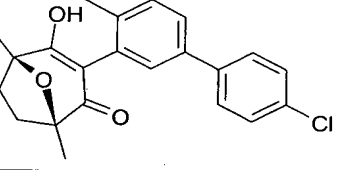
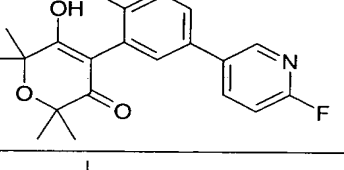
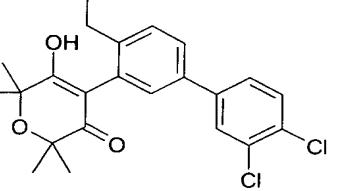
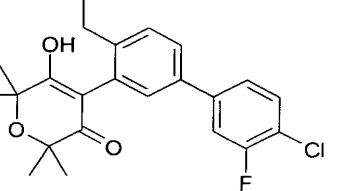
Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-8		δ 7,59 (dd, 1H), 7,51 (m, 2H), 7,40 (d, 1H), 7,32 (d, 1H), 7,30 (m, 2H), 5,81 (br. s, 1H), 2,45 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 1,68 (d, 6H), 1,57 (d, 6H).
A-9		δ 7,50 (dd, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,39 (d, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,10 (m, 2H), 6,05 (br. s, 1H), 2,17 (s, 3H), 1,60 (br. s, 6H), 1,51 (br. d, 6H).
A-10		δ 7,69 (s, 4H), 7,55 (dd, 1H), 7,41 (d, 1H), 7,31 (d, 1H), 5,60 (s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,62 (s, 6H), 1,50 (d, 6H).
A-11		δ 7,59 (m, 2H), 7,51 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,27 (m, 2H), 7,27 (d, 1H), 5,60 (s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,62 (s, 6H), 1,50 (d, 6H).
A-12		δ 7,49 (dd, 1H), 7,30-7,37 (m, 3H), 7,22 (d, 1H), 7,01 (t, 1H), 6,99 (d, 1H), 6,00 (br. s, 1H), 3,80 (s, 3H), 2,19 (s, 3H), 1,60 (s, 6H), 1,49 (s, 6H).
A-13		δ 7,52 (dd, 1H), 7,37 (m, 3H), 7,32 (d, 1H), 7,29 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 5,90 (br. s, 1H), 2,41 (s, 3H), 2,19 (s, 3H), 1,61 (br. s, 6H), 1,50 (br. s, 6H).
A-14		δ 7,41-7,32 (m, 3H), 7,30-7,23 (m, 2H), 7,29 (d, 1H), 7,03 (m, 1H), 5,76 (br. s, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,61 (br. s, 6H), 1,50 (br. s, 6H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-15		δ 7,80 (s, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 7,56 (t, 1H), 7,56 (dd, 1H), 7,41 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 5,69 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,61 (d, 6H), 1,51 (s, 6H).
A-16		δ 7,53 (m, 2H), 7,51 (dd, 1H), 7,37 (d, 1H), 7,34 (m, 2H), 7,27 (d, 1H), 7,12 (t, 1H), 7,05 (m, 4H), 5,77 (br. s, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,61 (br. s, 6H), 1,51 (br. d, 6H).
A-17		δ 7,73 (d, 1H), 7,57 (t, 1H), 7,47 (t, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,37 (d, 1H), 7,30 (dd, 1H), 7,09 (s, 1H), 5,87 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,60 (d, 6H), 1,51 (s, 3H), 1,49 (s, 3H).
A-18		δ 7,50 (dt, 1H), 7,44 (dt, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,31 (m, 1H), 7,26 (d, 1H), 7,20 (dt, 1H), 7,15 (m, 1H), 6,01 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,62 (s, 6H), 1,50 (d, 6H).
A-19		δ 7,95 (m, 2H), 7,72 (m, 2H), 7,54 (dd, 1H), 7,41 (d, 1H), 7,31 (d, 1H), 5,85 (br. s, 1H), 3,09 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 1,58 (br. s, 12H).
A-20		δ 7,69 (m, 4H), 7,54 (dd, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 5,60 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,61 (s, 6H), 1,50 (d, 6H).
A-21		δ 7,55 (dd, 1H), 7,51 (m, 2H), 7,45 (m, 2H), 7,39 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 5,69 (s, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,61 (s, 6H), 1,50 (d, 6H), 1,35 (s, 9H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-22		δ 7,84 (d, 1H), 7,80 (dd, 1H), 7,61 (dd, 1H), 7,53 (d, 1H), 7,51 (m, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 5,70 (s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,62 (d, 6H), 1,50 (s, 6H).
A-23		δ 7,44-7,30 (m, 6H), 7,20 (d, 1H), 6,01 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,60 (d, 6H), 1,50 (d, 6H).
A-24		δ 7,47 (dd, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,36 (dd, 1H), 7,29 (m, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,21 (m, 1H), 5,60 (s, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,61 (s, 6H), 1,50 (d, 6H).
A-25		δ 7,50 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,26 (d, 1H), 7,09 (m, 2H), 6,78 (m, 1H), 5,64 (s, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,62 (d, 6H), 1,50 (s, 6H).
A-26		δ 7,57-7,48 (m, 3H, isômeros A e B), 7,43-7,37 (m, 3H, isômeros A e B), 7,27 (ddd, 0,5H, isômero A ou B), 7,22 (ddd, 0,5H, isômero A ou B), 5,59 (app. d, 0,5H, isômero A ou B), 5,48 (app. d, 0,5H, isômero A ou B), 4,77 (m, 0,5H, isômero A ou B), 4,45 (m, 0,5H, isômero A ou B), 2,55-2,36 (m, 2H, isômeros A e B), 1,63-1,45 (m, 9H, isômeros A e B), 1,17-1,12 (m, 3H, isômeros A e B).
A-27		δ 7,49-7,38 (m, 3H), 7,21 (s, 1H), 6,98-6,88 (m, 2H), 5,70 (s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,61 (s, 6H), 1,50 (d, 6H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-28		δ 8,00 (s, 2H), 7,85 (s, 1H), 7,58 (dd, 1H), 7,47 (d, 1H), 7,31 (d, 1H), 5,56 (s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,63 (app. d, 6H), 1,55 (s, 3H), 1,50 (s, 3H).
A-29		δ 7,5-7,3 (m, 6H, isômeros A e B), 7,23 (d, 0,59H, isômero A), 7,06 (d, 0,41H, isômero B), 5,8 (app. br. d, 1H, isômeros A e B), 4,79 (app. d, 0,59H, isômero A), 4,60 (app. d, 0,41H, isômero B), 2,6-1,8 (m, 6H, isômeros A e B), 1,59 (s, 1,77H, isômero A), 1,51 (s, 1,23H, isômero B), 1,09 (t, 1,23H, isômero B), 1,04 (t, 1,77H, isômero A).
A-30		δ 7,46-7,27 (m, 6H, isômeros A e B), 7,25 (d, 0,55H, isômero A), 7,1 (d, 0,45H, isômero B), 5,8 (app. br. d, 0,45H, isômero B), 5,64 (app. br. s, 0,55H, isômero A), 4,79 (app. d, 0,55H, isômero A), 4,6 (app. dd, 0,45H, isômero B), 2,5-2,3 (m, 1H, isômeros A e B), 2,13 (s, 1,35H, isômero B), 2,02 (s, 1,65H, isômero A), 2,1-1,8 (m, 3H, isômeros A e B), 1,61 (s, 1,35H, isômero B), 1,52 (s, 1,65H, isômero A).
A-31		δ 7,47 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,21 (d, 1H), 7,19 (dd, 2H), 5,55 (s, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,62 (d, 6H), 1,50 (s, 6H).
A-32		δ 8,60 (s, 2H), 7,28 (br. s, 1H), 7,28 (br. s, 1H), 7,24 (br. s, 1H), 4,04 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 1,63 (d, 6H), 1,50 (s, 6H).

Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-33		δ 7,65 (d, 1H), 7,52 (dt, 1H), 7,45-7,38 (m, 2H), 7,36-7,30 (m, 2H), 7,17 (d, 1H), 5,88-5,82 (m, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,55 (br. s, 12H).
A-34		δ 7,57-7,38 (m, 5H, isômeros A e B), 7,23-7,19 (m, 2H, isômeros A e B), 5,60-5,48 (m, 1H, isômeros A e B), 2,57-2,39 (m, 2H, isômeros A e B), 2,05-1,91 (m, 1H, isômero A ou B), 1,80-1,68 (m, 1H, isômero A ou B), 1,65-1,46 (m, 9H, isômeros A e B), 1,18-1,13 (m, 3H, isômeros A e B), 1,01-0,93 (m, 3H, isômeros A e B).
A-35		δ 7,57-7,38 (m, 5H), 7,23-7,18 (m, 2H), 5,57-5,46 (m, 1H), 2,57-2,42 (m, 2H), 2,07-1,61 (m, 4H), 1,64-1,41 (m, 6H), 1,19-1,13 (m, 3H), 1,04-0,94 (m, 6H).
A-36		δ 7,57 (dd, 1H), 7,50 (d, 2H), 7,43 (d, 1H), 7,39 (d, 2H), 7,27 (m, 1H), 5,66 (br. s, 1H), 4,53-4,31 (m, 2H), 2,49 (m, 2H), 2,19-1,74 (m, 8H), 1,15 (t, 3H).
A-37		δ 7,53-7,45 (m, 3H, isômeros A e B), 7,40-7,34 (m, 3H, isômeros A e B), 7,26 (m, 1H, isômeros A e B), 6,04 (br. s, 0,61H, isômero A), 5,94 (br. s, 0,39H, isômero B), 4,54 (s, 1,22H, isômero A), 4,32 (s, 0,78H, isômero B), 3,90-3,81 (m, 2H, isômeros A e B), 3,80-3,71 (m, 2H, isômeros A e B), 2,30-2,03 (m, 2H, isômeros A e B), 2,16 (s, 1,17H, isômero B), 2,14 (s, 1,83H, isômero A), 1,95-1,72

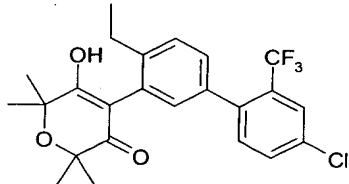
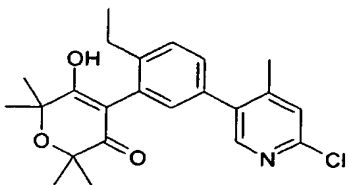
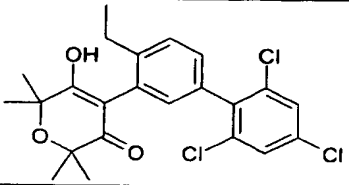
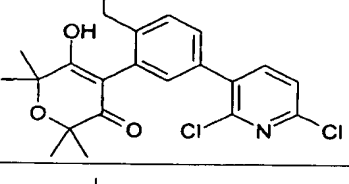
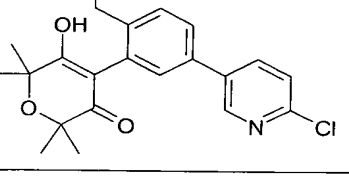
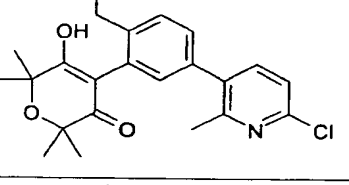
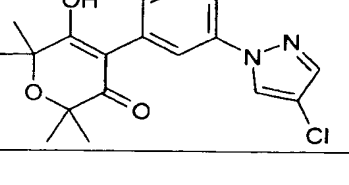
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
		(m, 2H, isômeros A e B).
A-38		p.f. 165-167 °C; LC-MS (ES+) 353 ($\text{M}+\text{H}$) ⁺
A-39		δ 7,14-7,56 (m, 7H, isômeros A e B), 6,1 (br. s, 1H, isômeros A e B), 4,7 (d, 1H, isômero A), 4,6 (d, 1H, isômero II), 2,1-2,6 (m, 6H, isômeros A e B), 2,0(s, 3H, isômeros A e B), 1,66 (s, 3H, isômeros A e B), 1,16 (t, 3H, isômero A) 1,11 (s, 3H, isômero B).
A-40		δ 7,16-7,48 (m, 7H), 5,65(br. s, 1H), 2,0-2,2(m, 7H), 1,64 (s, 3H), 1,55 (s, 3H).
A-41		δ 8,10 (d, 1H), 7,94 (dt, 1H), 7,24-7,32 (m, 3H), 6,94 (dd, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,65 (app. d, 6H), 1,51 (app. d, 6H).
A-42		δ 7,66 (dd, 1H), 7,55 (d, 1H), 7,48 (d, 1H), 7,43 (d, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,24 (d, 1H), 5,52 (br. s, 1H), 2,49 (m, 2H), 1,63 (app d, 6H), 1,52 (s, 6H), 1,15, (t, 3H).
A-43		δ 7,56 (dd, 1H), 7,44 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,24 (d, 1H), 5,52 (br. s, 1H), 2,48 (m, 2H), 1,62 (s, 6H), 1,51 (s, 6H), 1,15 (t, 3H).

Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-44		δ. 7,55 (dd, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,32 (d, 1H), 7,23 (d, 1H), 5,58 (br. s, 1H), 2,48 (m, 2H), 2,44 (s, 3H), 1,63 (s, 6H), 1,52 (s, 6H), 1,16 (t, 3H).
A-45		δ. 7,48 (d, 1H), 7,43 (m, 2H), 7,30 (m, 2H), 7,13 (d, 1H), 5,71 (br. s, 1H), 2,55-2,44 (m, 2H), 1,62 (s, 6H), 1,49 (app. d, 6H), 1,17 (t, 3H).
A-46		δ. 7,12 (br. s, 4H), 6,91 (br. m, 3H), 6,52 (br. S, 1H), 2,04 (s, 3H), 1,49 (br. d, 12H).
A-47		δ. 7,49 (dd, 1H), 7,43 (d, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,23 (d, 1H), 5,65 (br. s, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,63 (s, 6H), 1,51 (s, 6H).
A-48		δ. 7,67 (dd, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,40 (m, 2H), 7,24 (d, 1H), 5,54 (br. s, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,63 (app. d, 6H), 1,52 (app. d, 6H).
A-49		δ. 7,48 (dd, 1H), 7,43 (m, 2H), 7,30 (m, 2H), 7,15 (d, 1H), 5,78 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,60 (app. d, 6H), 1,50 (app. d, 6H).
A-50		δ. 7,87 (d, 1H), 7,73 (dd, 1H), 7,57 (d, 1H), 7,50 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,24 (d, 1H), 5,52 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,63 (app. d, 6H), 1,51 (s, 6H).
A-51		δ. 7,36 (dd, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,22 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 7,17 (d, 1H), 7,03 (d, 1H), 5,64 (br. s, 1H), 2,27 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 1,62 (app. d, 6H), 1,50 app. d, 6H).

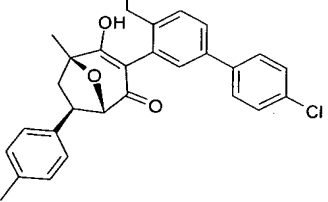
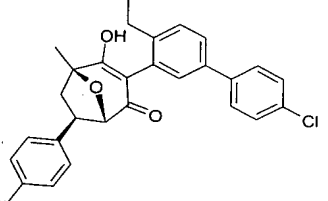
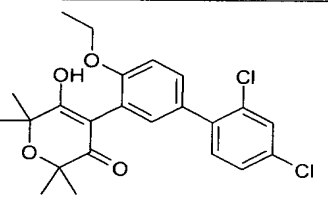
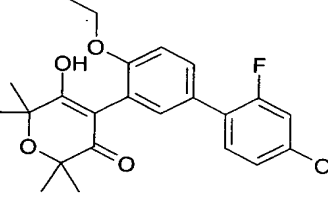
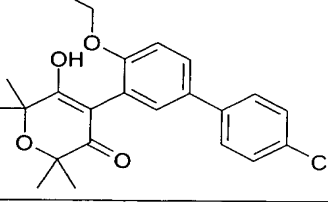
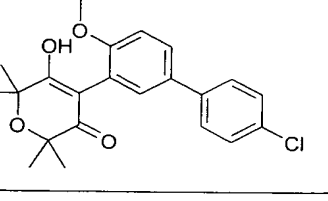
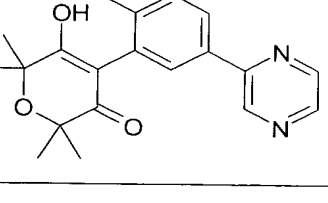
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-52		δ 7,86, (d, 1H), 7,67 (dd, 1H), 7,54 (d, 1H), 7,51 (dd, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,27 (d, 1H), 5,64 (br. s, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,63 (s, 6H), 1,52 (s, 6H).
A-53		δ 7,54-7,30 (m, 6H), 5,90 (br. s, 1H), 2,52 (s, 3H), 2,24 (s, 3H), 1,68 (s, 6H), 1,57 (s, 6H).
A-54		δ 8,52 (s, 1H), 7,84 (dd, 1H), 7,47 (d, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,24 (s, 1H), 5,90 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,63 (s, 6H), 1,51 (s, 1H).
A-55		δ 7,72 (d, 1H), 7,53 (d, 1H), 7,37 (d, 1H), 7,33 (d, 1H), 7,26 (d, 1H), 7,04 (d, 1H), 5,71 (br. s, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,61 (app. d, 6H), 1,50 (app. d, 6H).
A-56		δ 7,52 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,28 (d, 1H), 7,22 (d, 1H), 7,05 (s, 1H), 5,53 (br. s, 1H), 2,52 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 1,63 (app. d, 6H), 1,51 (app. d, 6H).
A-57		δ 7,52 (s, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,03, (s, 1H), 6,97 (d, 1H), 5,53 (br. s, 1H), 2,30 (s, 3H), 2,25 (s, 3H), 1,65 (d, 6H), 1,51 (d, 6H).
A-58		δ 7,67 (dd, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,37 (d, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,18 (d, 1H), 5,75 (br. s, 1H), 2,22 (s, 3H), 1,62 (app. d, 6H), 1,50 (app. d, 6H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-59		δ 7,47 (dd, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,22 (dd, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,17 (d, 1H), 5,75 (br. s, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,62 (s, 6H), 1,51 (d, 6H).
A-60		δ 7,42 (app. dd, 2H), 7,26 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 6,99 (d, 1H), 5,74 (br. s, 1H), 2,23 (s, 3H), 1,59 (app. d, 6H), 1,51 (app. d, 6H).
A-61		δ 7,5-7,28 (m, 8H), 6,4 (dd, 1H), 6,2 (dd, 1H), 5,44 (s, 1H), 5,39 (dd, 1H), 2,5 (m, 2H), 1,73 (s, 3H), 1,17 (t, 3H).
A-62		δ 7,46-7,3 (m, 7H), 6,43 (dd, 1H), 6,25 (d, 1H), 5,45 (s, 1H), 5,39 (d, 1H), 2,47 (m, 2H), 1,73 (s, 3H), 1,14 (t, 3H).
A-63		δ 7,46-7,3 (m, 7H), 6,4 (dd, 1H), 6,2 (d, 1H), 5,43 (s, 1H), 5,4 (m, 1H), 2,45 (m, 2H), 2,1 (q, 2H), 1,15 (t, 3H), 1,05 (t, 3H).
A-64		δ 7,40 (d, 1H), 7,30 (dd, 1H), 7,26 (m, 1H), 7,20 (dd, 1H), 7,16 (d, 1H), 6,99 (d, 1H), 5,69 (br. s, 1H), 2,55-2,43 (m, 2H), 2,27 (s, 3H), 1,60 (app. d, 6H), 1,49 (app. d, 6H), 1,17 (t, 3H).
A-65		δ 7,49 (dd, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,02 (dd, 1H), 6,95 (s, 1H), 3,82 (s, 3H), 2,45 (br., 2H), 1,56 (br., 12H), 1,15 (t, 3H).

Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-66		δ 7,52 (dd, 1H), 7,44-7,36 (m, 2H), 7,21-7,16 (m, 3H), 5,77 (br. s, 1H), 2,54-2,43 (m, 2H), 1,61 (s, 6H), 1,49 (app. d, 6H), 1,15 (t, 3H).
A-67		δ 7,86 (d, 1H), 7,67 (dd, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,46 (d, 1H), 7,25 (m, 1H), 5,60 (br. s, 1H), 2,55-2,43 (m, 2H), 1,62 (s, 6H), 1,51 (s, 6H), 1,16 (t, 3H).
A-68		δ 8,02 (s, 1H), 7,62 (dd, 1H), 7,57 (dd, 1H), 7,48 (d, 1H), 7,43 (d, 1H), 7,27 (s, 1H), 6,61 (br. s, 2H), 2,48 (m, 2H), 1,56 (br., 12H), 1,15 (t, 3H).
A-69		δ 7,84 (s, 1H), 7,73 (dd, 1H), 7,54 (m, 2H), 7,46 (d, 1H), 7,23 (s, 1H), 5,68 (br. s, 1H), 2,49 (m, 2H), 1,62 (s, 6H), 1,52 (s, 6H), 1,16 (t, 3H).
A-70		δ 7,46 (dd, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,18 (d, 1H), 7,01 (dd, 1H), 6,94 (d, 1H), 3,80 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 1,62 (s, 6H), 1,51 (app. d, 6H).
A-71		δ 7,48 (app. d, 1H), 7,44-7,40 (m, 2H, isômeros A e B), 7,29 (m, 2H, isômeros A e B), 7,15-7,10 (m, 1H, isômeros A e B), 5,80 (app. d, 0,5H, isômero A ou B), 5,66 (app. d, 0,5H, isômero A ou B), 5,76 (m, 0,5H, isômero A ou B), 4,44 (m, 0,5H, isômero A ou B), 2,58-2,36 (m, 2H, isômeros A e B), 1,62-1,44 (m, 9H, isômeros A e B), 1,19-

Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
		1,14 (m, 3H, isômeros A e B).
A-72		δ (7,76 (s, 1H), 7,57 (dd, 1H), 7,44 (d, 1H), 7,35 (m, 2H), 7,05 (s, 1H), 5,82 (br. s, 1H), 2,54 (m, 2H), 1,66 (br., 12H), 1,22 (t, 3H).
A-73		δ (7,82 (s, 1H), 7,58 (br., 1H), 7,33 (d, 1H), 7,24 (s, 1H), 7,17 (dd, 1H), 7,04 (s, 1H), 2,59 (m, 2H), 2,34 (s, 3H), 1,63 (br., 6H), 1,53 (br., 6H), 1,21 (t, 3H).
A-74		δ (7,52-7,45 (m, 3H), 7,30 (dd, 1H), 7,02 (s, 1H), 5,86 (br. s, 1H), 2,57 (m, 2H), 1,62 (d, 6H), 1,53 (d, 6H), 1,23 (t, 3H).
A-75		δ 7,68 (d, 1H), 7,43 (s, 2H), 7,33 (d, 1H), 7,14 (s, 1H), 5,81 (br. s, 1H), 2,51 (m, 2H), 1,58 (br., 6H), 1,48 (br., 6H), 1,17 (t, 3H).
A-76		δ (8,52 (s, 1H), 7,84 (dd, 1H), 7,46 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,23 (s, 1H), 2,48 (t, 2H), 1,58 (br., 6H), 1,47 (br., 6H), 1,14 (t, 3H).
A-77		δ (7,51 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,32 (dd, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,01 (s, 1H), 5,61 (br. s, 1H), 2,52 (s, 3H), 2,50 (m, 2H), 1,61 (d, 6H), 1,48 (d, 6H), 1,17 (t, 3H).
A-78		δ (7,81 (s, 1H), 7,54 (s, 1H), 7,44 (dd, 1H), 7,32-7,30 (m, 2H), 2,10 (s, 3H), 1,54 (s, 6H), 1,42 (s, 6H)..

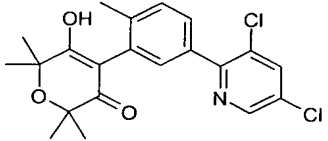
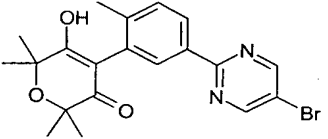
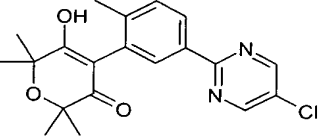
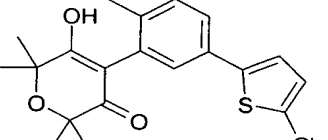
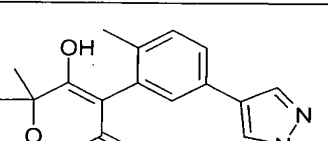
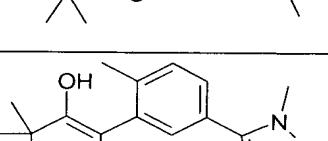
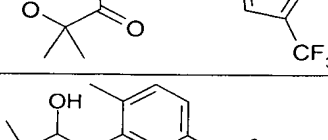
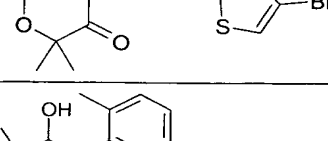
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-79		δ 7,6-7,1 (m, 7H), 4,7 (br. s, 1H), 1,8-2,5 (m, 8H), 1,2 (t, 3H), 1,1 (t, 3H).
A-80		δ (7,47-7,17 (m, 7H, isômeros A e B), 5,9 (br. s, 1H, isômero A), 5,8 (br. s, 1H, isômero B), 4,8 (dd, 1H, isômero A), 4,7 (d, 1H, isômero B), 2,1 (s, 3H, isômeros A e B), 1,8-2,5 (m, 6H, isômeros A e B), 1,1 (t, 3H, isômero B), 1,0 (t, 3H, isômero A).
A-81		δ (7,54 (m, 3H), 7,42 (m, 3H), 7,24 (s, 1H), 5,63 (s, 1H), 2,47 (m, 2H), 1,62 (s, 6H), 1,50 (s, 6H), 1,15 (t, 3H).
A-82		δ 7,55 (d, 2H), 7,50 (d, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,35 (d, 2H), 7,27 (s, 1H), 5,60 (br. s, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,63 (s, 6H), 1,51 (app. d, 6H).
A-83		δ 7,55-7,14 (m, 7H, isômeros A e B), 5,7 (br. s, 1H, isômero B), 5,6 (br. s, isômero A), 2,6-2,1 (m, 6H, isômeros A e B), 1,62 (s, 6H, isômeros A e B), 1,2 (m, 3H, isômero B), 1,1 (m, 3H, isômero A).
A-84		δ 7,51-7,46 (m, 4H), 7,40-7,37 (m, 4H), 7,1 (m, 3H), 6,25 (br. s, 1H), 4,7 (s, 1H), 3,57-3,47 (m, 1H), 2,9-2,6 (m, 2H), 2,35 (s, 3H), 2,16 (s, 3H), 1,68 (s, 3H).

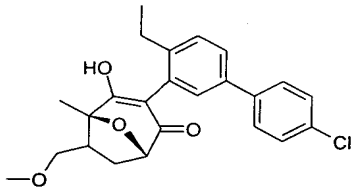
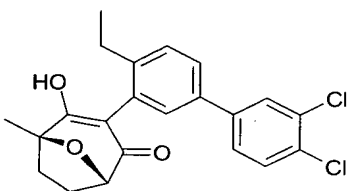
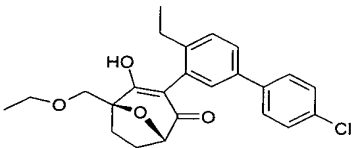
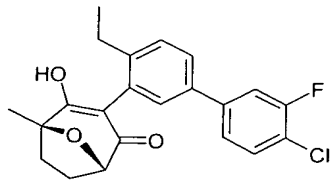
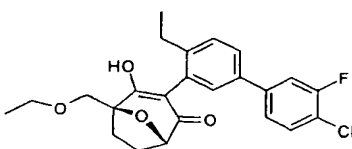
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-85		δ 7,55-7,16 (m, 11H), 5,8 (br. s, 1H), 4,7 (d, 1H), 3,6-3,4 (m, 1H), 2,66-2,4 (m, 4H), 2,35 (s, 3H), 1,7 (s, 3H), 1,12 (m, 3H).
A-86		δ 7,55-7,25 (m, 11H), 5,95 (br. , 1H), 4,7 (d, 1H), 3,6-3,35 (m, 1H), 2,85-2,4 (m, 4H), 1,66 (d, 3H), 1,15 (m, 3H).
A-87		Metanol- d_4 δ 7,50 (m, 1H), 7,40 (m, 3H), 7,10 (m, 1H), 7,05 (d, 1H), 4,05 (q, 2H), 1,50 (s, 12H), 1,32 (t, 3H).
A-88		Metanol- d_4 δ 7,50 (m, 2H), 7,25 (m, 2H), 7,20 (m, 1H), 7,05 (d, 1H), 4,05 (q, 2H), 1,50 (s, 12H), 1,32 (t, 3H).
A-89		Metanol- d_4 δ 7,55 (m, 3H), 7,38 (m, 2H), 7,28 (m, 1H), 7,05 (d, 1H), 4,05 (q, 2H), 1,50 (s, 12H), 1,30 (t, 3H).
A-90		δ 7,57-7,53 (d, 1H), 7,5-7,46 (dd, 2H), 7,39-7,36 (dd, 2H), 7,28-7,26 (d, 1H), 7,09-6,9 (d, 1H), 3,9 (s, 3H), 1,5-1,7 (m, 12H).
A-91		Metanol- d_4 δ 9,10 (s, 1H), 8,65 (m, 1H), 8,50 (d, 1H), 7,95 (dd, 1H), 7,72 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 2,20 (s, 3H), 1,52 (s, 12H).

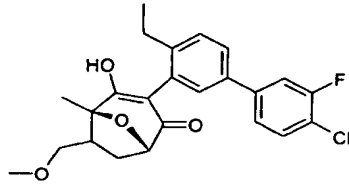
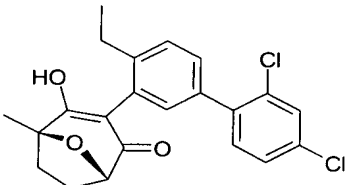
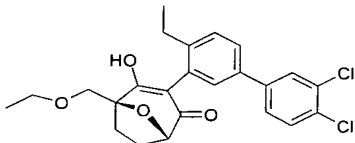
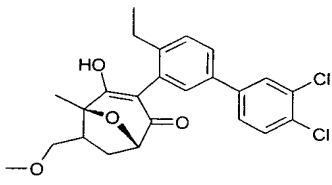
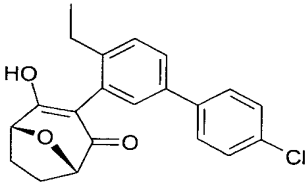
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-92		δ 7,39 (m, 2H), 7,11 (dd, 1H), 7,06 (s, 1H), 7,04 (dd, 1H), 5,51 (br. s, 1H), 2,11 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 1,76 (s, 3H), 1,60 (d, 6H), 1,49 (d, 6H).
A-93		δ 7,52-7,22 (m, 11H, isômeros A e B), 5,28 e 5,26 (br. s cada, 1H juntos, isômeros A e B), 4,36 (m, 2H, isômeros A e B), 2,19 e 2,16 (s cada, 3H juntos, isômeros A e B).
A-94		δ 7,49-7,16 (m, 7H), 4,38 (m, 2H), 3,91 (m, 2H), 3,30 (m, 2H), 2,18-2,08 (m, 1H), 2,14 e 2,11 (s cada, 3H juntos), 1,75 (m, 1H), 1,55 (m, 3H), 1,37 (br. s, 3H).
A-95		δ 7,5-7,4 (m, 2H), 7,35-7,25 (m, 3H), 7,05-6,95 (2xd, 1H), 3,9 (2 x s, 3H), 1,55-1,45 (m, 12H).
A-96		δ 7,55-7,6 (d, 1H), 7,5-7,3 (m, 3H), 7,1-7,0 (dd, 2H), 3,9-3,8 (2x s, 3H), 1,6-1,5 (m, 12H).
A-97		δ 7,44 (m, 1H), 7,07 (s, 1H), 6,99 (m, 0,5H), 6,91 (m, 1H), 6,84 (m, 0,5H), 5,50 (br. d, 1H), 2,11 (s, 3H), 2,00 (s, 3H), 1,78 (s, 3H), 1,61 (d, 6H), 1,49 (d, 6H).
A-98		δ 7,58 (dd, 1H), 7,55 (s, 4H), 7,43 (d, 1H), 7,28 (s, 1H), 5,62 (br. s, 1H), 3,13 (s, 1H), 2,48 (m, 2H), 1,62 (s, 6H), 1,51 (s, 6H), 1,16 (t, 3H).

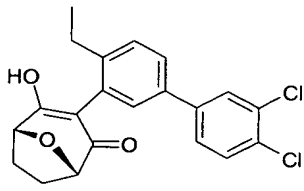
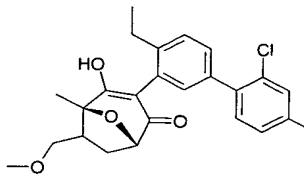
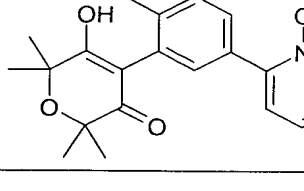
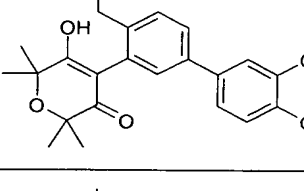
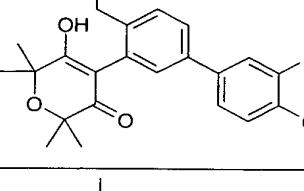
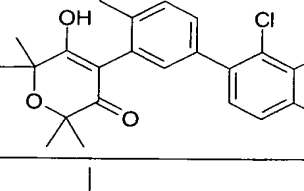
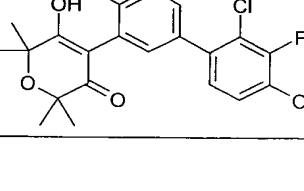
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-99		p.f. 123-124 °C; LC-MS (ES^+) : 415, 417 ($\text{M}+\text{H}^+$)
A-100		δ 7,77 (s, 1H), 7,66 (d, 1H), 7,53 (m, 3H), 7,29 (s, 1H), 6,00 (s, 1H), 2,55 (m, 2H), 1,68 (d, 6H), 1,54 (d, 6H), 1,22 (t, 3H).
A-101		δ 7,74 (d, 2H), 7,53 (dd, 1H), 7,41 (d, 1H), 7,31 (d, 2H), 7,23 (s, 1H), 5,59 (br. s, 1H), 2,47 (m, 2H), 1,61 (s, 6H), 1,49 (s, 6H), 1,15 (t, 3H).
A-102		δ 7,24-7,00 (m, 4H), 5,80 (br. s, 0,75H), 5,51 (br. s, 0,25H), 2,12 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,79 (s, 3H), 1,61 (d, 6H), 1,49 (d, 6H).
A-103		δ 7,55-7,5 (m, 1H); 7,4-7,35 (m, 1H); 7,33-7,34 (m, 1H); 7,2-7,14 (m, 2H); 7,14-6,96 (2xd, 1H); 3,86-3,75 (2xs, 3H); 1,63-1,45 (m, 12H).
A-104		DMSO- d_6 δ 8,46 (s, 2H), 7,39 (dd, 1H), 7,22 (d, 1H), 7,12 (s, 1H), 6,66 (s, 2H), 1,98 (s, 3H), 1,44 (br. s, 6H), 1,31 (br. s, 6H).
A-105		DMSO- d_6 δ 8,19 (d, 2H), 7,71 (d, 2H), 7,60 (dd, 1H), 7,31 (s, 2H), 2,03 (s, 3H), 1,50 (br. s, 6H), 1,32 (br. s, 6H).

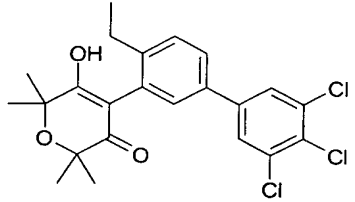
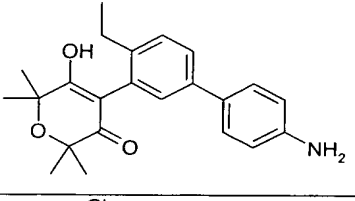
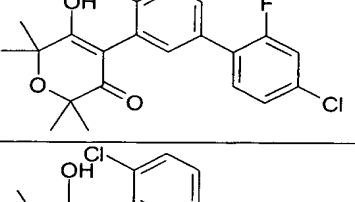
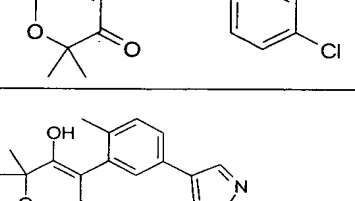
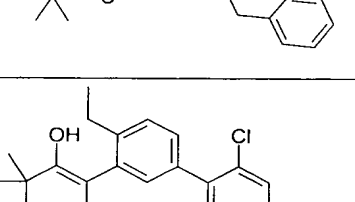
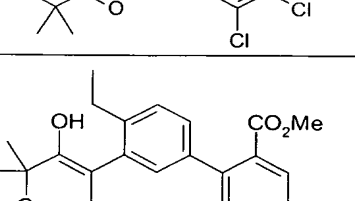
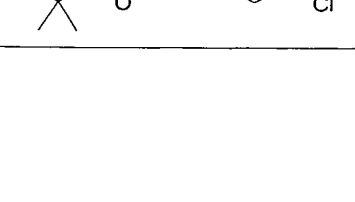
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-106		DMSO- d_6 δ 8,00 (d, 1H), 7,82 (dd, 1H), 7,60 (d 1H), 7,52 (d, 1H), 7,35 (m, 2H), 2,03 (s, 3H), 1,38 (br. s, 12H).
A-107		DMSO- d_6 δ 7,60 (s, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,17(m, 2H), 6,78 (d, 1H), 6,47(m, 1H), 1,95 (s, 3H), 1,40 (br. s, 12H).
A-108		DMSO- d_6 δ 8,10 (s, 1H). 7,67 (m, 1H), 7,40 (dd, 1H), 7,19 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 6,89 (m, 1H), 1,98 (s, 3H), 1,47 (br. s, 6H), 1,33 (br. s, 6H).
A-109		DMSO- d_6 δ 7,63 (dd, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,40 (s, 1H), 7,27 (d, 1H), 2,44 (app. d, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,40 (br. s, 12H).
A-110		DMSO- d_6 δ 9,09 (s, 1H), 9,04 (s, 2H), 7,60 (dd, 1H), 7,33 (m, 2H), 2,03 (s, 3H), 1,38 (br. s, 12H).
A-111		DMSO- d_6 δ 7,70 (m, 1H), 7,50 (m, 1H), 7,42 (m, 2H), 7,17 (m, 2H), 1,94 (s, 3H), 1,35 (br. s, 12H).
A-112		DMSO- d_6 δ 7,27 (d, 1H), 7,17 (dd, 1H), 6,89 (d, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 1,40 (br. s, 12H).
A-113		DMSO- d_6 δ 8,63 (s, 1H), 7,93 (s, 2H), 7,86 (dd, 1H), 7,63 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 2,04 (s, 3H), 1,41 (br. s, 12H).

Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-114		DMSO-d ₆ δ 8,65 (d, 1H), 8,28 (d, 1H), 7,56 (dd, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,23 (d, 1H), 2,06 (s, 3H), 1,41 (br. d, 12H).
A-115		DMSO-d ₆ δ 9,00 (s, 2H), 8,15 (dd, 1H), 7,91 (d, 1H), 7,34 (d, 1H), 2,06 (s, 3H), 1,40 (br.s, 12H).
A-116		DMSO-d ₆ δ 8,98 (s, 2H), 8,20 (dd, 1H), 7,95 (d, 1H), 7,38 (d, 1H), 2,11 (s, 3H), 1,45 (br. s, 12H).
A-117		DMSO-d ₆ δ 7,44 (dd, 1H), 7,33 (d, 1H), 7,26 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 2,03 (s, 3H), 1,45 (br. s, 12H).
A-118		DMSO-d ₆ δ 8,03 (s, 1H), 7,73 (s, 1H), 7,34 (dd, 1H), 7,13 (d, 1H), 7,05 (d, 1H), 3,78 (s, 3H), 1,94 (s, 3H), 1,44 (br. s 6H), 1,32 (br. s, 6H).
A-119		DMSO-d ₆ δ 7,42 (app. dd, 1H), 7,38 (app. d, 1H) 7,16 (d, 1H), 6,84 (s, 1H), 3,92 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 1,45 (br. s, 12H).
A-120		DMSO-d ₆ δ 7,62 (d, 1H), 7,52 (d, 1H), 7,50 (d, 1H) 7,27 (d,1H), 7,23 (d, 1H), 2,04 (s, 3H), 1,39 (br. s, 6H), 1,51 (br. s, 6H).
A-121		DMSO-d ₆ δ 8,20 (d, 1H), 8,08 (d, 1H), 7,98 (dd, 1H), 7,74 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 2,11 (s, 3H), 1,45 (br. s, 12H).

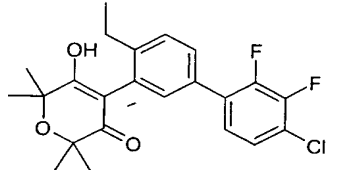
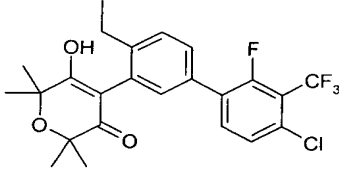
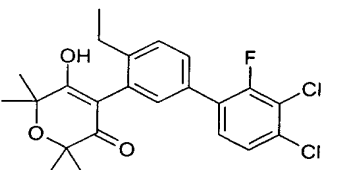
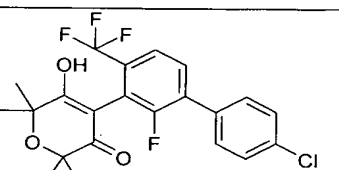
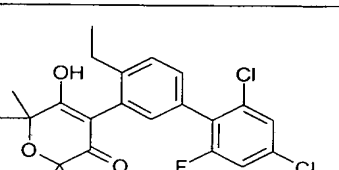
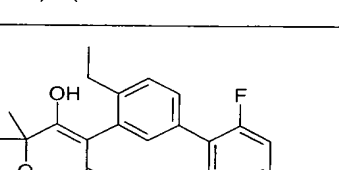
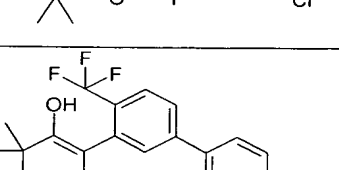
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-122		δ 7,1-7,47 (m, 7H), 6,15 (br. s, 1H), 4,5-4,8 (m, 1H), 3,44 (s, 2H), 3,26 (s, 3H), 2,7-2,25 (m, 5H), 1,65 (s, 3H), 1,14 (m, 3H).
A-123		δ 7,64-7,12 (m, 6H, isômeros A e B), 5,75 (br. s, 1H, isômeros A e B), 4,8 (d, 1H, isômero A), 4,7 (d, 1H, isômero B), 2,6-1,9 (m, 6H, isômeros A e B), 1,56 (s, 3H, isômeros A e B), 1,2 (t, 3H, isômero A), 1,14 (t, 3H, isômero B).
A-124		δ 8,6 (br. s, 1H, isômero A), 8,4 (br. s, 1H, isômero B), 7,5-7,2 (m, 7H, isômeros A e B), 4,9 (m, 1 H, isômero B), 4,72 (m, 1H, isômero A), 4,14-3,7 (m, 4H, isômeros A e B), 2,4-2,3 (m, 6H, isômeros A e B), 1,25 (m, 3H, isômeros A e B), 1,2 (m, 3H, isômero B), 1,18 (m, 3H, isômero A)
A-125		(7,42-7,12 (m, 6H, isômeros A e B), 5,9 (br. s, 1H, isômeros A e B), 4,85 (d, 1H, isômero A), 4,69 (d, 1H isômero B), 2,5-1,95 (m, 6H, isômeros A e B), 1,67 (s, 3H, isômeros A e B), 1,16 (t, 3H, isômero A), 1,11 (t, 3H, isômero B).
A-126		(8,8 (br. s, 1H isômero A), 8,7 (br. s, 1H, isômero B), 7,51-7,15 (m, 6H, isômeros A e B), 4,9 (m, 1H, isômero B), 4,7 (m, 1H, isômero A), 4,2 (m, 1H, isômeros A e B), 3,77-3,6 (m, 2H, isômeros A e B), 3,46 (s, 1H, isômeros A e B),

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
		2,47-1,86 (m, 6H, isômeros A e B), 1,3 (m, 3H, isômeros A e B), 1,2 (m, 3H, isômero B), 1,1 (m, 3H, isômero A).
A-127		δ 7,5-7,14 (m, 6H), 6,0 (br. s, 1H), 4,8-4,62 (m, 1H), 3,5 (s, 3H), 3,2 (m, 2H), 2,8-2,3 (m, 5H), 1,6 (s, 3H), 1,2 (t, 3H).
A-128		δ 7,47-7,25 (m, 6H, isômeros A e B), 6,1 (br. s, 1H isômeros A e B), 4,8 (d, 1H, isômero A), 4,7 (m, 1H, isômero B) 2,5-1,9 (m, 6H, isômeros A e B), 1,66 (s, 3H, isômeros A e B), 1,2 (t, 3H, isômero A) 1,15 (t, 3H, isômero B).
A-129		δ 8,8 (br. s, 1H, isômero A), 8,6 (br. s, 1H, isômero B), 7,7-7,1 (m, 6H, isômeros A e B), 4,9 (m, 1H, isômero B), 4,7 (m, 1H, isômero A), 4,2-3,6 (m, 4H, isômeros A e B), 2,7-2,3 (m, 6H, isômeros A e B), 1,3 (m, 3H, isômeros A e B), 1,2 (t, 3H, isômero B), 1,1 (t, 3H, isômero A).
A-130		δ 7,64-7,14 (m, 6H), 5,9 (br. s, 1H), 4,6 (m, 1H), 3,48 (s, 3H), 3,3 (m, 2H), 2,8-2,4 (m, 5H), 1,7 (s, 3H), 1,15 (m, 3H).
A-131		Goma; LC-MS (ES-) 355, 353 (M-H) ⁻

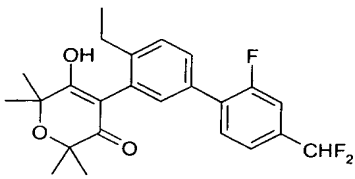
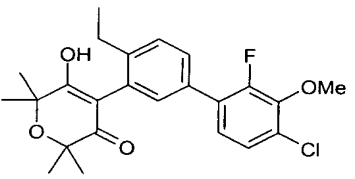
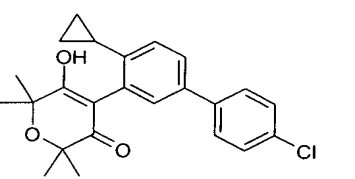
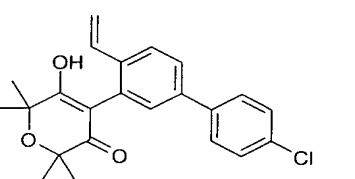
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-132		Goma; LC-MS (ES-) 389, 387 (M-H^-)
A-133		δ 7,04-7,5 (m, 6H), 6,0 (br. s, 1H), 4,7-4,6 (m, 1H), 3,4 (m, 2H), 3,2 (m, 3H), 2,8-2,3 (m, 5H), 1,6 (s, 3H), 1,2 (m, 3H).
A-134		DMSO- d_6 δ 8,27-8,24(2xd, 1H); 7,72-7,67 (2xd, 1H); 7,54-7,51 (2xd, 1H); 7,37-7,24 (m, 4H); 2,03 (s, 3H); 1,24-1,2 (2xs, 12H).
A-135		δ 7,59 (dd, 1H), 7,46 (m, 2H), 7,28 (s, 1H), 7,14 (m, 2H), 5,68 (s, 1H), 4,01 (s, 3H), 2,52 (m, 2H), 1,66 (s, 6H), 1,55 (d, 6H), 1,19 (t, 3H).
A-136		δ 8,12 (s, 1H), 7,72 (dd, 1H), 7,58 (m, 2H), 7,47 (d, 1H), 7,28 (s, 1H), 5,56 (s, 1H), 2,49 (m, 2H), 1,62 (d, 6H), 1,51 (s, 6H), 1,16 (t, 3H).
A-137		δ 7,45 (m, 3H), 7,26 (d, 1H), 7,14 (s, 1H), 5,82 (s, 1H), 2,54 (m, 2H), 1,66 (d, 6H), 1,53 (d, 6H), 1,21 (t, 3H).
A-138		δ 7,42 (s, 2H), 7,34 (t, 1H), 7,12 (m, 2H), 5,76 (s, 1H), 2,49 (m, 2H), 1,61 (d, 6H), 1,49 (d, 6H), 1,17 (t, 3H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-139		δ 7,58 (s, 2H), 7,52 (dd, 1H), 7,43 (d, 1H), 7,21 (s, 1H), 5,54 (br. s, 1H), 2,49 (m, 2H), 1,62 (d, 6H), 1,50 (s, 6H), 1,14 (t, 3H).
A-140		δ 7,52 (d, 1H), 7,41-7,35 (m, 3H), 7,21 (s, 1H), 6,73 (d, 2H), 5,75 (br., 1H), 3,71 (br., 2H), 2,45 (m, 2H), 1,61 (s, 6H), 1,51 (s, 6H), 1,13 (t, 3H).
A-141		δ 7,59 (d, 1H), 7,51 (dt, 1H), 7,41-7,31 (m, 2H), 7,24-7,17 (m, 2H), 5,65 (br. s, 1H), 1,63 (d, 6H), 1,50 (d, 6H).
A-142		δ 7,60-7,56 (m, 1H), 7,56-7,51 (m, 1H), 7,50 (d, 2H), 7,41 (d, 2H), 7,38 (d, 1H), 5,59 (br. s, 1H), 1,63 (d, 6H), 1,50 (d, 6H).
A-143		δ 7,71 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,38 (m, 3H), 7,32 (app. d, 2H), 7,27 (app. d, 2H), 7,17 (s, 1H), 5,31 (s, 2H), 2,17 (s, 3H), 1,65 (br. s, 6H), 1,54 (br. s, 6H).
A-144		δ 7,58 (s, 1H), 7,47 (s, 1H), 7,42 (s, 2H), 7,11 (s, 1H), 5,72 (s, 1H), 2,49 (m, 2H), 1,61 (s, 6H), 1,49 (d, 6H), 1,17 (t, 3H).
A-145		δ 7,90 (s, 1H), 7,55 (dd, 1H), 7,42 (m, 2H), 7,30 (dd, 1H), 7,01 (s, 1H), 3,82 (s, 3H), 2,52 (m, 2H), 1,63 (d, 6H), 1,62 (d, 6H), 1,22 (t, 3H).

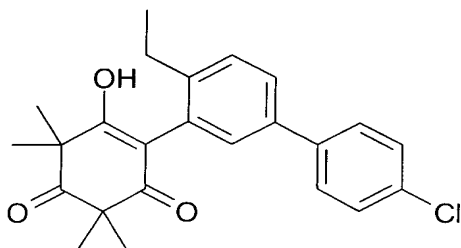
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-146		δ 10,04 (s, 1H), 7,94 (app. d, 2H), 7,75 (app. d, 2H), 7,65 (dd, 1H), 7,47 (d, 1H), 7,34 (d, 1H), 5,66 (br. s, 1H), 2,55-2,45 (m, 2H), 1,61-1,51 (m, 12H), 1,16 (t, 3H).
A-147		δ 7,66 (app. d, 2H), 7,61-7,56 (m, 3H), 7,45 (d, 1H), 7,29 (d, 1H), 6,69 (t, 1H), 5,69 (br. s, 1H), 2,55-2,43 (m, 2H), 1,62 (s, 6H), 1,50 (d, 6H), 1,16 (t, 3H).
A-148		DMSO- d_6 δ 7,72 (dd, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,32 (d, 1H), 7,27 (s, 1H), 2,41 (s, 3H), 2,07 (s, 3H), 1,52 (br. s, 6H), 1,37 (br. s, 6H).
A-149		δ 7,76 (d, 1H), 7,51-7,37 (m, 6H), 5,55 (br. s, 1H), 1,66 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,54 (s, 3H), 1,48 (s, 3H).
A-150		Metanol- d_4 δ 8,56 (s, 1H), 7,90 (dd, 1H), 7,85 (s, 2H), 7,61 (d, 1H), 7,41 (d, 1H), 2,50 (q, 2H), 1,52 (s, 12H), 1,15 (t, 3H).
A-151		Metanol- d_4 δ 7,64 (d, 2H), 7,52 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,20 (m, 3H), 6,83 (t, 1H), 2,48 (q, 2H), 1,51 (s, 12H), 1,13 (t, 3H).
A-152		δ 7,58 (dd, 1H), 7,49 (d, 1H), 7,28 (d, 1H), 7,26 (s, 1H), 7,24 (s, 1H), 5,64 (br. s, 1H), 2,59-2,47 (m, 2H), 1,67 (app. d, 6H), 1,55 (s, 6H), 1,20 (t, 3H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-153		δ 7,58-7,46 (m, 2H), 7,31-7,19 (m, 3H), 7,57 (br. s, 1H), 2,60-2,45 (m, 2H), 1,66 (s, 6H), 1,55-1,53 (m, 6H), 1,23-1,18 (m, 3H).
A-154		δ 7,55-7,44 (m, 3H), 7,36 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 5,70 (br. s, 1H), 2,55-2,44 (m, 2H), 1,62 (s, 6H), 1,49 (app. d, 6H), 1,16 (t, 3H).
A-155		δ 7,51 (dt, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,34-7,27 (m, 2H), 7,21 (t, 1H), 5,74 (br. s, 1H), 2,55-2,44 (m, 2H), 1,61 (s, 6H), 1,49 (app. d, 6H), 1,16 (t, 3H).
A-156		Metanol- d_4 δ 7,65 (app. d, 2H), 7,59 (app. d, 1H), 7,56 (app. d, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,47 (s, 1H), 1,50 (s, 6H), 1,47 (s, 6H).
A-157		δ 7,50 (d, 1H), 7,40-7,37 (m, 2H), 7,18-7,15 (dd, 1H), 7,11 (s, 1H), 5,82 (br. s, 1H), 2,63-2,47 (m, 2H), 1,65 (app. d, 6H), 1,54 (s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,22 (t, 3H).
A-158		δ 7,49 (s, 2H), 7,20 (br. s, 1H), 7,09-7,05 (m, 2H), 5,78 (br. s, 1H), 2,60-2,48 (m, 2H), 1,65 (s, 3H), 1,62 (s, 3H), 1,54 (s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,21 (t, 3H).
A-159		δ 7,83 (d, 1H), 7,69 (d, 1H), 7,54 (d, 2H), 7,44 (d, 2H), 7,39 (s, 1H), 5,48 (br. s, 1H), 1,60 (app. d, 6H), 1,47 (s, 6H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
A-160		δ 7,55 (d, 1H), 7,47 (d, 1H), 7,27-7,22 (m, 3H), 5,74 (br. s, 1H), 2,58-2,47 (m, 2H), 2,41 (d, 3H), 1,66 (s, 6H), 1,54 (app. d, 6H), 1,20 (t, 3H).
A-161		δ 7,5-6,9 (m, 6H, isômeros A e B), 6,1 (d, 1H, isômero A), 5,95 (d, 1H, isômero B), 4,8 (t, 1H, isômero A), 4,7 (t, 1H, isômero B), 2,6-2,3 (m, 3H, isômeros A e B), 2,1-1,8 (m, 3H, isômeros A e B), 1,6 (s, 3H, isômeros A e B), 0,9-0,8 (m, 3H, isômeros A e B).
A-162		δ 7,40-6,88 (m, 6H cada de isômero I e II), 5,9 (d, 1H, isômero II), 5,8 (s, 1H, isômero I), 4,85 (t, 1H, isômero I), 4,7 (m, 1H, isômero II), 2,6-1,8 (m, 9H cada de isômero I e II), 1,5 (s, 3H cada de isômero I e II), 1,2 (t, 3H, isômero II), 1,1 (t, 3H, isômero I).
A-163		δ 8,47 (s, 1H, isômero A), 8,22 (s, 1H, isômero B), 7,5-7,0 (m, 6H, isômeros A e B), 4,9 (d, 1H, isômero B), 4,7 (t, 1H, isômero A), 4,2-3,5 (m, 4H, isômeros A e B), 2,6-1,9 (m, 6H, isômeros A e B), 1,3-1,1 (m, 6H, isômeros A e B)
A-164		δ 8,08 (s, 1H, isômero A), 8,07 (s, 1H, isômero B), 7,5-6,9 (m, 6H, isômeros A e B), 4,9 (m, 1H, isômero B), 4,7 (m, 1H, isômero A), 4,6 (s, 1H, isômeros A e B), 4,2-3,5 (m,

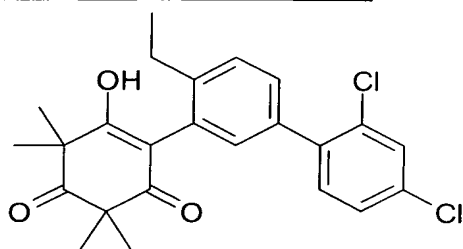
Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
		3H, isômeros A e B), 2,76 (s, 3H, isômeros A e B), 2,6-1,9 (m, 6H, isômeros A e B), 1,3-1,1 (m, 6H, isômeros A e B).
A-165		δ 7,62-7,57 (m, 2H), 7,50 (d, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,29 (s, 1H), 6,71 (t, 1H), 5,76 (br. s, 1H), 2,60-2,49 (m, 2H), 1,66 (s, 6H), 1,54 (app. d, 6H), 1,21 (t, 3H).
A-166		δ 7,52 (d, 1H), 7,43 (d, 1H), 7,21-7,19 (m, 2H), 7,10 (t, 1H), 5,69 (br. s, 1H), 3,99 (s, 3H), 2,54-2,43 (m, 2H), 1,61 (s, 6H), 1,50 (app. d, 6H), 1,16 (t, 3H).
A-167		δ 7,58-7,51 (m, 3H), 7,47-7,42 (m, 2H), 7,31 (m, 1H), 7,18 (d, 1H), 5,71 (br. s, 1H), 1,82-1,75 (m, 1H), 1,67 (s, 6H), 1,56 (app. d, 6H), 0,94-0,88 (m, 2H), 0,85-0,79 (m, 1H), 0,63-0,58 (m, 1H).
A-168		δ 7,80 (d, 1H), 7,64 (dd, 1H), 7,57 (app. d, 2H), 7,45 (app. d, 2H), 7,34 (d, 1H), 6,67 (dd, 1H), 5,82 (d, 1H), 5,69 (br. s, 1H), 5,36 (d, 1H), 1,66 (app. d, 6H), 1,55 (s, 6H).

Exemplo 23: Preparação de 6-(4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,4,4-tetrametil-ciclo-hexano-1,3,5-triona

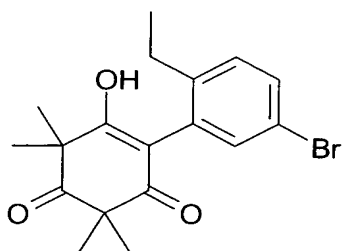


A uma mistura de 2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona (0,100g, 0,55mmol) e *N,N*-dimetilaminopiridina (0,33g, 2,70 mmols) é adicionado clorofórmio anidro (3,60 ml), seguido por agitação em temperatura ambiente até a dissolução. A esta solução é em seguida adicionado tolueno anidro (1,00 ml), em seguida triacetato de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo (0,36g, 0,60mmol) em uma porção. A solução é aquecida a 80 °C durante 1 hora, em seguida resfriada a temperatura ambiente, seguida por adição de diclorometano (200ml), em seguida lavagem com 1M de ácido clorídrico (200ml). A fase orgânica é separada, secada sobre sulfato de magnésio anidro, filtrada e o filtrado é concentrado em vácuo. O resíduo é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel (hexano/acetato de etila, relação de 5:1) para fornecer 6-(4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona (0,17g) como um sólido cristalino branco.

Exemplo 24: Preparação de 6-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,4,4-tetrametilciclo-hexano-1,3,5-triona



Etapa 1 Preparação de 6-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona

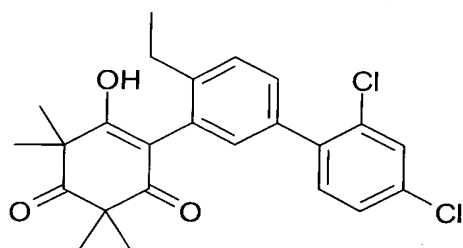


20

A uma mistura de 2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona (0,6 g, 3,6 mmols), triacetato de 5-bromo-2-etilfenilchumbo (2,27 g, 4,00 mmols) e *N,N*-dimetilaminopiridina (2,22 g, 18 mmols) são adicionados clorofórmio anidro (25 ml) e tolueno (6,3 ml), e a mistura reacional é aquecida a 80°C

durante 3 horas. A mistura é diluída com diclorometano (50 ml) e 2M de ácido clorídrico aquoso (100 ml), e filtrada por meio de terra diatomácea para remover resíduos inorgânicos. A massa filtrante é lavada com diclorometano, e todas as frações orgânicas são combinadas, lavadas com salmoura, secadas sobre sulfato de magnésio anidro em seguida filtradas. O filtrado é concentrado em vácuo e o resíduo é purificado por cromatografia de coluna rápida para fornecer 6-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona como um sólido branco (0,84 g).

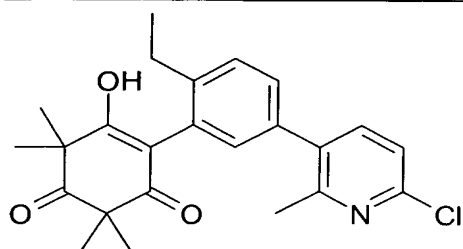
Etapa 2: Preparação de 6-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,4,4-tetrametilciclo-hexano-1,3,5-triona



A um frasco de micro-ondas são adicionados acetato de paládio(II) (1,1 mg, 0,0049 mmol), sal de trissódio de tris(3-sulfofenil)fosfina (5,1 mg, 0,0099 mmol), ácido 2,4-diclorofenilborônico (0,099 g, 0,5mmol), 6-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona (0,19 g, 0,5 mmol) e fosfato de potássio (0,53 g, 2,5 mmols). Água desgaseificada (0,75 ml) é em seguida adicionada (remoção de quaisquer sólidos dos slides do frasco), seguida por agitação durante 5 minutos e lavagem com argônio. Esta mistura é em seguida aquecida a 160°C sob irradiação de micro-ondas durante 15 minutos. Mais uma quantidade de ácido 2,4-diclorofenilborônico (0,099 g, 0,5 mmol) e fosfato de potássio (0,095 g, 0,5 mmol) são adicionadas, a mistura reacional novamente encamisada sob uma atmosfera de argônio, e a mistura é aquecida a 160°C durante mais 15 minutos. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é diluída com diclorometano (5 ml) e acidificada com 2M de ácido clorídrico aquoso. A fase orgânica é separada, secada sobre sulfato de magnésio anidro, e filtrada por meio de um tampão de sílica-gel. O filtrado é concentrado sob pressão reduzida e o resíduo é dissolvido em *N,N*-dimetilformamida (aproximadamente 1 ml) e purificado por

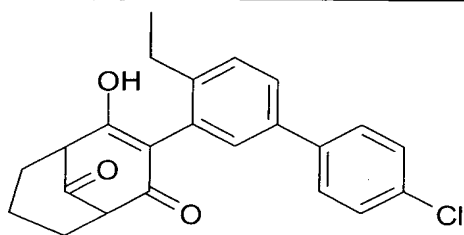
HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 6-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,4,4-tetrametil-ciclo-hexano-1,3,5-triona como um óleo incolor (80,6 mg).

Exemplo 25: Preparação de 6-[5-(6-cloro-2-metilpiridin-3-il)-2-etilfenil]-2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona



- Uma mistura de 6-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona (0,19 g, 0,5 mmol), fluoreto de cério (0,24 g, 1,6 mmol), ácido 6-cloro-2-metilpiridin-3-ilborônico (0,13 g, 0,8 mmol) e 1,2-dimetóxietano desgaseificado (1,7 ml) é agitada sob nitrogênio em temperatura ambiente durante 30 minutos. [1,1'-Bis-(difenilfosfino)ferroceno]dicloro-paládio(II) (0,034 g, 0,042 mmol) é adicionado e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 10 minutos e em seguida aquecida a 80 °C durante a noite. Após resfriar para temperatura ambiente, a mistura reacional é diluída com diclorometano (5 ml) e água e filtrada por meio de terra diatomácea. O filtrado é acidificado com 2M de ácido clorídrico aquoso, e a fase orgânica é separada, secada sobre sulfato de magnésio anidro e concentrada em vácuo. O resíduo é dissolvido em *N,N*-dimetilformamida (aproximadamente 1 ml) e purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 6-[5-(6-cloro-2-metilpiridin-3-il)-2-etilfenil]-2,2,4,4-tetrametilcicloexano-1,3,5-triona como um sólido marrom pálido (75,3 mg).

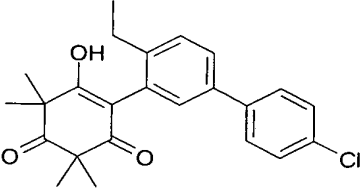
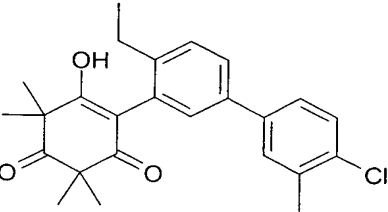
Exemplo 26: Preparação de 3-(4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)biciclo[3,2,1]nonano-2,4,9-triona



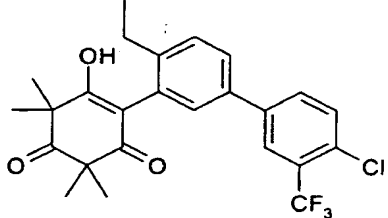
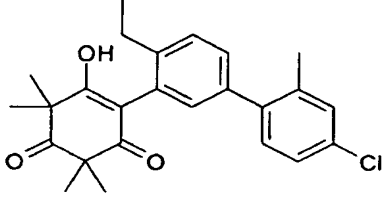
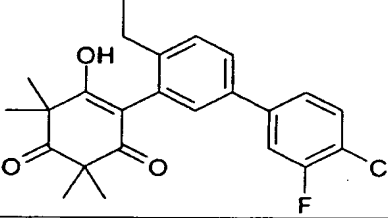
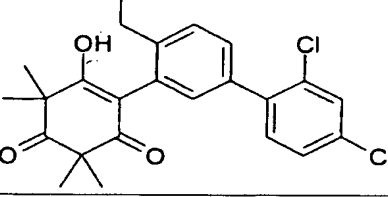
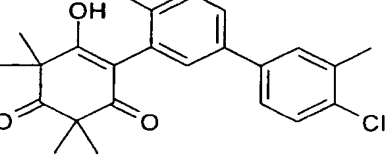
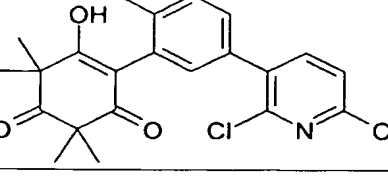
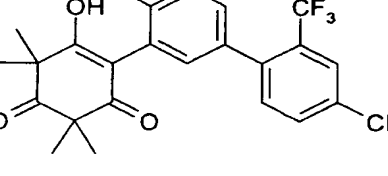
- Triacetato de 4'-cloro-4-etilbifenil-3-ilchumbo (0,94 g, 1,57 mmol) é cuidadosamente adicionado a uma solução de biciclo[3,2,1]nonano-2,4,9-triona (preparada de acordo com o procedimento de F. Effenberger e outros, Chem Ber. (1986) 119, 3394-3404) (0,237 g, 1,42 mmol) e *N,N*-dimetilaminopiridina (0,87 g, 7,13 mmols) em uma mistura de clorofórmio anidro (10 ml) e tolueno (2,5 ml) a 80°C. A mistura é agitada a 80°C durante 3 horas, em seguida resfriada para temperatura ambiente, diluída com diclorometano e 2M de ácido clorídrico aquoso são adicionados. A mistura é filtrada por meio de terra diatomácea para remover resíduos inorgânicos. A massa filtrante é lavada com diclorometano e os filtrados são combinados, lavados com salmoura, secados sobre sulfato de magnésio anidro, e filtrados. O filtrado é concentrado em vácuo e o resíduo é purificado por cromatografia de coluna rápida sobre sílica-gel e em seguida também purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 3-(4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)biciclo[3,2,1]nonano-2,4,9-triona (0,087 g) como um sólido esbranquiçado.

Mais compostos na Tabela B foram preparados por procedimentos análogos, de materiais de partida apropriados.

Tabela B

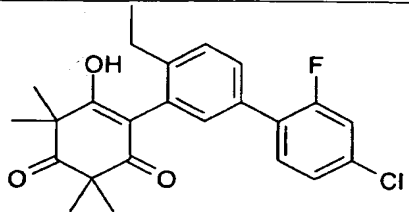
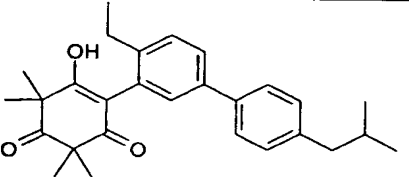
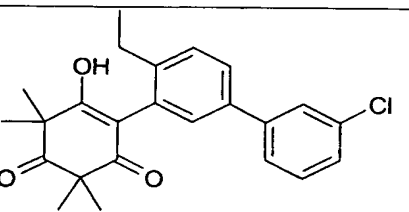
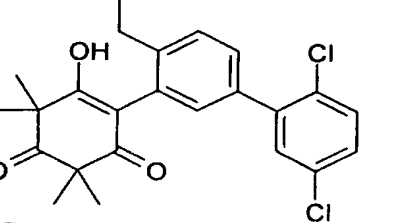
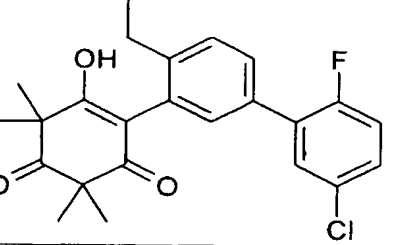
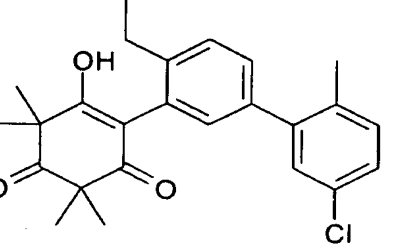
Composto Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
B-1		δ 7,58 (dd, 1H), 7,52-7,59 (m, 2H), 7,45 (d, 1H), 7,41-7,38 (m, 2H), 7,25 (d, 1H), 5,74 (s, 1H), 2,54-2,43 (m, 2H), 1,56 (app. d, 6H), 1,46 (app. d, 6H), 1,15 (t, 3H).
B-2		δ 7,55 (dd, 1H), 7,44-7,29 (m, 4H), 7,22-7,26 (m, 1H), 5,91 (br. s, 1H), 2,52-2,39 (m, 2H), 2,42 (s, 3H), 1,55 (app. d, 6H), 1,45 (app. d, 6H), 1,14 (t, 3H).

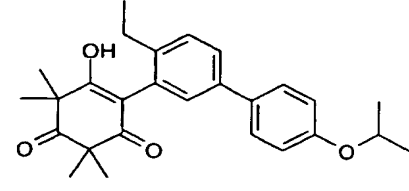
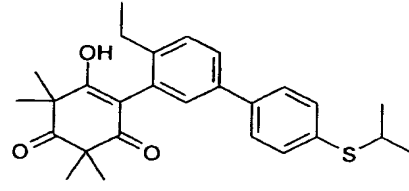
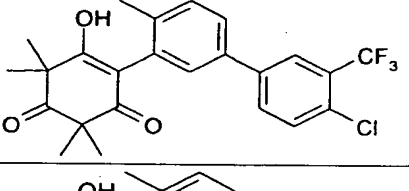
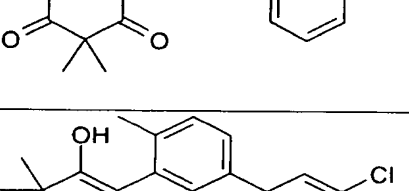
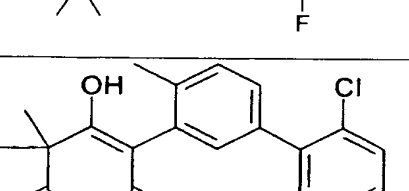
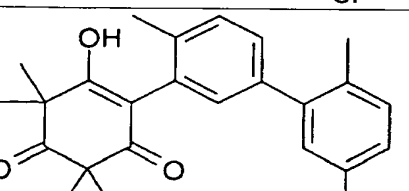
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabele- cido) ou outros dados físicos
B-3		δ (7,38 (m, 1H), 7,25 (m, 2H), 7,18(m, 2H) 7,02 (s, 1H), 5,84 (b, 1H), 2,28 (s, 3H), 2,19 (s, 3H), 1,56 (s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,48 (s, 3H), 1,42 (s, 3H).
B-4		δ (7,55 (m, 3H), 7,43 (m, 3H), 7,3 (m, 1H), 5,9 (s, 1H), 2,23 (s, 3H), 1,61 (d, 6H), 1,5 (d, 6H).
B-5		δ (8,37 (s, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,8 (m, 1H), 7,34 (m, 2H), 7,12 (m, 1H), 1,82 (b, 6H), 1,5 (b, 6H).
B-6		δ (7,5 (d,1H), 7,4 (d,1H), 7,28 (dd, 1H), 7,2 (d, 1H), 7,04 (d, 1H) 2,5 (s, 3H), 2,2 (s, 3H), 1,56 (bd, 6H), 1,43 (bd, 6H).
B-7		δ (7,5 (s, 1H), 7,4 (s, 2H), 7,3 (m, 2H), 7,17 (s, 1H), 2,21 (s, 3H), 1,55 (b, 6H), 1,48 (s, 3H), 1,42 (s, 3H).
B-8		δ (7,9 (s, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,14 (d, 1H), 7,04 (s, 1H), 2,31 (s, 3H), 2,24 (s, 3H), 1,55 (d, 6H), 1,45 (d, 6H).
B-9		δ (8,32 (d, 1H), 7,52-7,38 (m, 1H), 7,83 (dd, 1H), 7,34 (d, 1H), 7,29-7,21 (m, 2H), 6,03-5,67 (m, 1H), 2,58-2,35 (m, 2H), 1,65-1,38 (m, 12H), 1,16 (t, 2,3H), 1,10 (t, 0,7H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabele- cido) ou outros dados físicos
B-10		δ (7,87 (d, 1H), 7,67 (dd, 1H), 7,61-7,53 (m, 2H), 7,51-7,46 (m, 1H), 7,31-7,23 (m, 1H), 5,73 (s, 1H), 2,50 (m, 2H), 1,62-1,52 (m, 6H), 1,46 (d, 6H), 1,16 (t, 3H).
B-11		δ (7,42 (d, 1H), 7,32 (dd, 1H), 7,29-7,24 (m, 1H), 7,23-7,14 (m, 2H), 7,03-6,99 (m, 1H), 5,84 (br. s, 1H), 2,50 (m, 2H), 2,27 (s, 3H), 1,55 (d, 6H), 1,44 (d, 6H), 1,17 (t, 3H).
B-12		δ (7,57 (dd, 1H), 7,48-7,41 (m, 2H), 7,38-7,28 (m, 2H), 7,25-7,23 (m, 1H), 5,85 (s, 1H), 2,49 (m, 2H), 1,57 (d, 6H), 1,46 (d, 6H), 1,16 (t, 3H),.
B-13		δ (7,49 (s, 1H), 7,44 (s, 2H), 7,34-7,29 (m, 2H), 7,14 (s, 1H), 6,02-5,91 (m, 1H), 2,50 (m, 2H), 1,55 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,17 (t, 3H).
B-14		δ (7,51 (m, 1H), 7,4 (m, 1H), 7,31 (m, 1H), 7,29 (s, 1H), 5,87 (s, 1H), 2,42 (s, 3H), 2,19 (s, 3H), 1,57 (s, 6H), 1,46 (d, 6H).
B-15		δ (7,68 (d, 1H), 7,41 (m, 2H), 7,34 (d, 1H), 7,18 (d, 1H), 6,1 (b, 1H), 2,21 (s, 3H) 1,4-1,55 (br, 12H).
B-16		δ (7,72 (d, 1H), 7,53 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,32 (d, 1H), 7,28 (m, 1H), 7,05 (s, 1H), 5,9 (s, 1H), 2,21 (s, 3H), 1,56 s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,47 (s, 3H), 1,4 (s, 3H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabele- cido) ou outros dados físicos
B-17		δ (7,69 (s, 1H), 7,51 (m, 2H), 7,42 (m, 2H), 7,3 (s, 1H), 5,89 (s, 1H), 2,25 (s, 3H), 1,6 (br, 6H), 1,51 (br, 6H).
B-18		δ (7,53 (m, 1H), 7,45 (m, 2H), 7,28 (m, 3H), 6,0 (s, 1H), 2,24 (s, 3H), 1,6 (d, 6H), 1,5 (d, 6H).
B-19		δ (7,52 (m, 2H), 7,37 (m, 2H), 7,28 (m, 2H), 5,87 (s, 1H), 2,4 (s, 3H), 2,18 (s, 3H), 1,57 (d, 6H), 1,46 (d, 6H).
B-20		δ (7,48 (m, 1H), 7,4 (m, 1H), 7,29 (m, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,03 (d, 1H), 6,99 (s, 1H), 6,29 (s, 1H), 3,86 (s, 3H), 2,22 (s, 3H), 1,61 (d, 6H), 1,51 (s, 3H), 1,48 (s, 3H).
B-21		δ (7,77 (m, 2H), 7,59 (m, 2H), 7,49 (s, 1H), 7,34 (s, 1H), 5,88 (b, 1H), 2,26 (s, 3H), 1,62 (d, 6H), 1,5 (d, 6H).
B-22		δ (7,85 (s, 1H), 7,71 (dd, 1H), 7,55 (d, 1H), 7,5 (dd, 1H), 7,43 (d, 1H), 7,26 (s, 1H), 5,8 (b, 1H), 2,2 (s, 3H), 1,55 (d, 6H), 1,46 (d, 6H).
B-23		δ (7,51 (d, 1H), 7,42 (m, 2H), 7,35 (dd, 1H), 7,3 (m, 2H), 5,83 (s, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,57 (d, 6H), 1,46 (s, 6H).
B-24		δ (7,73-7,71 (m, 1H), 7,54 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,36-7,30 (m, 2H), 7,03 (s, 1H), 5,80 (br. s, 1H), 2,56-2,44 (m, 2H), 1,54 (d, 6H), 1,44 (d, 6H), 1,18 (t, 3H),.

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabele- cido) ou outros dados físicos
B-25		δ (7,50 (d, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,27-7,23 (m, 1H), 7,15-7,18 (m, 1H), 7,02-6,98 (m, 1H), 6,96-6,93 (m, 1H), 6,16-6,04 (m, 1H), 3,81 (s, 3H), 2,54-2,41(m, 2H), 1,55 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,15 (t, 3H).
B-26		δ (7,47 (d, 1H), 7,45-7,39 (m, 2H), 7,30-7,21 (m, 1H), 6,99-6,95 (m, 1H), 6,01-5,76 (m, 1H), 2,58-2,43 (m, 2H), 1,52-1,60 (m, 6H), 1,44 (d, 6H), 1,19 (t, 3H).
B-27		δ (7,86-7,84 (m, 1H), 7,74 (dd, 1H), 7,58-7,53 (m, 2H), 7,50-7,47 (m, 1H), 7,29-7,23 (m, 1H), 5,92 (br. s, 1H), 2,57-2,44 (m, 2H), 1,60-1,55 (m, 6H), 1,47 (d, 6H), 1,16 (t, 3H).
B-28		δ (8,10-7,94 (m, 1H), 7,50-7,35 (m, 1H), 7,29-7,20 (m, 2H), 7,03-7,00 (m, 1H), 6,58-6,31 (m, 1H), 2,59-2,48 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 1,56 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,17 (t, 3H).
B-29		δ (7,68 (d, 1H), 7,50-7,44 (m, 2H), 7,34 (d, 1H), 7,19-7,15 (m, 1H), 6,01-5,95 (m, 1H), 2,57-2,45 (m, 2H), 1,56 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,18 (t, 3H).
B-30		δ (7,51 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,34 (dd, 1H), 7,22 (d, 1H), 7,04-7,00 (m, 1H), 6,04-5,82 (m, 1H), 2,58-2,44 (m, 2H), 2,52 (s, 3H), 1,56 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,18 (t, 3H).

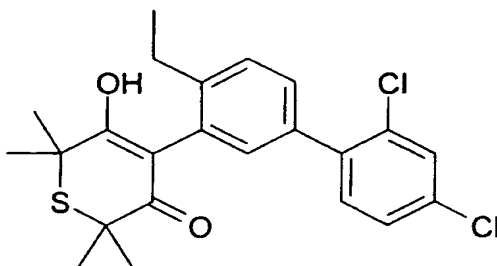
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabele- cido) ou outros dados físicos
B-31		δ (7,54 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,38 (t, 1H), 7,23-7,16 (m, 3H), 5,96-5,84 (m, 1H), 2,56-2,42 (m, 2H), 1,56 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,16 (t, 3H),
B-32		δ (7,62-7,58 (m, 1H), 7,48 (d, 2H), 7,42 (d, 1H), 7,29-7,25 (m, 1H), 7,20 (d, 2H), 6,03-5,96 (m, 1H), 2,54-2,41 (m, 2H), 2,51 (d, 2H), 1,94-1,83 (m, 1H), 1,56 (d, 6H), 1,46 (d, 6H), 1,15 (t, 3H), 0,93 (d, 6H).
B-33		δ (7,61-7,54 (m, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,38-7,29 (m, 2H), 7,27-7,25 (m, 1H), 5,91-5,84 (m, 1H), 2,55-2,42 (m, 2H), 1,59-1,54 (m, 6H), 1,46 (d, 6H), 1,16 (t, 3H).
B-34		δ (7,47-7,44 (m, 2H), 7,41-7,36 (m, 2H), 7,26-7,23 (m, 1H), 7,15 (s, 1H), 6,00-5,94 (m, 1H), 2,57-2,44 (m, 2H), 1,55 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,17 (t, 3H).
B-35		δ (7,56 (d, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,29-7,21 (m, 2H), 7,08 (t, 1H), 5,99-5,90 (m, 1H), 2,56-2,41 (m, 2H), 1,57 (d, 6H), 1,46 (d, 6H), 1,16 (t, 3H).
B-36		δ (7,42 (d, 1H), 7,33 (dd, 1H), 7,25-7,16 (m, 3H), 7,03-7,00 (m, 1H), 5,87 (s, 1H), 2,57-2,42 (m, 2H), 2,25 (s, 3H), 1,55 (d, 6H), 1,45 (d, 6H), 1,17 (t, 3H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabele- cido) ou outros dados físicos
B-37		δ (7,54-7,58 (m, 1H), 7,48 (d, 2H), 7,40 (d, 1H), 7,24-7,22 (m, 1H), 6,94 (d, 2H), 6,03-5,95 (m, 1H), 4,58 (quintet, 1H), 2,52-2,39 (m, 2H), 1,56 (d, 6H), 1,46 (d, 6H), 1,36 (d, 6H), 1,15 (t, 3H).
B-38		δ (7,61-7,58 (m, 1H), 7,51 (d, 2H), 7,46-7,42 (m, 3H), 7,28-7,26 (m, 1H), 5,87 (br. s, 1H), 3,41 (quintet, 1H), 2,54-2,41 (m, 2H), 1,56 (d, 6H), 1,46 (d, 6H), 1,32 (d, 6H), 1,15 (t, 3H).
B-39		δ (7,91 (s, 1H), 7,71 (dd, 1H), 7,6 (m, 2H), 7,49 (d, 1H), 7,32 (s, 1H), 5,89 (s, 1H), 2,26 (s, 3H), 1,59 (d, 6H), 1,56 (d, 6H).
B-40		δ (7,38 (m, 2H), 7,27 (d, 1H), 7,13 (m, 2H), 7,02 (s, 1H), 5,84 (s, 1H), 2,3 (s, 3H), 2,2 (s, 3H), 1,56 (s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,47 (s, 3H), 1,42 (s, 3H).
B-41		δ (7,5 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,35 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,17 (m, 1H), 7,06 (m, 1H), 5,78 (s, 1H), 2,2 (s, 3H), 1,56 (d, 6H), 1,47 (d, 6H).
B-42		δ (7,4 (m, 4H), 7,24 (m, 1H), 7,17 (s, 1H), 6,0 (s, 1H), 2,21 (s, 3H), 1,54 (d, 6H), 1,45 (d, 6H).
B-43		δ (7,38 (d, 1H), 7,25 (m, 1H), 7,2 (m, 3H), 7,02 (s, 1H), 5,84 (s, 1H), 2,23 (s, 3H), 2,19 (s, 3H), 1,54 (d, 6H), 1,46 (s, 3H), 1,43 (s, 3H).

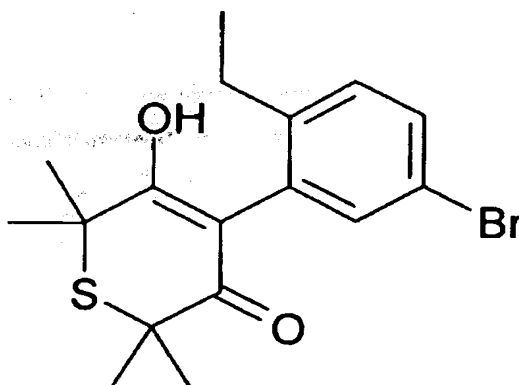
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabele- cido) ou outros dados físicos
B-44		δ (7,5 (m, 1H), 7,41 (d, 2H), 7,27 (m. 2H), 7,08 (t, 1H), 5,9 (s, 1H), 2,2 (s, 3H), 1,54 (s, 6H), 1,46 (s, 3H), 1,43 (s, 3H).
B-45		δ (7,49 (d, 1H), 7,41 (m, 1H), 7,37(m, 1H), 7,32 (m, 1H), 7,28 (s, 1H), 7,13 (m, 1H), 5,94 (s, 1H), 2,21 (s, 3H), 1,54 (s, 6H), 1,47 (s, 3H), 1,42 (s, 3H).
B-46		δ (7,51 (d, 1H), 7,42 (m, 3H), 7,32 (s, 1H), 7,27 (s, 1H), 5,8 (s, 1H), 2,2 (s, 3H), 1,56 (s, 6H), 1,47 (d, 6H).
B-47		δ (7,99 (s, 2H), 7,85 (s, 1H), 7,59 (m, 1H), 7,49 (m, 1H), 7,31 (s, 1H), 2,2 (s, 3H), 1,55 (b, 6H), 1,48 (b, 6H).
B-48		δ (7,42 (d, 1H), 7,38-7,34 (m, 1H), 7,32 (dd, 1H), 7,16 (d, 1H), 7,15 (s, 1H), 7,01 (d, 1H), 5,86 (br. s, 1H), 2,57-2,43 (m, 2H), 2,31 (s, 3H), 1,55 (d, 6H), 1,44 (d, 6H), 1,18 (t, 3H).
B-49		δ (7,69 (q, 4H), 7,57 (dd, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,31 (s, 1H), 5,81 (s, 1H), 2,21 (s, 3H), 1,57 (s, 6H), 1,46 (s, 6H).
B-50		δ (10,04 (s, 1H), 7,93 (d, 2H), 7,73 (d, 2H), 7,61 (dd, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,37 (s, 1H) 5,88 (b, 1H), 2,21 (s, 3H), 1,56 (d, 6H), 1,47 (d, 6H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que estabele- cido) ou outros dados físicos
B-51		δ (7,65 (m, 2H), 7,58 (m, 3H), 7,43 (d, 1H), 7,31 (s, 1H), 6,82 – 6,54 (t, 1H), 5,84 (s, 1H), 2,2 (s, 3H), 1,57 (d, 6H), 1,46 (d, 6H)
B-52		δ (7,66 (app. d, 2H), 7,62 (dd, 1H), 7,57 (app. d, 2H), 7,47 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 6,69 (t, 1H), 5,80 (br. s, 1H), 2,55-2,44 (m, 2H), 1,57 (br. s, 6H), 1,47 (app. d, 6H), 1,16 (t, 3H)
B-53		p.f. 79,5 °C; LC-MS (ES+) 381 (M+H) ⁺
B-54		δ (7,65-7,50 (m, 3H), 7,40-7,29 (m, 3H), 6,71 (t, 1H), 5,93 (br. s, 1H), 2,61-2,48 (m, 2H), 1,61-1,60 (m, 6H), 1,51-1,47 (m, 6H), 1,23-1,18 (m, 3H).

Exemplo 27: Preparação de 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-
tiopiran-3,5-diona

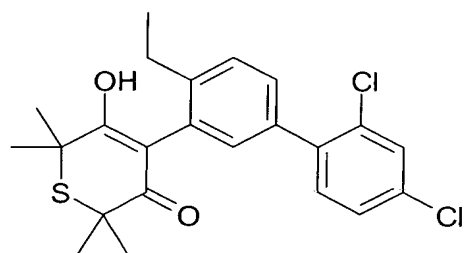


Etapa 1: Preparação de 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametiltiopiran-3,5-
diona



A uma solução de 2,2,6,6-tetrametiltiopiran-3,5-diona (preparada de acordo com o procedimento de E. Er e P. Margareta, *Helvetica Chimica Acta* (1992), 75(7), 2265-69) (1,8 g, 9,9 mmols) e *N,N*-dimetilaminopiridina (5,3 g, 4,34 mmols) em clorofórmio (60ml), é adicionado tolueno (18ml) em
 5 seguida triacetato de 5-bromo-2-etilfenilchumbo (6,2g, 1,09 mmol) em uma porção. A mistura resultante é aquecida ao refluxo durante 2 horas, em seguida deixada resfriar para temperatura ambiente, diluída com diclorometano e 1M de ácido clorídrico aquoso, e a fase orgânica é separada. A fase orgânica é concentrada sob pressão reduzida, e o resíduo é purificado por cromatografia instantânea sobre sílica-gel (hexano/acetato de etila, relação de
 10 95:5 a 7:3), fornecendo 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametiltiopiran-3,5-diona (2,42 g) como um sólido laranja.

Etapa 2: Preparação de 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametiltiopiran-3,5-diona

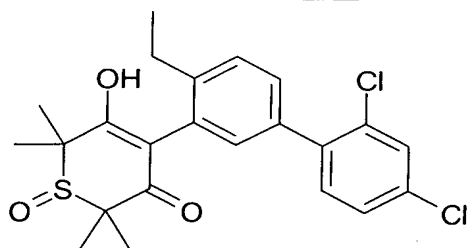


15

A um frasco de micro-ondas são adicionados 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametiltiopiran-3,5-diona (500 mg, 1,36 mmol), ácido 2,4-diclorofenilborônico (389 mg, 2,05 mmols), cloreto de [1,1-bis(difenilfosfino)ferroceno] paládio(II) (111mg, 0,000136 mol), e fluoreto de cério
 20 (620mg, 0,00408 mol), seguidos por 1,2-dimetóxietano desgaseificado (3ml)

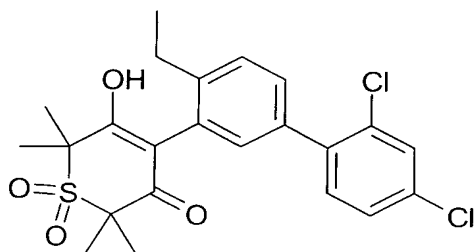
sob uma atmosfera de nitrogênio. A mistura é em seguida agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente, em seguida aquecida a 160°C sob irradiação de micro-ondas durante 15 minutos. A mistura reacional é resfriada para temperatura ambiente, e dividida entre 2M de ácido clorídrico aquoso e diclorometano. A fase orgânica é separada e concentrada sob pressão redu-
 5 zida. O resíduo é purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-tiopiran-3,5-diona (264 mg) como uma goma marrom.

Exemplo 28: Preparação de 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-
 10 1-oxotio-piran-3,5-diona



Uma mistura de 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametiltiopiran-3,5-diona (79mg, 0,1816 mmol), ácido peracético (1,8g, 7,2 mmols, 36 – 40 % de solução em ácido acético) e diclorometano (0,23ml) é
 15 agitada durante 4 horas em temperatura ambiente. A mistura reacional é dividida entre água e diclorometano, e a fase orgânica é separada em seguida concentrada sob pressão reduzida. O resíduo é purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-1-oxotiopiran-3,5-diona (32,9 mg) como uma goma clara.

Exemplo 29: Preparação de 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-
 20 1,1-dioxotiopiran-3,5-diona

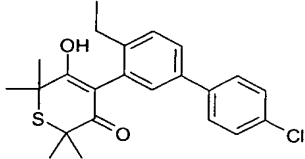
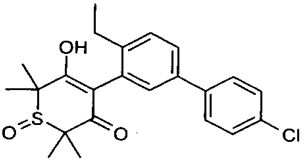
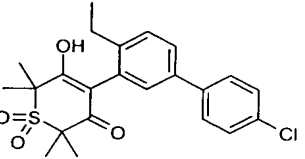
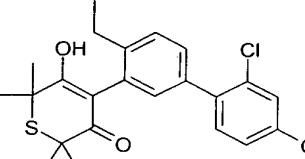


Uma mistura de 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametiltiopiran-3,5-diona (79 mg, 0,1816 mmol) e oxona (446 mg, 0,726

mmol) é agitada em temperatura ambiente durante 20 horas como a solução em metanol/água (1ml, relação de 1:1). A mistura reacional é em seguida dividida entre água e diclorometano, a fase orgânica é separada e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo é purificado por HPLC de fase reversa preparativa para fornecer 4-(2',4'-dicloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-1,1-dioxo-tiopiran-3,5-diona (24,6mg) como uma goma clara.

Mais compostos na Tabela C foram preparados por procedimentos análogos, de materiais de partida apropriados.

Tabela C

Composto Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
C-1		δ 7,55 (dd, 1H), 7,51-7,48 (m, 2H), 7,43-7,38 (m, 1H), 7,43-7,38 (m, 2H), 7,21 (d, 1H), 5,42 (br.s, 1H), 2,53-2,42 (m, 2H), 1,72 (app. d, 6H), 1,60 (app. d, 6H), 1,15 (t, 3H).
C-2		δ 7,58 (dd, 1H), 7,50 (d, 2H), 7,40 (d, 2H), 7,46 (d, 1H), 7,18 (d, 1H), 2,48 (m, 2H), 1,69 (s, 12H), 1,16 (t, 3H).
C-3		δ 7,60 (dd, 1H), 7,49 (d, 2H), 7,46 (d, 1H), 7,40 (d, 2H), 7,23 (d, 1H), 5,78 (s, 1H), 2,44 (m, 2H), 1,86 (s, 6H), 1,74 (s, 6H), 1,15 (t, 3H).
C-4		δ 7,52-7,31 (m, 5H), 7,14 (s, 0,65H, isômero A), 7,08 (s, 0,25H, isômero B), 5,87 (br. s, 0,25H, isômero B), 5,67 (br. s, 0,65H, isômero A), 2,62-2,48 (m, 2H), 1,76-1,59 (m, 12H), 1,28-1,19 (m, 3H)

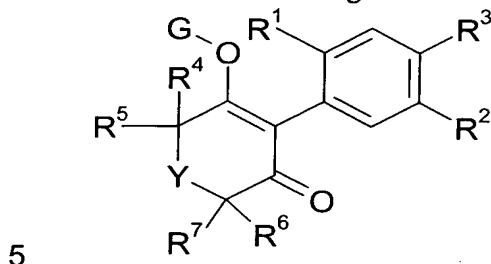
C-5		δ 7,59-7,31 (m, 5H); 7,25 (d, 0,7H, isômero A), 7,19 (d, 0,3H, isômero B), 5,90 (br. s, 0,3H, isômero B), 5,54 (br. s, 0,7H, isômero A), 2,62-2,47 (m, 2H); 1,17-1,61 (m, 12H); 1,26-1,18 (m, 3H)
C-6		Metanol- d_4 δ 7,55 (s, 1H); 7,40 (s, 2H); 7,35 (s, 2H); 7,03 (s, 1H); 2,18 (s, 3H); 1,65 (s, 6H), 1,60 (s, 6H)
C-7		Metanol- d_4 δ 7,53 (s, 1H), 7,36 (s, 2H), 7,34 (s, 2H), 7,09 (s, 0,5H, isômero A), 7,00 (s, 0,5H, isômero B), 2,16 (s, 1,5H, isômero A ou B), 2,13 (s, 1,5H, isômero A ou B), 1,69 (s, 3H, isômero A ou B), 1,67 (s, 3H, isômero A ou B), 1,62 (s, 6H, isômeros A e B)
C-8		Metanol- d_4 δ 7,53 (s, 1H); 7,37 (s, 2H), 7,33 (s, 2H), 7,03 (s, 1H); 2,13 (s, 3H); 1,72 (s, 12H)
C-9		δ 7,50-7,15 (m, 6H); 5,75 (br. s, 1H), 2,23 (s, 1H, isômero A), 2,18 (s, 2H, isômero B), 1,65 (br. s, 12H)
C-10		δ (7,51 (s, 1H); 7,46 (s, 2H); 7,33 (s, 2H), 7,16 (s, 0,5H, isômero A), 7,09 (s, 0,5H, isômero B), 6,16 (br. s, 1H), 2,55-2,45 (m, 2H); 1,76 (app. d, 6H); 1,62 (app. d, 6H); 1,20 (m, 3H)
C-11		δ (7,48 (s, 1H); 7,45 (s, 2H); 7,31 (s, 2H); 7,12 (s, 1H); 6,04 (br. s, 1H), 2,50-2,41 (m, 2H); 1,85 (s, 6H); 1,72 (app. d, 6H); 1,16 (t, 3H)

C-12		δ (7,56 (dd, 1H); 7,47-7,41 (m, 2H); 7,37-7,28 (m, 2,5H); 7,16 (d, 0,5H); 2,49-2,39 (m, 2H); 1,68 (app. d, 12H); 1,17-1,12 (m, 3H)
C-13		δ 7,59 (dd, 1H); 7,47-7,44 (m, 2H); 7,35 (dd, 1H); 7,30 (dd, 1H); 7,22 (d, 1H); 5,84 (br. s, 1H), 2,49-2,40 (m, 2H); 1,87 (app. d, 6H); 1,73 (s, 6H); 1,14 (t, 3H)

Os compostos das seguintes tabelas 1 a 294 podem ser obtidos de uma maneira análoga.

Tabela 1:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definido abaixo:

Composto Número	R ²	R ³
1,001	Fenila	H
1,002	2-fluorofenila	H
1,003	3-fluorofenila	H
1,004	4-fluorofenila	H
1,005	2-clorofenila	H
1,006	3-clorofenila	H
1,007	4-clorofenila	H
1,008	2-bromofenila	H
1,009	3-bromofenila	H
1,010	4-bromofenila	H

1,011	4- <i>terc</i> -butila	H
1,012	2-iodofenila	H
1,013	3-iodofenila	H
1,014	4-iodofenila	H
1,015	2-metilfenila	H
1,016	3-metilfenila	H
1,017	4-metilfenila	H
1,018	2-cianofenila	H
1,019	3-cianofenila	H
1,020	4-cianofenila	H
1,021	2-metóxifenila	H
1,022	3-metóxifenila	H
1,023	4-metóxifenila	H
1,024	2-difluorometóxifenila	H
1,025	3-difluorometóxifenila	H
1,026	4-difluorometóxifenila	H
1,027	2-difluorometilfenila	H
1,028	3-difluorometilfenila	H
1,029	4-difluorometilfenila	H
1,030	2-trifluorometilfenila	H
1,031	3-trifluorometilfenila	H
1,032	4-trifluorometilfenila	H
1,033	2-trifluorometóxifenila	H
1,034	3-trifluorometóxifenila	H
1,035	4-trifluorometóxifenila	H
1,036	4-metiltiofenila	H
1,037	4-metilsulfinilfenila	H
1,038	4-metilsulfonilfenila	H
1,039	4-trifluorometiltiofenila	H
1,040	4-trifluorometilsulfinilfenila	H
1,041	4-trifluorometilsulfonilfenila	H

1,042	2,3-difluorofenila	H
1,043	2,4-difluorofenila	H
1,044	2,5-difluorofenila	H
1,045	2,6-difluorofenila	H
1,046	3,4-difluorofenila	H
1,047	3,5-difluorofenila	H
1,048	2,3-diclorofenila	H
1,049	2,4-diclorofenila	H
1,050	2,5-diclorofenila	H
1,051	2,6-diclorofenila	H
1,052	3,4-diclorofenila	H
1,053	3,5-diclorofenila	H
1,054	4-cloro-2-cianofenila	H
1,055	4-cloro-3-cianofenila	H
1,056	4-cloro-2-fluorofenila	H
1,057	4-cloro-3-fluorofenila	H
1,058	4-cloro-2-metóxifenila	H
1,059	4-cloro-3-metóxifenila	H
1,060	4-cloro-2-metilfenila	H
1,061	4-cloro-3-metilfenila	H
1,062	4-cloro-2-difluorometóxifenila	H
1,063	4-cloro-3-difluorometóxifenila	H
1,064	4-cloro-2-trifluorometóxifenila	H
1,065	4-cloro-3-trifluorometóxifenila	H
1,066	4-cloro-2-difluorometilfenila	H
1,067	4-cloro-3-difluorometilfenila	H
1,068	4-cloro-2-trifluorometilfenila	H
1,069	4-cloro-3-trifluorometilfenila	H
1,070	4-cloro-2,3-difluorofenila	H
1,071	4-cloro-2,5-difluorofenila	H
1,072	4,-cloro-2,6-difluorofenila	H

1,073	2,4-dicloro-3-fluorofenila	H
1,074	2,4-dicloro-5-fluorofenila	H
1,075	2,4-dicloro-6-fluorofenila	H
1,076	2,3,4-triclorofenila	H
1,077	2,3,5-triclorofenila	H
1,078	2,3,6-triclorofenila	H
1,079	2,4,5-triclorofenila	H
1,080	2,4,6-triclorofenila	H
1,081	2,3,4-trifluorofenila	H
1,082	2,3,5-trifluorofenila	H
1,083	2,3,6-trifluorofenila	H
1,084	2,4,5-trifluorofenila	H
1,085	2,4,6-trifluorofenila	H
1,086	2-flúor-4-trifluorometilfenila	H
1,087	3-flúor-4-trifluorometilfenila	H
1,088	2-cloropiridin-5-ila	H
1,089	3-cloropiridinil-5-ila	H
1,090	2-metilpiridin-5-ila	H
1,091	3-metilpiridinil-5-ila	H
1,092	2-trifluorometilpiridin-5-ila	H
1,093	3-trifluorometilpiridin-5-ila	H
1,094	2-cloro-3-metilpiridin-5-ila	H
1,095	2-cloro-4-metilpiridin-5-ila	H
1,096	6-cloro-2-metilpiridin-3-ila	H
1,097	2,3-dicloropiridin-5-ila	H
1,098	2,4-dicloropiridin-5-ila	H
1,099	2,6-dicloropiridin-3-ila	H
1,100	pirazin-2-ila	H
1,101	2-cloropirazin-5-ila	H
1,102	2-bromopirazin-5-ila	H
1,103	piridazin-3-ila	H

1,104	6-bromopiridazin-3-ila	H
1,105	6-cloropiridazin-3-ila	H
1,106	pirimidin-5-ila	H
1,107	2-bromopirimidin-5-ila	H
1,108	5-bromopirimidin-2-ila	H
1,109	2-cloropirimidin-5-ila	H
1,110	5-cloropirimidin-2-ila	H
1,111	2-furila	H
1,112	3-furila	H
1,113	2-tienila	H
1,114	3-tienila	H
1,115	4-bromotien-2-ila	H
1,116	5-bromotien-2-ila	H
1,117	4-clorotien-2-ila	H
1,118	5-clorotien-2-ila	H
1,119	pirazol-1-ila	H
1,120	3-cloropirazol-1-ila	H
1,121	4-cloropirazol-1-ila	H
1,122	1-metilpirazol-4-ila	H
1,123	1-metil-3-trifluorometilpirazol-5-ila	H
1,124	2-tiazolila	H
1,125	4-metiltiazol-2-ila	H
1,126	5-metiltiazol-2-ila	H
1,127	Fenila	CH ₃
1,128	2-fluorofenila	CH ₃
1,129	3-fluorofenila	CH ₃
1,130	4-fluorofenila	CH ₃
1,131	2-clorofenila	CH ₃
1,132	3-clorofenila	CH ₃
1,133	4-clorofenila	CH ₃
1,134	2-bromofenila	CH ₃

1,135	3-bromofenila	CH ₃
1,136	4-bromofenila	CH ₃
1,137	4- <i>terc</i> -butila	CH ₃
1,138	2-iodofenila	CH ₃
1,139	3-iodofenila	CH ₃
1,140	4-iodofenila	CH ₃
1,141	2-metilfenila	CH ₃
1,142	3-metilfenila	CH ₃
1,143	4-metilfenila	CH ₃
1,144	2-cianofenila	CH ₃
1,145	3-cianofenila	CH ₃
1,146	4-cianofenila	CH ₃
1,147	2-metóxifenila	CH ₃
1,148	3-metóxifenila	CH ₃
1,149	4-metóxifenila	CH ₃
1,150	2-difluorometóxifenila	CH ₃
1,151	3-difluorometóxifenila	CH ₃
1,152	4-difluorometóxifenila	CH ₃
1,153	2-difluorometilfenila	CH ₃
1,154	3-difluorometilfenila	CH ₃
1,155	4-difluorometilfenila	CH ₃
1,156	2-trifluorometilfenila	CH ₃
1,157	3-trifluorometilfenila	CH ₃
1,158	4-trifluorometilfenila	CH ₃
1,159	2-trifluorometóxifenila	CH ₃
1,160	3-trifluorometóxifenila	CH ₃
1,161	4-trifluorometóxifenila	CH ₃
1,162	4-metiltiofenila	CH ₃
1,163	4-metilsulfinilfenila	CH ₃
1,164	4-metilsulfonilfenila	CH ₃
1,165	4-trifluorometiltiofenila	CH ₃

1,166	4-trifluorometilsulfinilfenila	CH ₃
1,167	4-trifluorometilsulfonilfenila	CH ₃
1,168	2,3-difluorofenila	CH ₃
1,169	2,4-difluorofenila	CH ₃
1,170	2,5-difluorofenila	CH ₃
1,171	2,6-difluorofenila	CH ₃
1,172	3,4-difluorofenila	CH ₃
1,173	3,5-difluorofenila	CH ₃
1,174	2,3-diclorofenila	CH ₃
1,175	2,4-diclorofenila	CH ₃
1,176	2,5-diclorofenila	CH ₃
1,177	2,6-diclorofenila	CH ₃
1,178	3,4-diclorofenila	CH ₃
1,179	3,5-diclorofenila	CH ₃
1,180	4-cloro-2-cianofenila	CH ₃
1,181	4-cloro-3-cianofenila	CH ₃
1,182	4-cloro-2-fluorofenila	CH ₃
1,183	4-cloro-3-fluorofenila	CH ₃
1,184	4-cloro-2-metóxifenila	CH ₃
1,185	4-cloro-3-metóxifenila	CH ₃
1,186	4-cloro-2-metilfenila	CH ₃
1,187	4-cloro-3-metilfenila	CH ₃
1,188	4-cloro-2-difluorometóxifenila	CH ₃
1,189	4-cloro-3-difluorometóxifenila	CH ₃
1,190	4-cloro-2-trifluorometóxifenila	CH ₃
1,191	4-cloro-3-trifluorometóxifenila	CH ₃
1,192	4-cloro-2-difluorometilfenila	CH ₃
1,193	4-cloro-3-difluorometilfenila	CH ₃
1,194	4-cloro-2-trifluorometilfenila	CH ₃
1,195	4-cloro-3-trifluorometilfenila	CH ₃
1,196	4-cloro-2,3-difluorofenila	CH ₃

1,197	4-cloro-2,5-difluorofenila	CH ₃
1,198	4,-cloro-2,6-difluorofenila	CH ₃
1,199	2,4-dicloro-3-fluorofenila	CH ₃
1,200	2,4-dicloro-5-fluorofenila	CH ₃
1,201	2,4-dicloro-6-fluorofenila	CH ₃
1,202	2,3,4-triclorofenila	CH ₃
1,203	2,3,5-triclorofenila	CH ₃
1,204	2,3,6-triclorofenila	CH ₃
1,205	2,4,5-triclorofenila	CH ₃
1,206	2,4,6-triclorofenila	CH ₃
1,207	2,3,4-trifluorofenila	CH ₃
1,208	2,3,5-trifluorofenila	CH ₃
1,209	2,3,6-trifluorofenila	CH ₃
1,210	2,4,5-trifluorofenila	CH ₃
1,211	2,4,6-trifluorofenila	CH ₃
1,212	2-fluor-4-trifluorometilfenila	CH ₃
1,213	3-fluor-4-trifluorometilfenila	CH ₃
1,214	2-cloropiridin-5-ila	CH ₃
1,215	3-cloropiridinil-5-ila	CH ₃
1,216	2-metilpiridin-5-ila	CH ₃
1,217	3-metilpiridinil-5-ila	CH ₃
1,218	2-trifluorometilpiridin-5-ila	CH ₃
1,219	3-trifluorometilpiridin-5-ila	CH ₃
1,220	2-cloro-3-metilpiridin-5-ila	CH ₃
1,221	2-cloro-4-metilpiridin-5-ila	CH ₃
1,222	6-cloro-2-metilpiridin-3-ila	CH ₃
1,223	2,3-dicloropiridin-5-ila	CH ₃
1,224	2,4-dicloropiridin-5-ila	CH ₃
1,225	2,6-dicloropiridin-3-ila	CH ₃
1,226	pirazin-2-ila	CH ₃
1,227	2-cloropirazin-5-ila	CH ₃

1,228	2-bromopirazin-5-ila	CH ₃
1,229	piridazin-3-ila	CH ₃
1,230	6-bromopiridazin-3-ila	CH ₃
1,231	6-cloropiridazin-3-ila	CH ₃
1,232	pirimidin-5-ila	CH ₃
1,233	2-bromopirimidin-5-ila	CH ₃
1,234	5-bromopirimidin-2-ila	CH ₃
1,235	2-cloropirimidin-5-ila	CH ₃
1,236	5-cloropirimidin-2-ila	CH ₃
1,237	2-furila	CH ₃
1,238	3-furila	CH ₃
1,239	2-tienila	CH ₃
1,240	3-tienila	CH ₃
1,241	4-bromotien-2-ila	CH ₃
1,242	5-bromotien-2-ila	CH ₃
1,243	4-clorotien-2-ila	CH ₃
1,244	5-clorotien-2-ila	CH ₃
1,245	pirazol-1-ila	CH ₃
1,246	3-cloropirazol-1-ila	CH ₃
1,247	4-cloropirazol-1-ila	CH ₃
1,248	1-metilpirazol-4-ila	CH ₃
1,249	1-metil-3-trifluorometilpirazol-5-ila	CH ₃
1,250	2-tiazolila	CH ₃
1,251	4-metiltiazol-2-ila	CH ₃
1,252	5-metiltiazol-2-ila	CH ₃
1,253	Fenila	Cl
1,254	2-fluorofenila	Cl
1,255	3-fluorofenila	Cl
1,256	4-fluorofenila	Cl
1,257	2-clorofenila	Cl
1,258	3-clorofenila	Cl

1,259	4-clorofenila	Cl
1,260	2-bromofenila	Cl
1,261	3-bromofenila	Cl
1,262	4-bromofenila	Cl
1,263	4- <i>terc</i> -butila	Cl
1,264	2-iodofenila	Cl
1,265	3-iodofenila	Cl
1,266	4-iodofenila	Cl
1,267	2-metilfenila	Cl
1,268	3-metilfenila	Cl
1,269	4-metilfenila	Cl
1,270	2-cianofenila	Cl
1,271	3-cianofenila	Cl
1,272	4-cianofenila	Cl
1,273	2-metóxifenila	Cl
1,274	3-metóxifenila	Cl
1,275	4-metóxifenila	Cl
1,276	2-difluorometóxifenila	Cl
1,277	3-difluorometóxifenila	Cl
1,278	4-difluorometóxifenila	Cl
1,279	2-difluorometilfenila	Cl
1,280	3-difluorometilfenila	Cl
1,281	4-difluorometilfenila	Cl
1,282	2-trifluorometilfenila	Cl
1,283	3-trifluorometilfenila	Cl
1,284	4-trifluorometilfenila	Cl
1,285	2-trifluorometóxifenila	Cl
1,286	3-trifluorometóxifenila	Cl
1,287	4-trifluorometóxifenila	Cl
1,288	4-metiltiofenila	Cl
1,289	4-metilsulfinilfenila	Cl

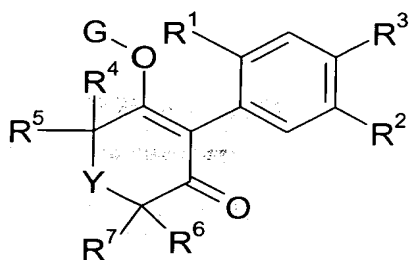
1,290	4-metilsulfonilfenila	Cl
1,291	4-trifluorometiltiofenila	Cl
1,292	4-trifluorometilsulfinilfenila	Cl
1,293	4-trifluorometilsulfonilfenila	Cl
1,294	2,3-difluorofenila	Cl
1,295	2,4-difluorofenila	Cl
1,296	2,5-difluorofenila	Cl
1,297	2,6-difluorofenila	Cl
1,298	3,4-difluorofenila	Cl
1,299	3,5-difluorofenila	Cl
1,300	2,3-diclorofenila	Cl
1,301	2,4-diclorofenila	Cl
1,302	2,5-diclorofenila	Cl
1,303	2,6-diclorofenila	Cl
1,304	3,4-diclorofenila	Cl
1,305	3,5-diclorofenila	Cl
1,306	4-cloro-2-cianofenila	Cl
1,307	4-cloro-3-cianofenila	Cl
1,308	4-cloro-2-fluorofenila	Cl
1,309	4-cloro-3-fluorofenila	Cl
1,310	4-cloro-2-metóxifenila	Cl
1,311	4-cloro-3-metóxifenila	Cl
1,312	4-cloro-2-metilfenila	Cl
1,313	4-cloro-3-metilfenila	Cl
1,314	4-cloro-2-difluorometóxifenila	Cl
1,315	4-cloro-3-difluorometóxifenila	Cl
1,316	4-cloro-2-trifluorometóxifenila	Cl
1,317	4-cloro-3-trifluorometóxifenila	Cl
1,318	4-cloro-2-difluorometilfenila	Cl
1,319	4-cloro-3-difluorometilfenila	Cl
1,320	4-cloro-2-trifluorometilfenila	Cl

1,321	4-cloro-3-trifluorometilfenila	Cl
1,322	4-cloro-2,3-difluorofenila	Cl
1,323	4-cloro-2,5-difluorofenila	Cl
1,324	4,-cloro-2,6-difluorofenila	Cl
1,325	2,4-dicloro-3-fluorofenila	Cl
1,326	2,4-dicloro-5-fluorofenila	Cl
1,327	2,4-dicloro-6-fluorofenila	Cl
1,328	2,3,4-triclorofenila	Cl
1,329	2,3,5-triclorofenila	Cl
1,330	2,3,6-triclorofenila	Cl
1,331	2,4,5-triclorofenila	Cl
1,332	2,4,6-triclorofenila	Cl
1,333	2,3,4-trifluorofenila	Cl
1,334	2,3,5-trifluorofenila	Cl
1,335	2,3,6-trifluorofenila	Cl
1,336	2,4,5-trifluorofenila	Cl
1,337	2,4,6-trifluorofenila	Cl
1,338	2-flúor-4-trifluorometilfenila	Cl
1,339	3-flúor-4-trifluorometilfenila	Cl
1,340	2-cloropiridin-5-ila	Cl
1,341	3-cloropiridinil-5-ila	Cl
1,342	2-metilpiridin-5-ila	Cl
1,343	3-metilpiridinil-5-ila	Cl
1,344	2-trifluorometilpiridin-5-ila	Cl
1,345	3-trifluorometilpiridin-5-ila	Cl
1,346	2-cloro-3-metilpiridin-5-ila	Cl
1,347	2-cloro-4-metilpiridin-5-ila	Cl
1,348	6-cloro-2-metilpiridin-3-ila	Cl
1,349	2,3-dicloropiridin-5-ila	Cl
1,350	2,4-dicloropiridin-5-ila	Cl
1,351	2,6-dicloropiridin-3-ila	Cl

1,352	pirazin-2-ila	CI
1,353	2-cloropirazin-5-ila	CI
1,354	2-bromopirazin-5-ila	CI
1,355	piridazin-3-ila	CI
1,356	6-bromopiridazin-3-ila	CI
1,357	6-cloropiridazin-3-ila	CI
1,358	pirimidin-5-ila	CI
1,359	2-bromopirimidin-5-ila	CI
1,360	5-bromopirimidin-2-ila	CI
1,361	2-cloropirimidin-5-ila	CI
1,362	5-cloropirimidin-2-ila	CI
1,363	2-furila	CI
1,364	3-furila	CI
1,365	2-tienila	CI
1,366	3-tienila	CI
1,367	4-bromotien-2-ila	CI
1,368	5-bromotien-2-ila	CI
1,369	4-clorotien-2-ila	CI
1,370	5-clorotien-2-ila	CI
1,371	pirazol-1-ila	CI
1,372	3-cloropirazol-1-ila	CI
1,373	4-cloropirazol-1-ila	CI
1,374	1-metilpirazol-4-ila	CI
1,375	1-metil-3-trifluorometilpirazol-5-ila	CI
1,376	2-tiazolila	CI
1,377	4-metiltiazol-2-ila	CI
1,378	5-metiltiazol-2-ila	CI

Tabela 2:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

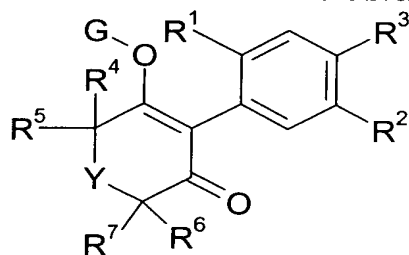


em que Y é O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 3:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

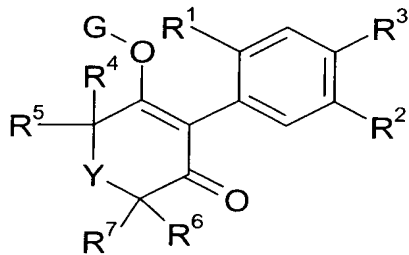


em que Y é O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 4:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

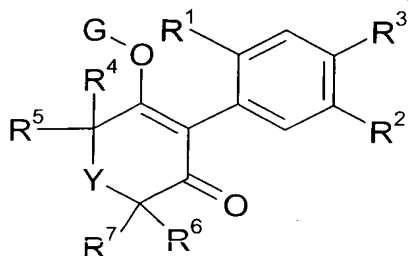


em que Y é O, R¹ é metila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 5:

15

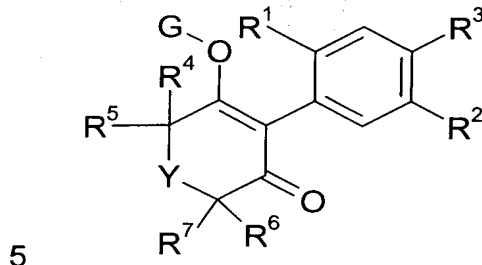
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 6:

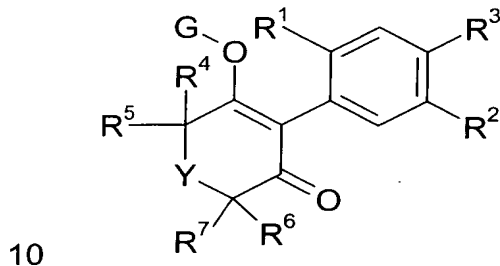
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é cloro, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 7:

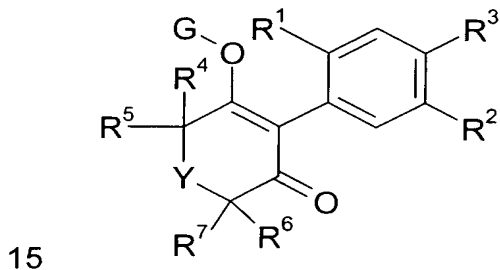
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 8:

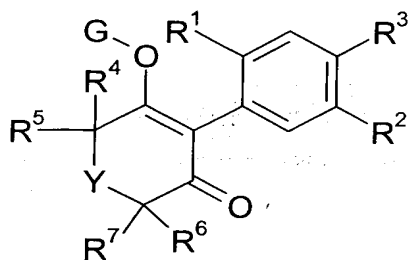
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 9:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

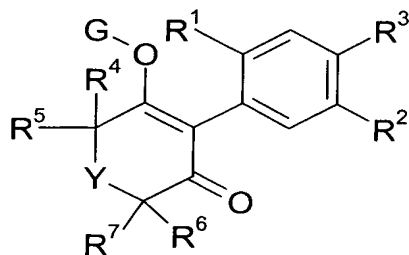


em que Y é O, R¹ é cloro, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 10:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

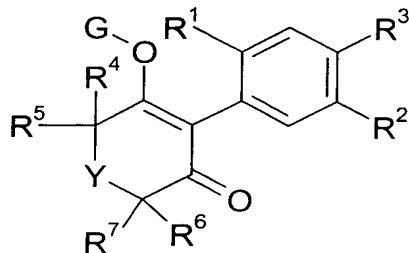


em que Y é O, R¹ é metila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 11:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

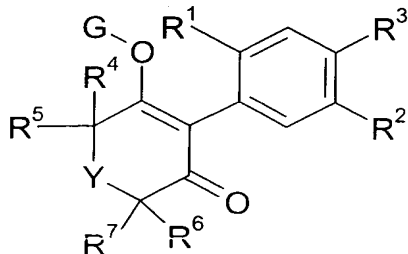


em que Y é O, R¹ é etila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 12:

15

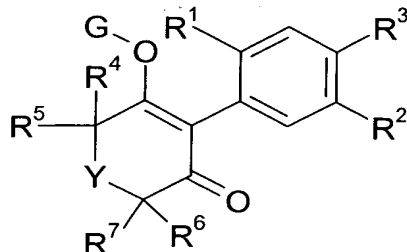
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é cloro, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 13:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



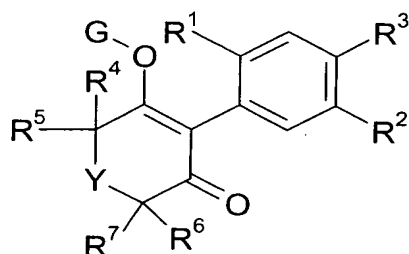
5

em que Y é O, R¹ é metila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 14:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

10

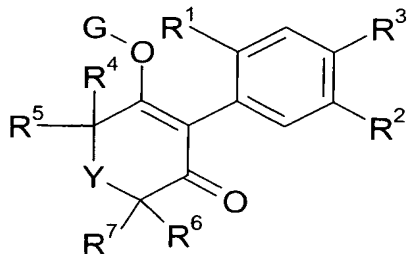


em que Y é O, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 15:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

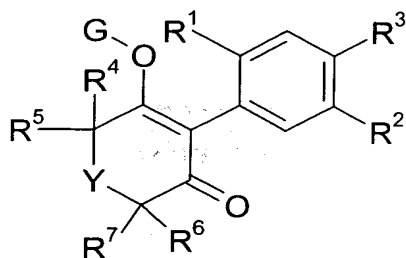


em que Y é O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 16:

20

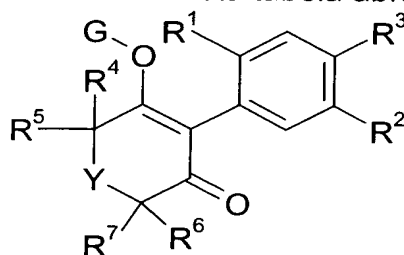
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 17:

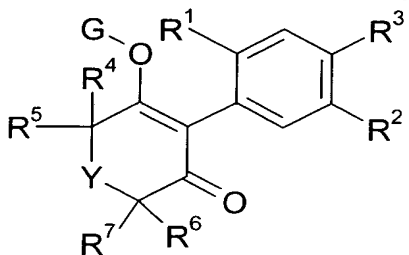
- 5 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 18:

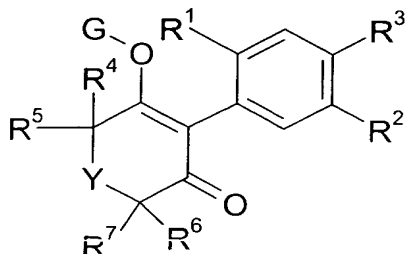
- 10 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 19:

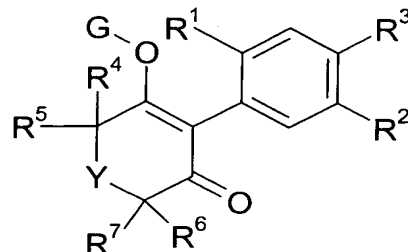
- 15 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é metóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 20:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

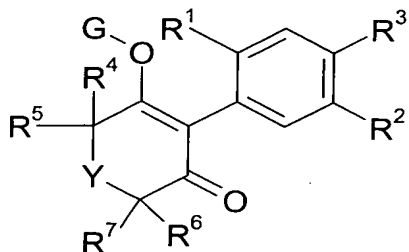


5

em que Y é O, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é metóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 21:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

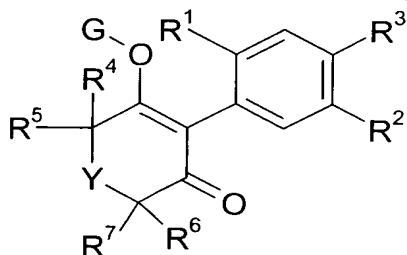


10

em que Y é O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é metóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 22:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

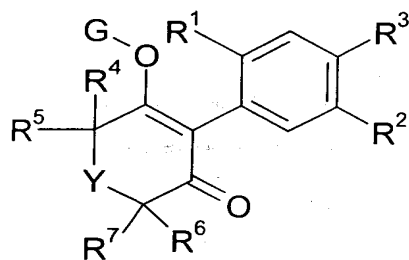


15

em que Y é S, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 23:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

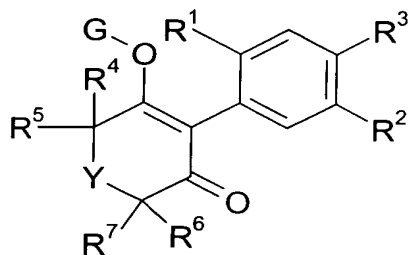


em que Y é S, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 24:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

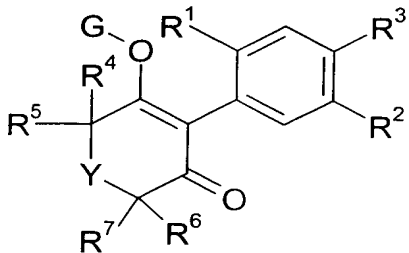


em que Y é S, R¹ é cloro, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 25:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

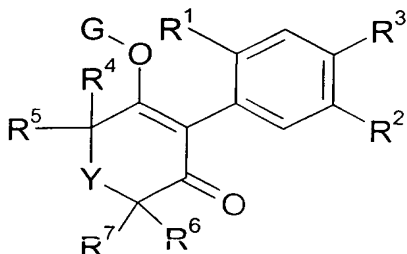


em que Y é S, R¹ é metila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 26:

15

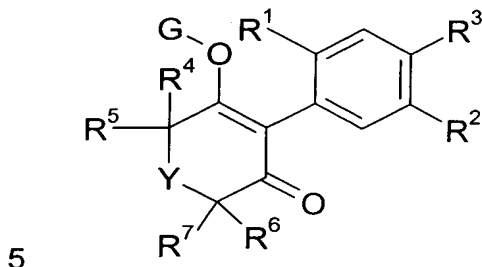
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é etila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 27:

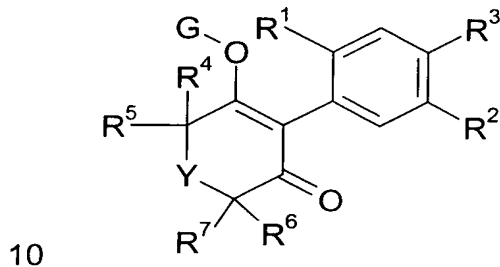
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é cloro, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 28:

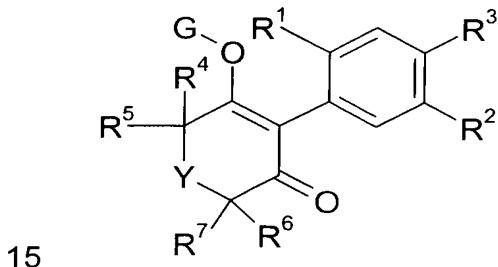
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é metila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 29:

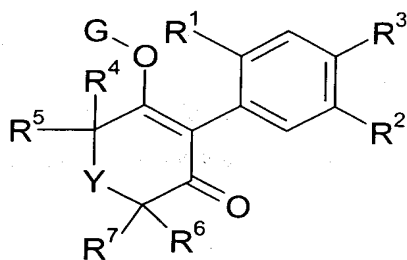
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é etila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 30:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

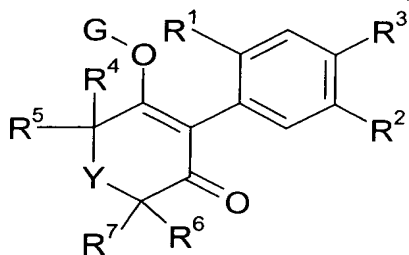


em que Y é S, R¹ é cloro, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 31:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

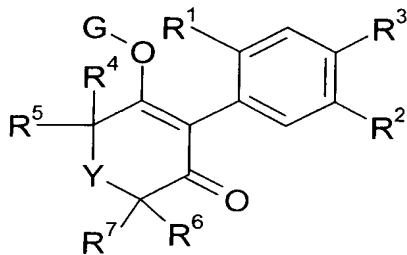


em que Y é S, R¹ é metila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 32:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

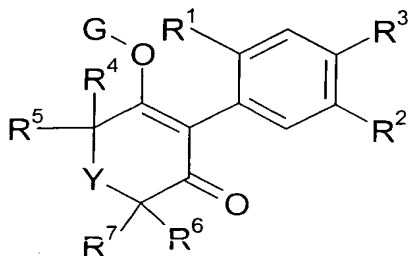


em que Y é S, R¹ é etila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 33:

15

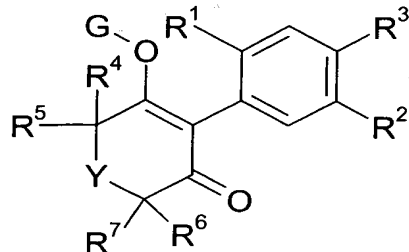
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é cloro, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 34:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

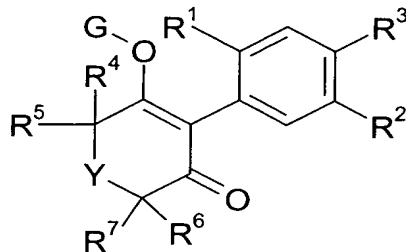


5

em que Y é S, R¹ é metila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 35:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

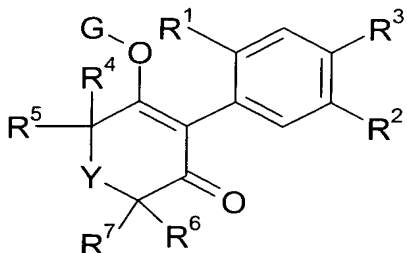


10

em que Y é S, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 36:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

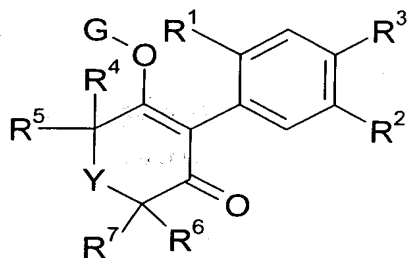


15

em que Y é S, R¹ é cloro, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 37:

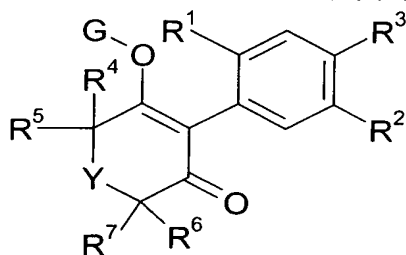
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 38:

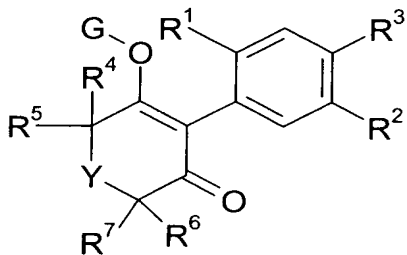
5 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 39:

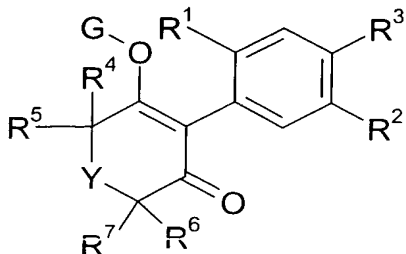
10 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é cloro, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 40:

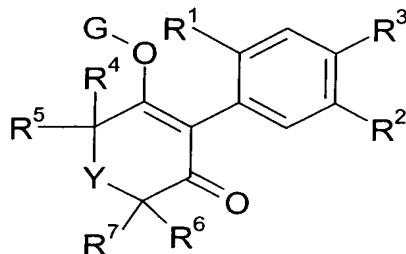
15 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 41:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

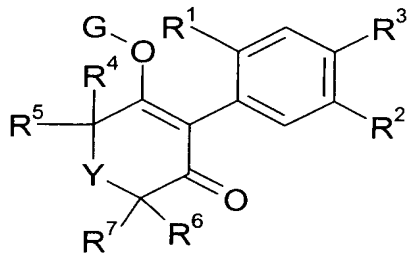


5

em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 42:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

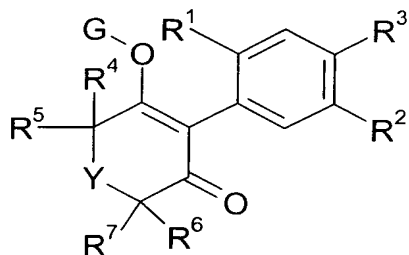


10

em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 43:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

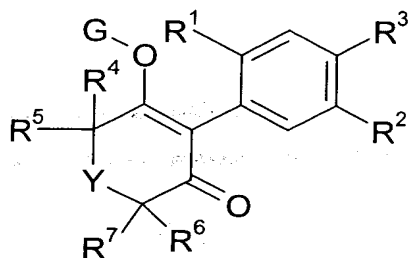


15

em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 44:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

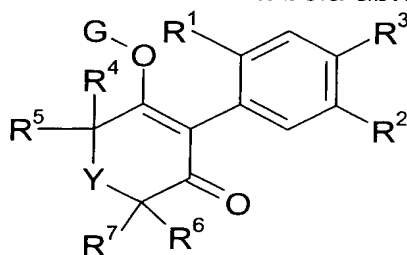


em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 45:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

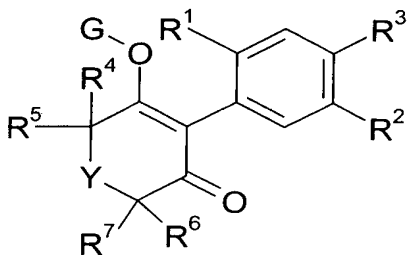


em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 46:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

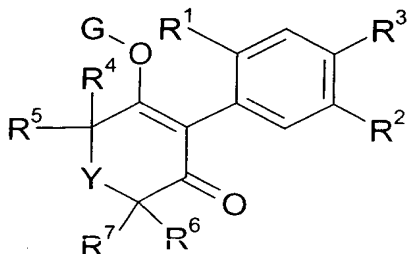


em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 47:

15

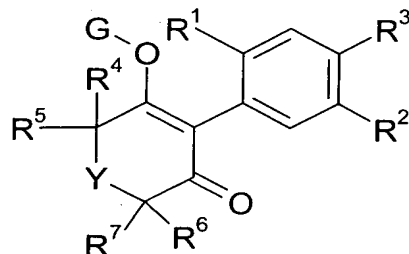
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 48:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

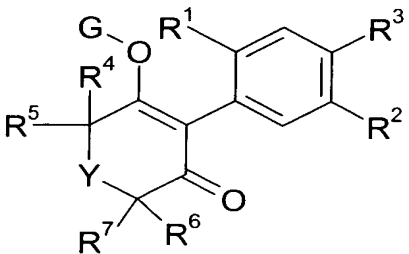


5

em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 49:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

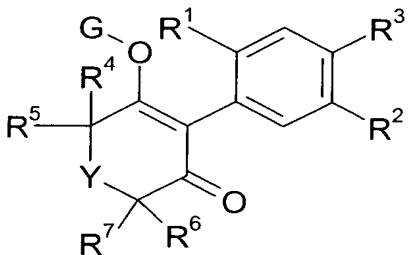


10

em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 50:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

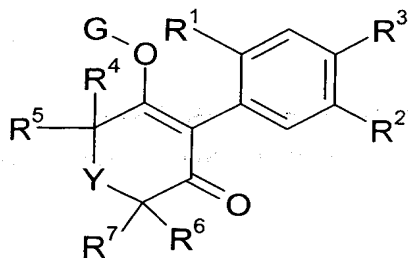


15

em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 51:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

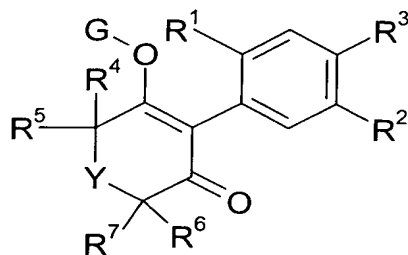


em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 52:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

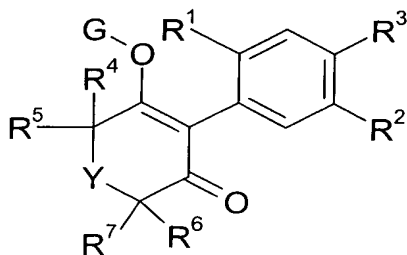


em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 53:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

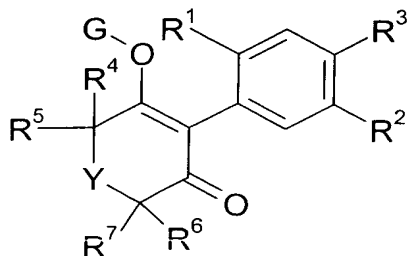


em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 54:

15

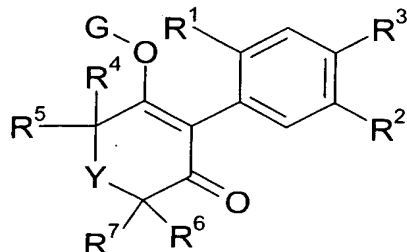
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 55:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

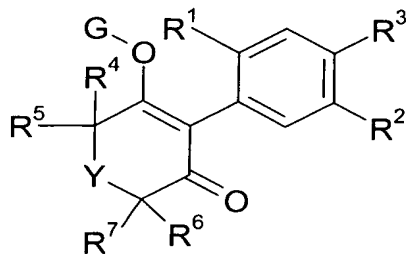


5

em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 56:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

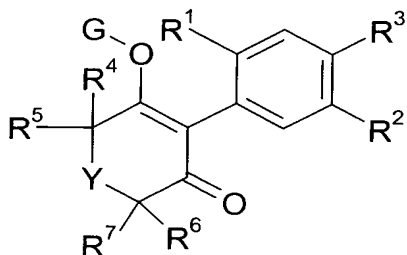


10

em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 57:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

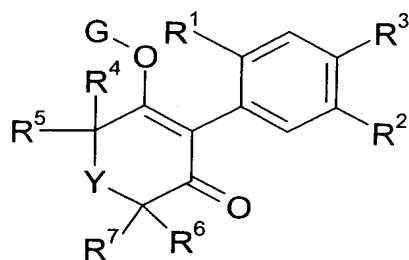


15

em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 58:

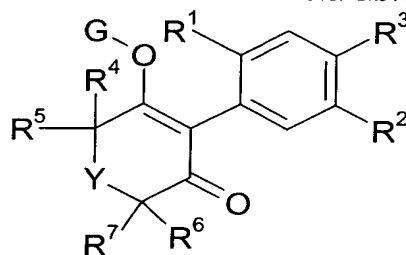
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 59:

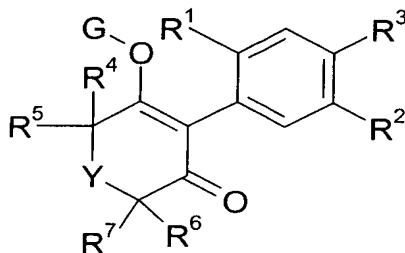
5 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 60:

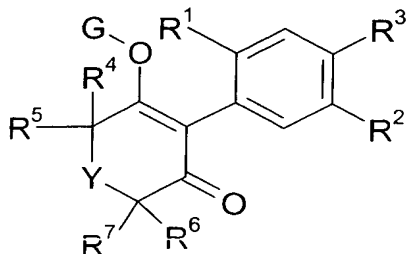
10 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 61:

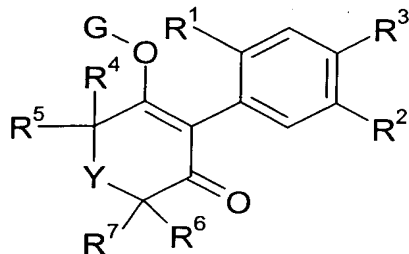
15 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 é metila, R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 62:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

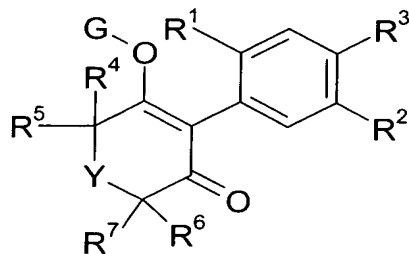


5

em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 é metila, R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 63:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

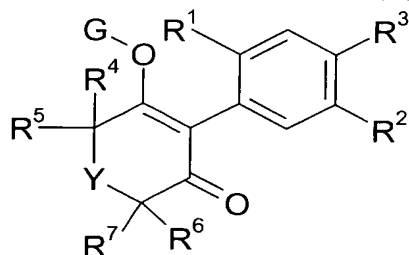


10

em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^4 é metila, R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 64:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

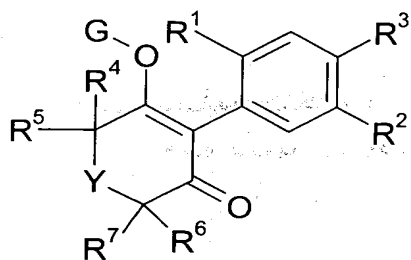


15

em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 65:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

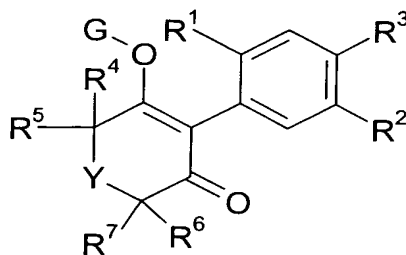


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 66:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

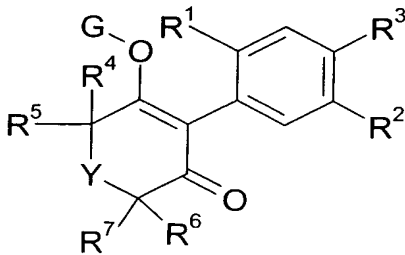


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 67:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

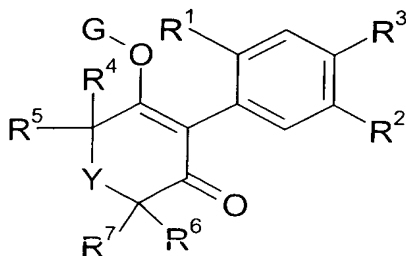


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 e R^6 são metila, R^5 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 68:

15

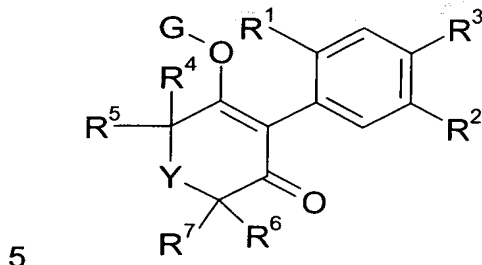
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 e R^6 são metila, R^5 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 69:

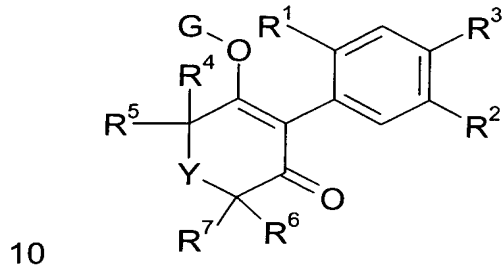
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^4 e R^6 são metila, R^5 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 70:

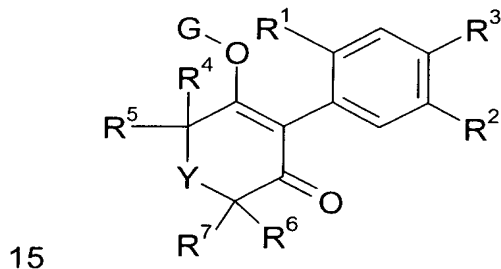
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 , R^5 e R^6 são metila, R^7 é hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 71:

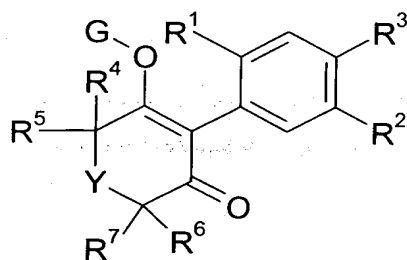
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 , R^5 e R^6 são metila, R^7 é hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 72:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

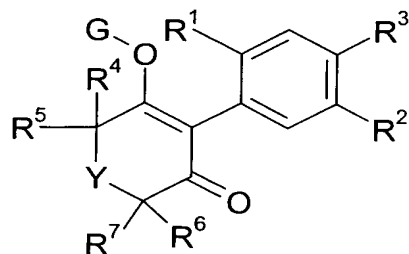


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^4 , R^5 e R^6 são metila, R^7 é hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 73:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

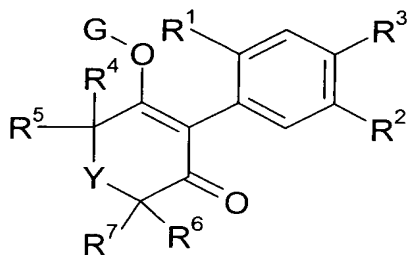


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 74:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

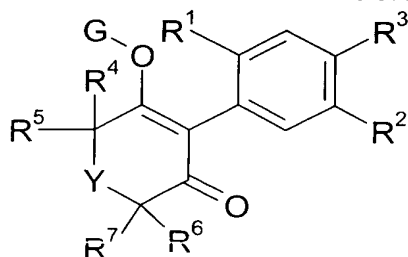


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 75:

15

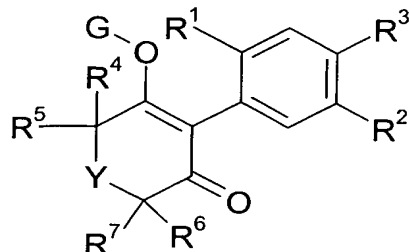
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 76:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

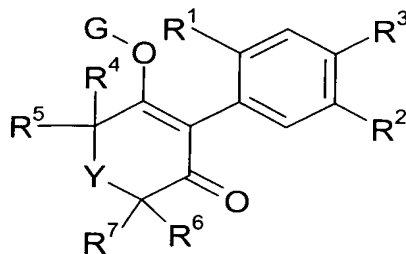


5

Em que Y é $C=O$, R^1 é metila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 77:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

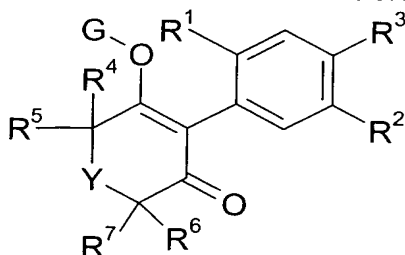


10

em que Y é $C=O$, R^1 é etila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 78:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

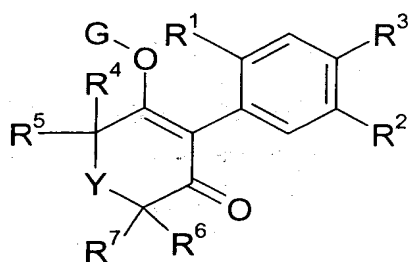


15

em que Y é $C=O$, R^1 é etila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 79:

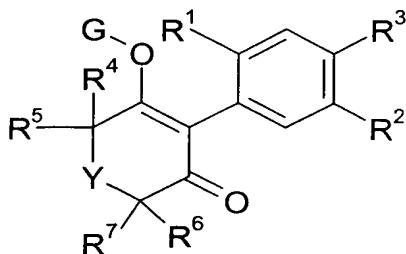
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 80:

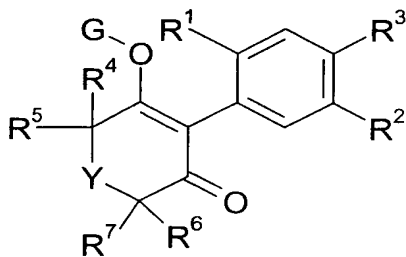
- 5 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 81:

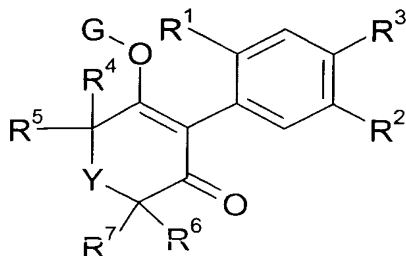
- 10 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 82:

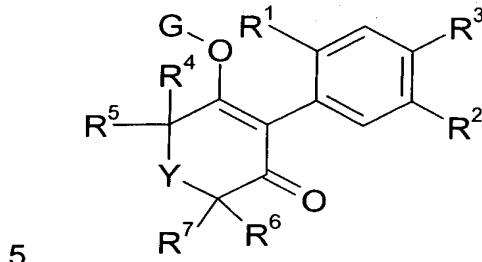
- 15 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 83:

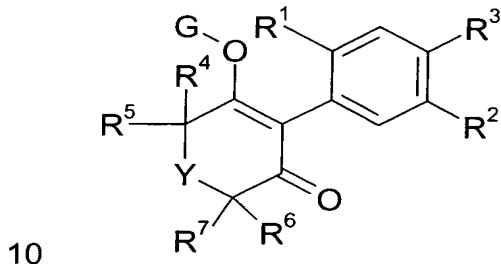
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 84:

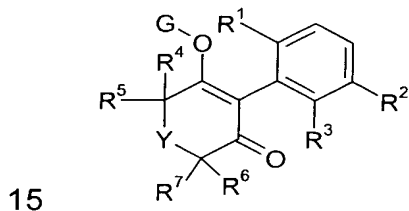
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ é cloro, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 85:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definido abaixo:

Composto Número	R ²	R ³
85,001	Fenila	CH ₃
85,002	2-fluorofenila	CH ₃

85,003	3-fluorofenila	CH ₃
85,004	4-fluorofenila	CH ₃
85,005	2-clorofenila	CH ₃
85,006	3-clorofenila	CH ₃
85,007	4-clorofenila	CH ₃
85,008	2-bromofenila	CH ₃
85,009	3-bromofenila	CH ₃
85,010	4-bromofenila	CH ₃
85,011	4- <i>terc</i> -butila	CH ₃
85,012	2-iodofenila	CH ₃
85,013	3-iodofenila	CH ₃
85,014	4-iodofenila	CH ₃
85,015	2-metilfenila	CH ₃
85,016	3-metilfenila	CH ₃
85,017	4-metilfenila	CH ₃
85,018	2-cianofenila	CH ₃
85,019	3-cianofenila	CH ₃
85,020	4-cianofenila	CH ₃
85,021	2-metóxifenila	CH ₃
85,022	3-metóxifenila	CH ₃
85,023	4-metóxifenila	CH ₃
85,024	2-difluorometóxifenila	CH ₃
85,025	3-difluorometóxifenila	CH ₃
85,026	4-difluorometóxifenila	CH ₃
85,027	2-difluorometilfenila	CH ₃
85,028	3-difluorometilfenila	CH ₃
85,029	4-difluorometilfenila	CH ₃
85,030	2-trifluorometilfenila	CH ₃
85,031	3-trifluorometilfenila	CH ₃
85,032	4-trifluorometilfenila	CH ₃
85,033	2-trifluorometóxifenila	CH ₃

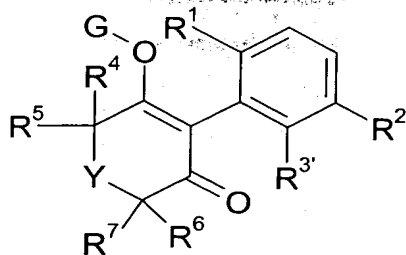
85,034	3-trifluorometóxifenila	CH ₃
85,035	4-trifluorometóxifenila	CH ₃
85,036	4-metiltiofenila	CH ₃
85,037	4-metilsulfinilfenila	CH ₃
85,038	4-metilsulfonilfenila	CH ₃
85,039	4-trifluorometiltiofenila	CH ₃
85,040	4-trifluorometilsulfinilfenila	CH ₃
85,041	4-trifluorometilsulfonilfenila	CH ₃
85,042	2,3-difluorofenila	CH ₃
85,043	2,4-difluorofenila	CH ₃
85,044	2,5-difluorofenila	CH ₃
85,045	2,6-difluorofenila	CH ₃
85,046	3,4-difluorofenila	CH ₃
85,047	3,5-difluorofenila	CH ₃
85,048	2,3-diclorofenila	CH ₃
85,049	2,4-diclorofenila	CH ₃
85,050	2,5-diclorofenila	CH ₃
85,051	2,6-diclorofenila	CH ₃
85,052	3,4-diclorofenila	CH ₃
85,053	3,5-diclorofenila	CH ₃
85,054	4-cloro-2-cianofenila	CH ₃
85,055	4-cloro-3-cianofenila	CH ₃
85,056	4-cloro-2-fluorofenila	CH ₃
85,057	4-cloro-3-fluorofenila	CH ₃
85,058	4-cloro-2-metóxifenila	CH ₃
85,059	4-cloro-3-metóxifenila	CH ₃
85,060	4-cloro-2-metilfenila	CH ₃
85,061	4-cloro-3-metilfenila	CH ₃
85,062	4-cloro-2-difluorometóxifenila	CH ₃
85,063	4-cloro-3-difluorometóxifenila	CH ₃
85,064	4-cloro-2-trifluorometóxifenila	CH ₃

85,065	4-cloro-3-trifluorometóxfenila	CH ₃
85,066	4-cloro-2-difluorometilfenila	CH ₃
85,067	4-cloro-3-difluorometilfenila	CH ₃
85,068	4-cloro-2-trifluorometilfenila	CH ₃
85,069	4-cloro-3-trifluorometilfenila	CH ₃
85,070	4-cloro-2,3-difluorofenila	CH ₃
85,071	4-cloro-2,5-difluorofenila	CH ₃
85,072	4,-cloro-2,6-difluorofenila	CH ₃
85,073	2,4-dicloro-3-fluorofenila	CH ₃
85,074	2,4-dicloro-5-fluorofenila	CH ₃
85,075	2,4-dicloro-6-fluorofenila	CH ₃
85,076	2,3,4-triclorofenila	CH ₃
85,077	2,3,5-triclorofenila	CH ₃
85,078	2,3,6-triclorofenila	CH ₃
85,079	2,4,5-triclorofenila	CH ₃
85,080	2,4,6-triclorofenila	CH ₃
85,081	2,3,4-trifluorofenila	CH ₃
85,082	2,3,5-trifluorofenila	CH ₃
85,083	2,3,6-trifluorofenila	CH ₃
85,084	2,4,5-trifluorofenila	CH ₃
85,085	2,4,6-trifluorofenila	CH ₃
85,086	2-flúor-4-trifluorometilfenila	CH ₃
85,087	3-flúor-4-trifluorometilfenila	CH ₃
85,088	2-cloropiridin-5-ila	CH ₃
85,089	3-cloropiridinil-5-ila	CH ₃
85,090	2-metilpiridin-5-ila	CH ₃
85,091	3-metilpiridinil-5-ila	CH ₃
85,092	2-trifluorometilpiridin-5-ila	CH ₃
85,093	3-trifluorometilpiridin-5-ila	CH ₃
85,094	2-cloro-3-metilpiridin-5-ila	CH ₃
85,095	2-cloro-4-metilpiridin-5-ila	CH ₃

85,096	6-cloro-2-metilpiridin-3-ila	CH ₃
85,097	2,3-dicloropiridin-5-ila	CH ₃
85,098	2,4-dicloropiridin-5-ila	CH ₃
85,099	2,6-dicloropiridin-3-ila	CH ₃
85,100	pirazin-2-ila	CH ₃
85,101	2-cloropirazin-5-ila	CH ₃
85,102	2-bromopirazin-5-ila	CH ₃
85,103	piridazin-3-ila	CH ₃
85,104	6-bromopiridazin-3-ila	CH ₃
85,105	6-cloropiridazin-3-ila	CH ₃
85,106	pirimidin-5-ila	CH ₃
85,107	2-bromopirimidin-5-ila	CH ₃
85,108	5-bromopirimidin-2-ila	CH ₃
85,109	2-cloropirimidin-5-ila	CH ₃
85,110	5-cloropirimidin-2-ila	CH ₃
85,111	2-furila	CH ₃
85,112	3-furila	CH ₃
85,113	2-tienila	CH ₃
85,114	3-tienila	CH ₃
85,115	4-bromotien-2-ila	CH ₃
85,116	5-bromotien-2-ila	CH ₃
85,117	4-clorotien-2-ila	CH ₃
85,118	5-clorotien-2-ila	CH ₃
85,119	pirazol-1-ila	CH ₃
85,120	3-cloropirazol-1-ila	CH ₃
85,121	4-cloropirazol-1-ila	CH ₃
85,122	1-metilpirazol-4-ila	CH ₃
85,123	1-metil-3-trifluorometilpirazol-5-ila	CH ₃
85,124	2-tiazolila	CH ₃
85,125	4-metiltiazol-2-ila	CH ₃
85,126	5-metiltiazol-2-ila	CH ₃

Tabela 86:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

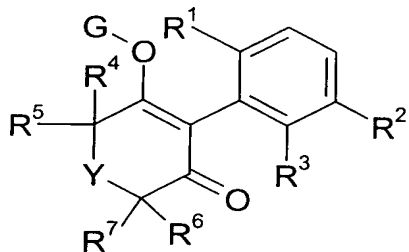


em que Y é O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

5

Tabela 87:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

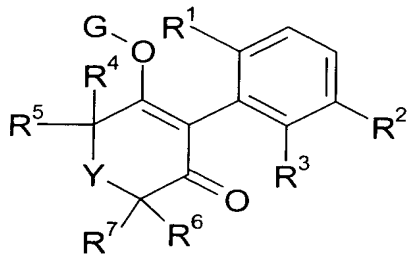


em que Y é O, R¹ é metila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

10

Tabela 88:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

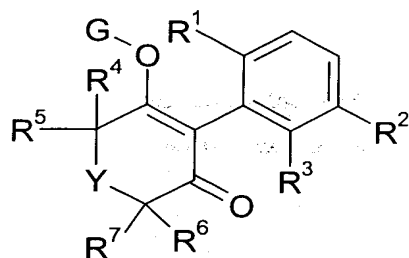


em que Y é O, R¹ é etila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

15

Tabela 89:

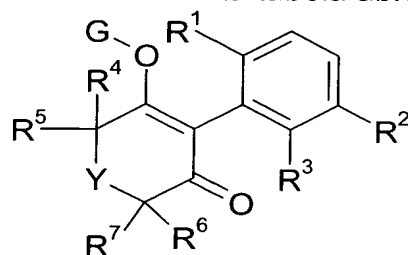
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 90:

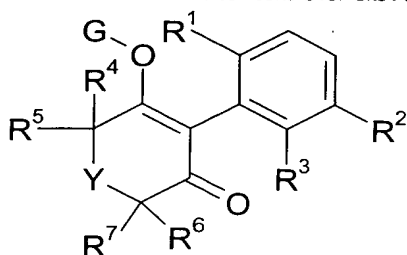
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 91:

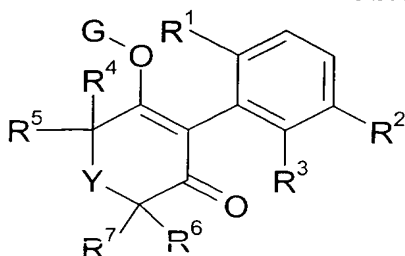
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 92:

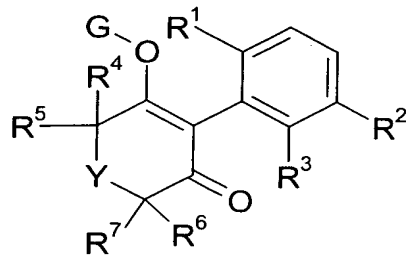
- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 93:

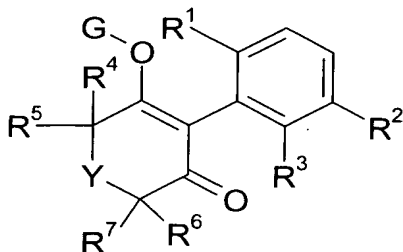
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 94:

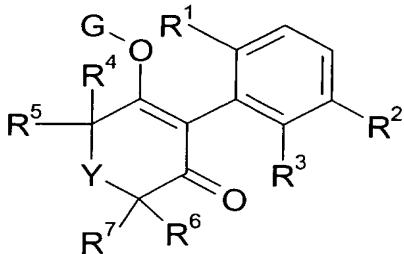
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 95:

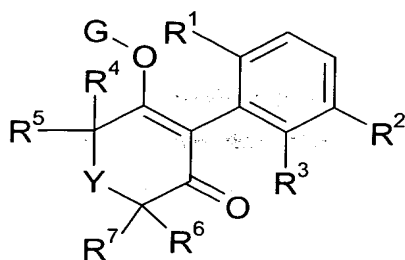
- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 96:

- 20 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

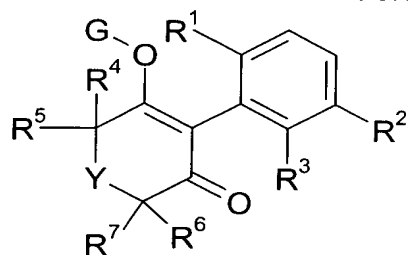


em que Y é O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 97:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

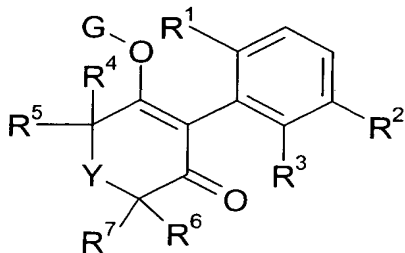


em que Y é O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ são metila, R⁷ é metóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 98:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

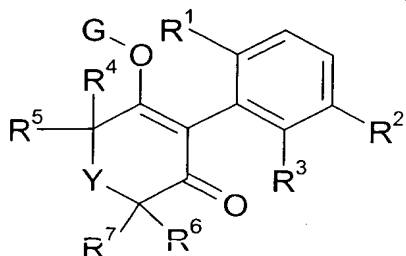


em que Y é O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ são metila, R⁷ é metóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 99:

15

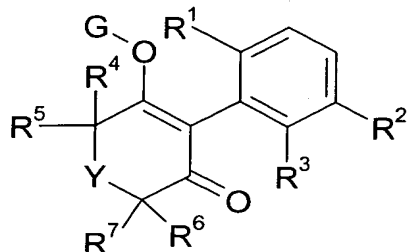
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 100:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

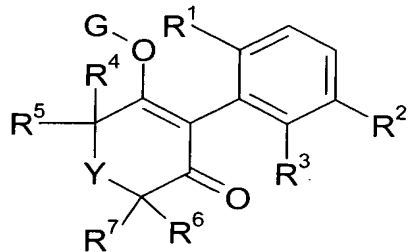


5

em que Y é S, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 101:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

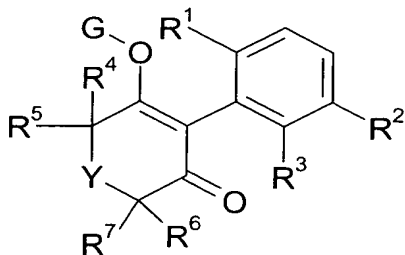


10

em que Y é S, R¹ é metila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 102:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

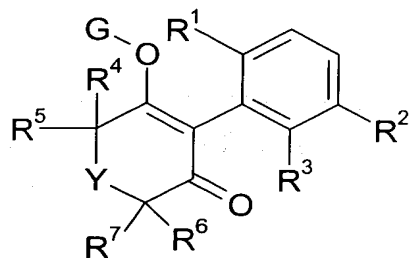


15

em que Y é S, R¹ é etila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 103:

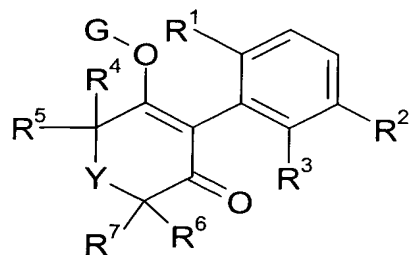
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é metila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 104:

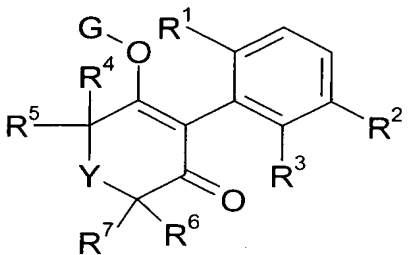
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é etila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 105:

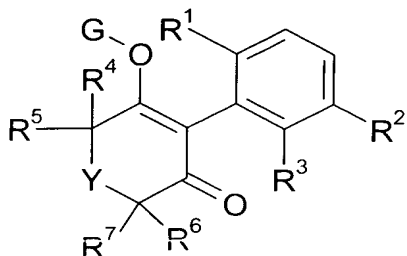
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é metila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 106:

- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

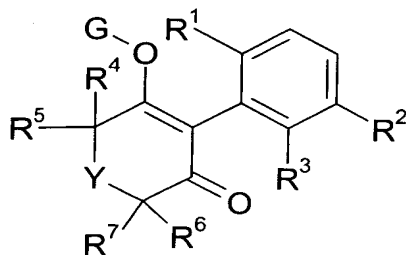


em que Y é S, R¹ é etila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 107:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

5

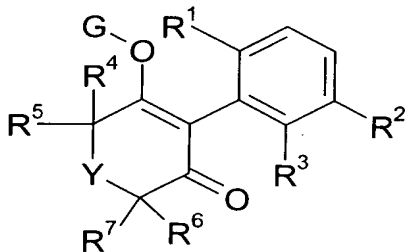


em que Y é S, R¹ é metila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 108:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

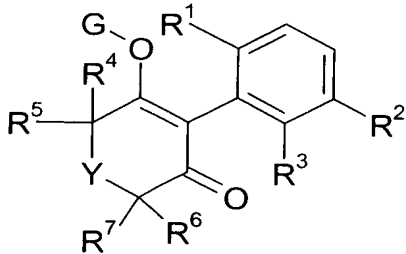


em que Y é S, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 109:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

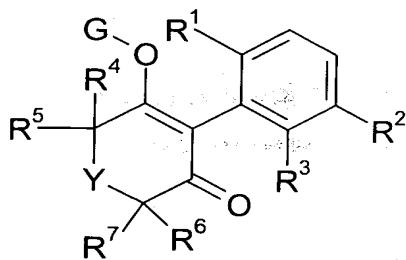


em que Y é S, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 110:

20

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

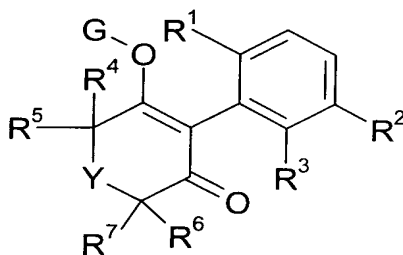


em que Y é S, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 111:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

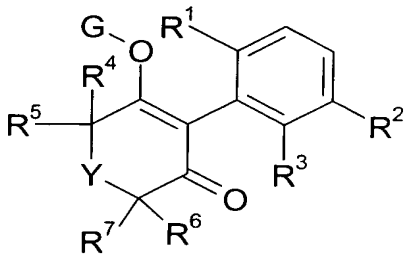


em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 112:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

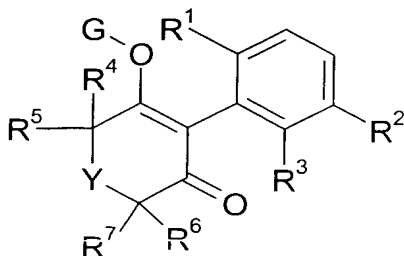


em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 113:

15

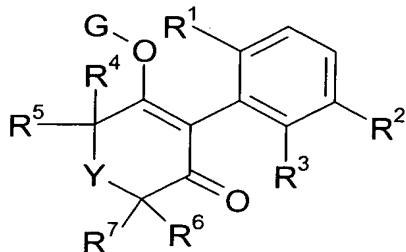
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 114:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

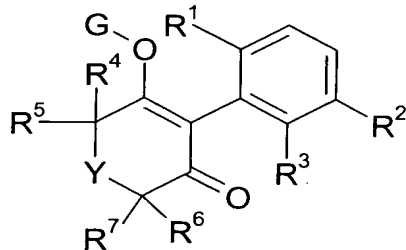


5

em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴ é metila, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 115:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

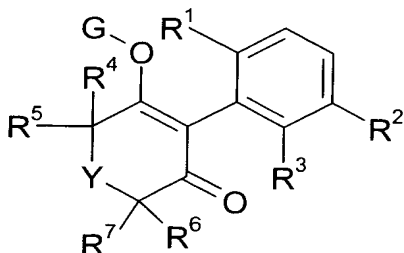


10

em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 116:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

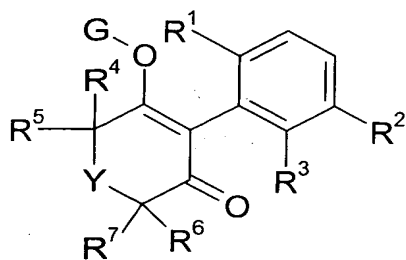


15

em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴ e R⁵ são metila, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 117:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

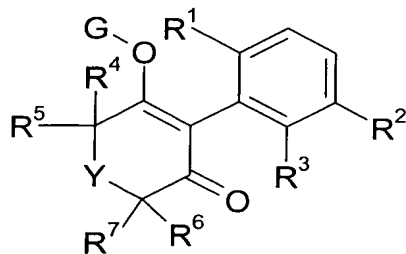


em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 118:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

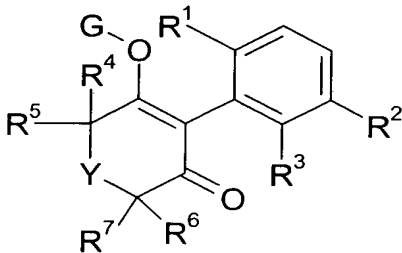


em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴ e R⁶ são metila, R⁵ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 119:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

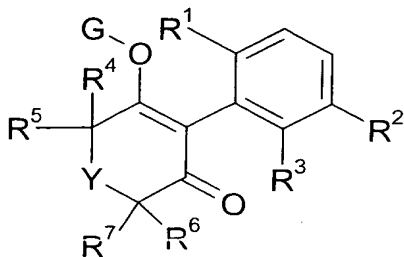


em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 120:

15

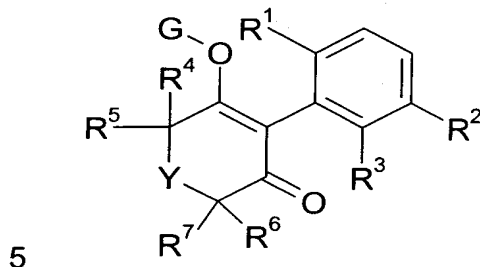
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 121:

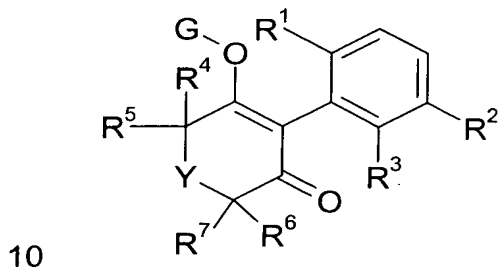
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 122:

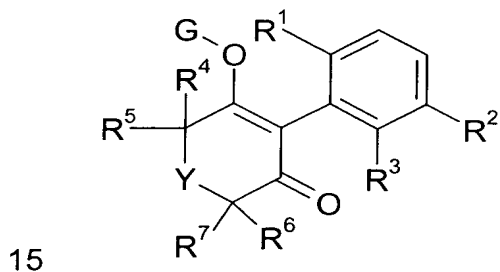
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 123:

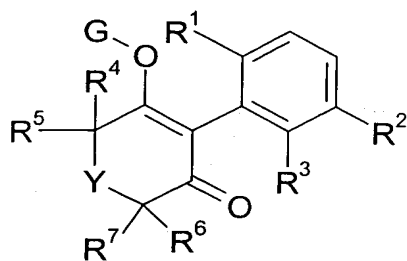
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S(=O)₂, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 124:

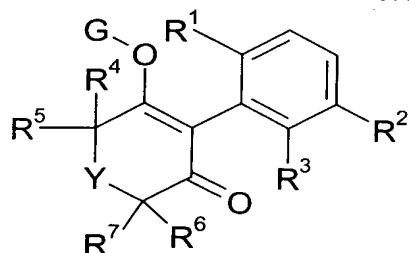
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 125:

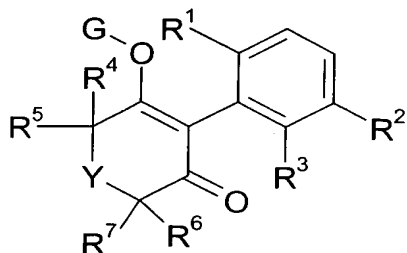
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 é metila, R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 126:

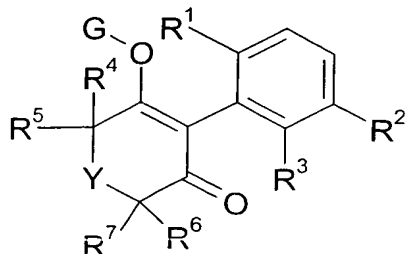
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 é metila, R^5 , R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 127:

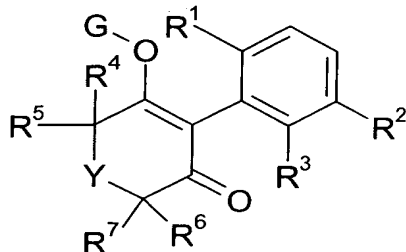
- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 128:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

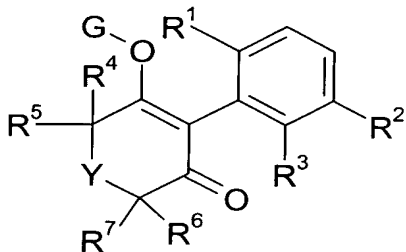


5

em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 129:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

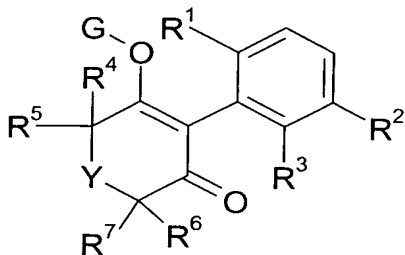


10

em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 e R^6 são metila, R^5 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 130:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

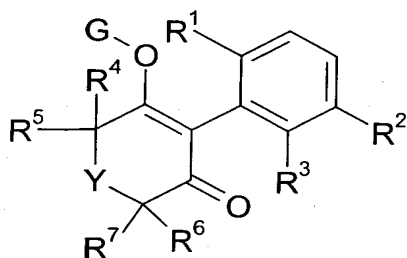


15

em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 e R^6 são metila, R^5 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 131:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

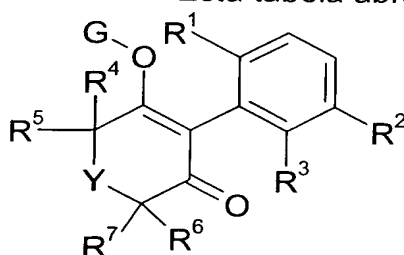


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 , R^5 e R^6 são metila, R^7 é hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 132:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

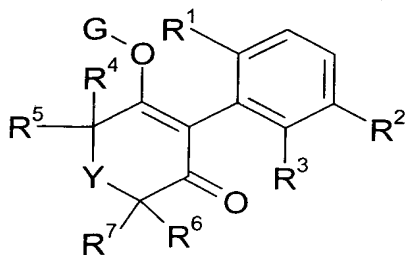


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 , R^5 e R^6 são metila, R^7 é hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 133:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

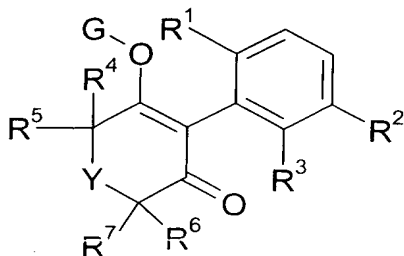


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 134:

15

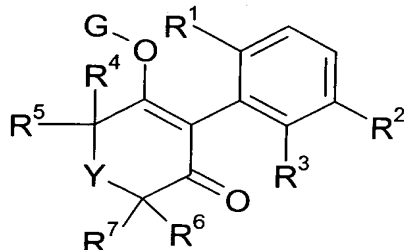
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 135:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

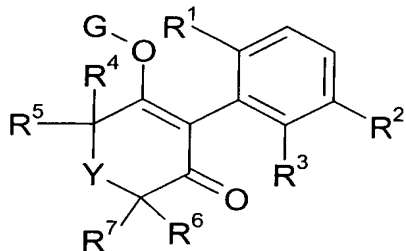


5

em que Y é $C=O$, R^1 é metila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 136:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

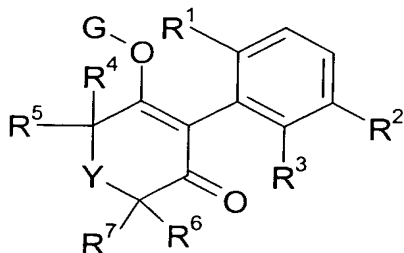


10

em que Y é $C=O$, R^1 é etila, R^4 e R^5 são metila, R^6 e R^7 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 137:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

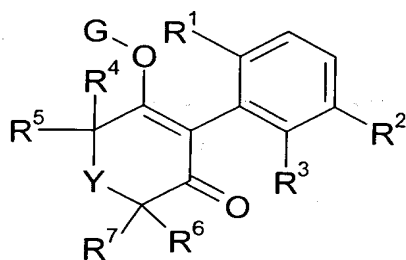


15

em que Y é $C=O$, R^1 é metila, R^4 , R^5 e R^6 são metila, R^7 é hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 138:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

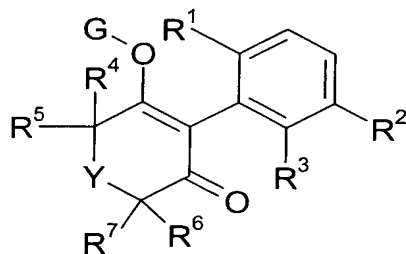


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵ e R⁶ são metila, R⁷ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 139:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

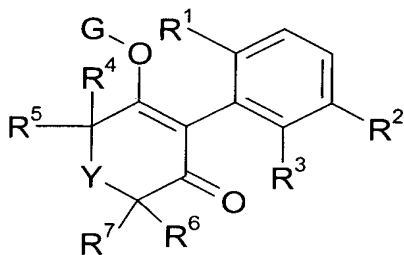


em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 140:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

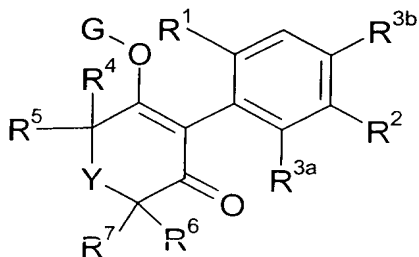


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 141.

15

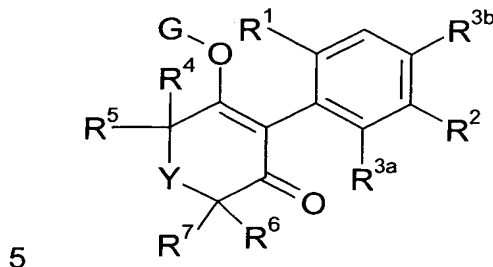
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O e R¹ e R^{3a} são metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 142:

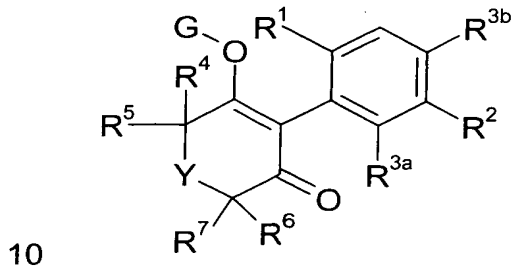
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S e R¹ e R^{3a} são metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 143:

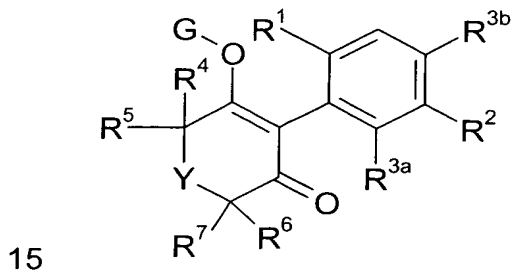
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O e R¹ e R^{3a} são metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 144:

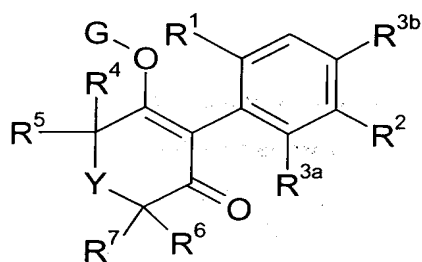
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S(=O)₂ e R¹ e R^{3a} são metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 145:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

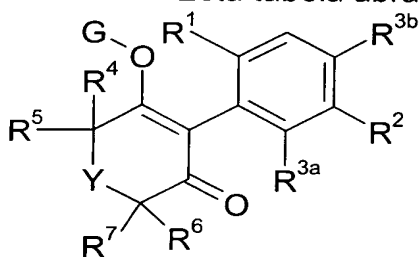


em que Y é C=O e R¹ e R^{3a} são metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 146:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

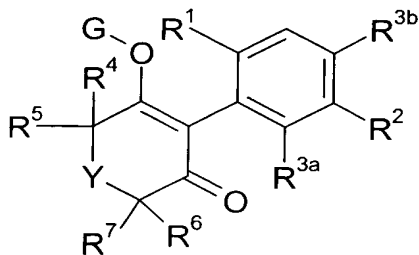


em que Y é O e R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 147:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

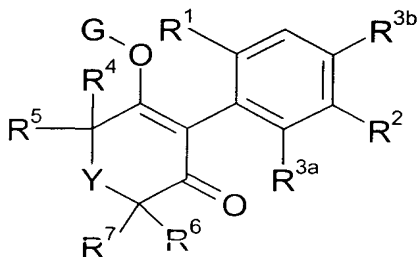


em que Y é S e R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 148:

15

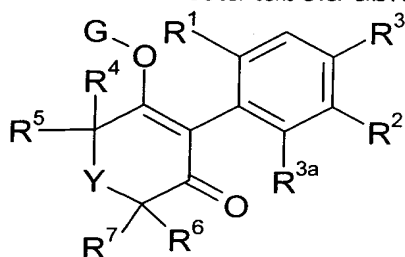
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O e R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 149:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

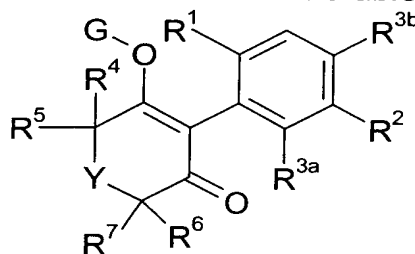


5

em que Y é S(=O)₂ e R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 150:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

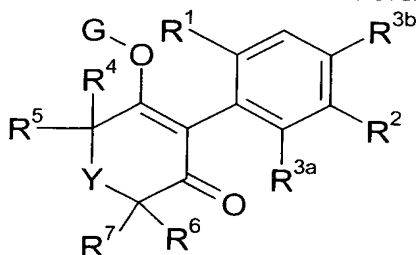


10

em que Y é C=O e R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 151:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

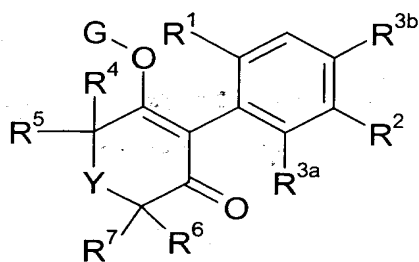


15

em que Y é O e R¹ e R^{3a} são etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 152:

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

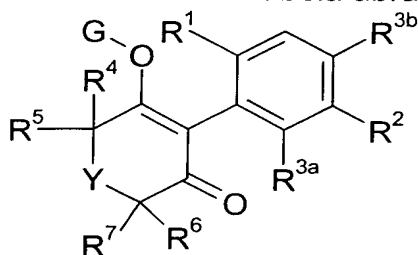


em que Y é S e R^1 e R^{3a} são etila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 153:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

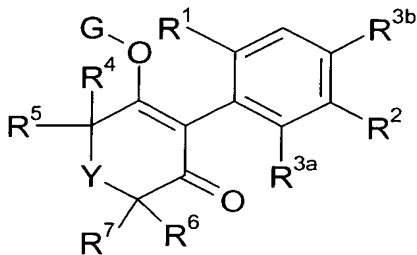


em que Y é S=O e R^1 e R^{3a} são etila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 154:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

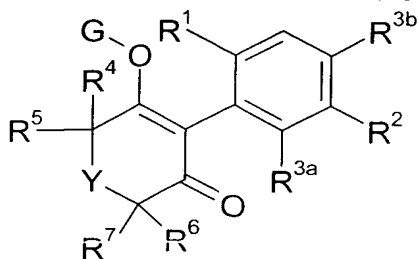


em que Y é S(=O)₂ e R^1 e R^{3a} são etila, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 155:

15

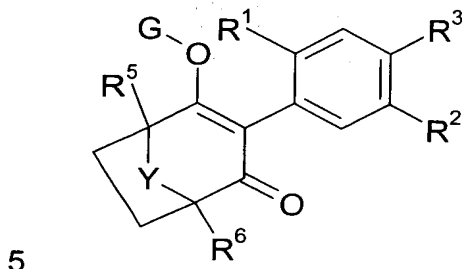
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O e R¹ e R^{3a} são etila, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 156:

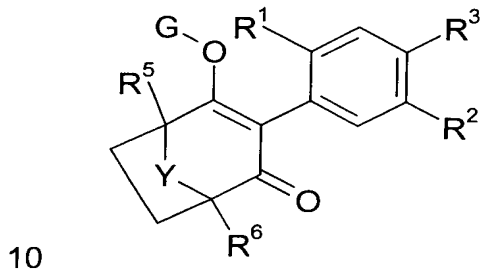
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 157

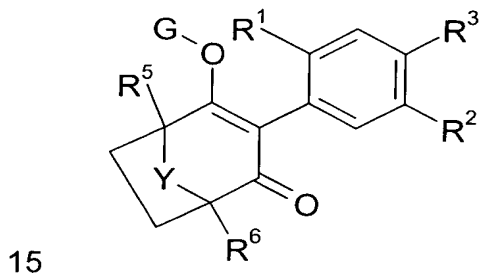
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 158

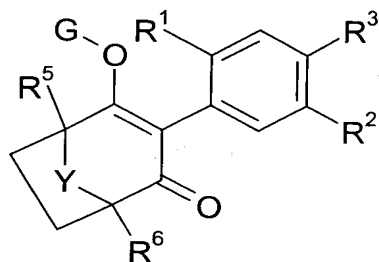
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 159:

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

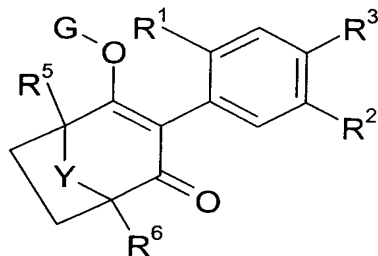


em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 160:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

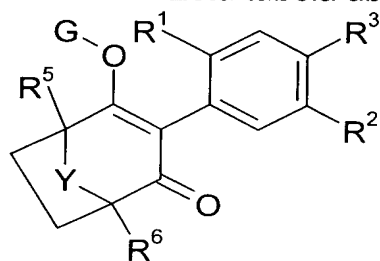


em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 161:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

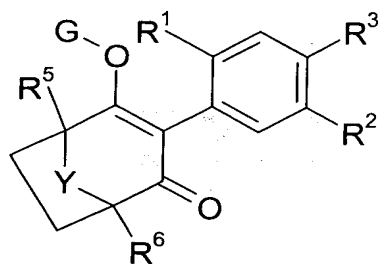


em que Y é O, R¹ é cloro, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 162:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

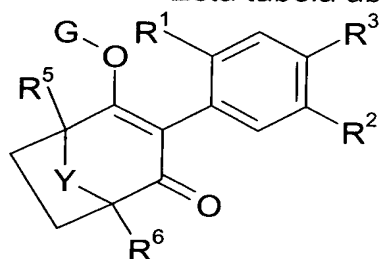


em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 163:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

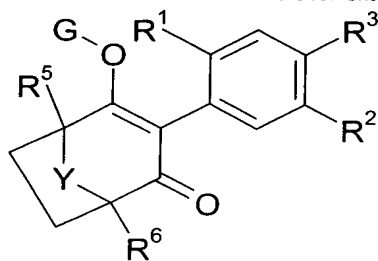


em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 164:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

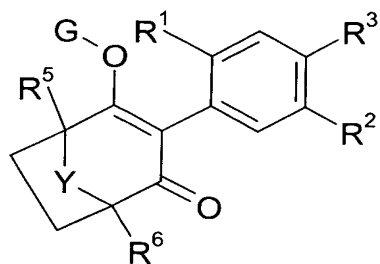


em que Y é O, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 165:

15

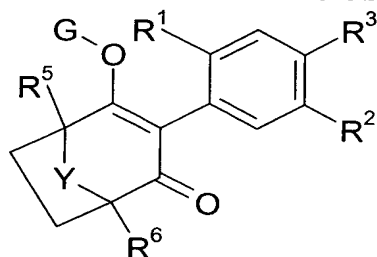
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 166:

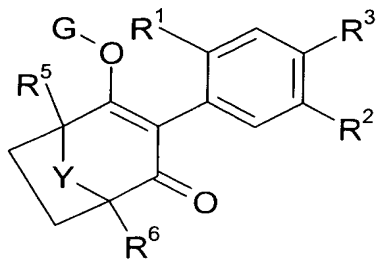
5 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 167:

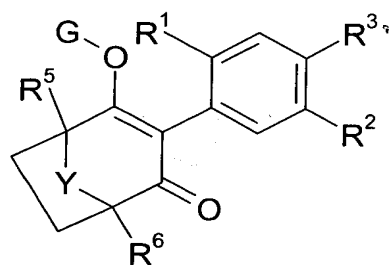
10 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é cloro, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 168:

15 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

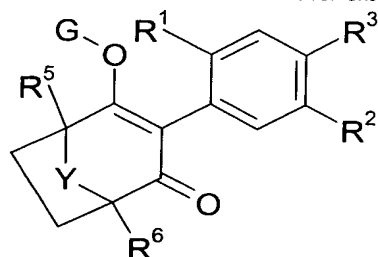


em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é etóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 169:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

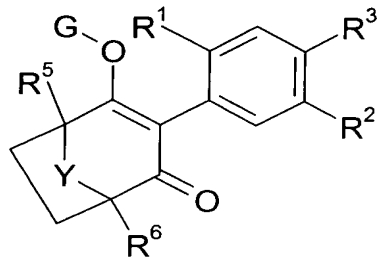


em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é etóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 170:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

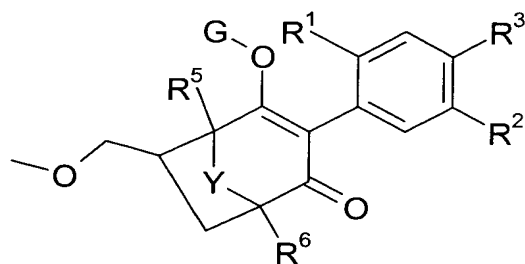


em que Y é O, R¹ é cloro, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é etóximetila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 171:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

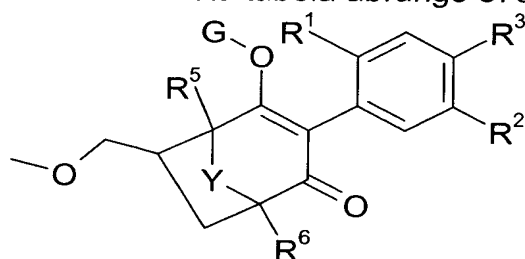


em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 172:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

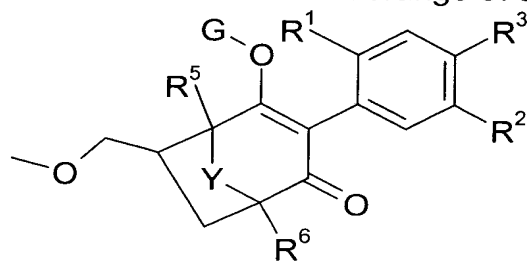


em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 173:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

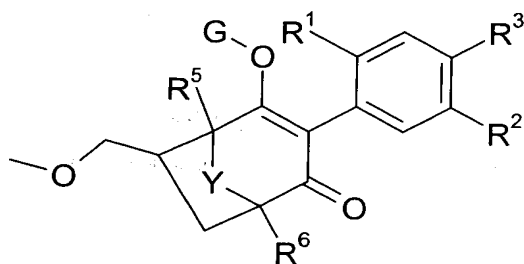


em que Y é O, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 174:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

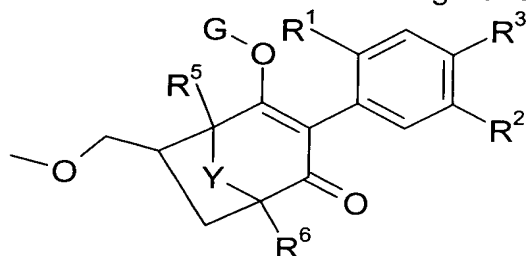


em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ é metila, R⁶ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 175:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

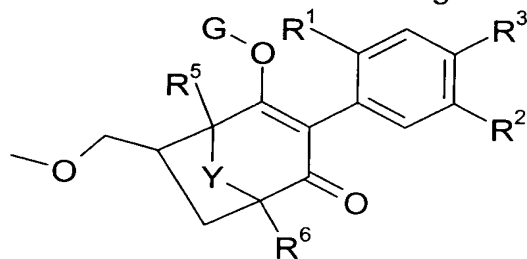


em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ é metila, R⁶ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 176:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

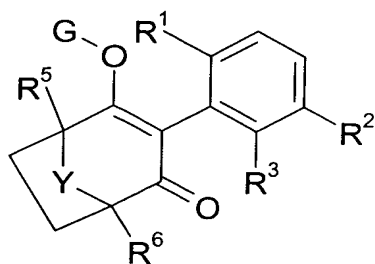


em que Y é O, R¹ é cloro, R⁵ é metila, R⁶ é hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 177:

15

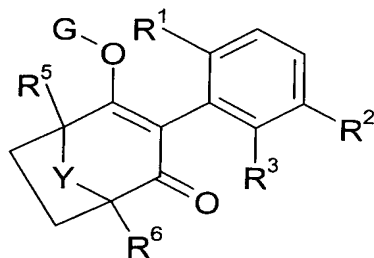
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 178:

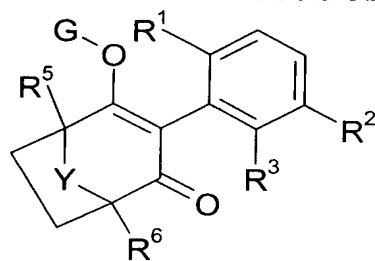
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 179:

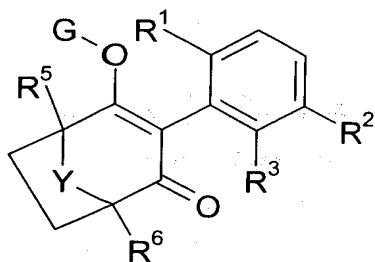
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 180:

- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

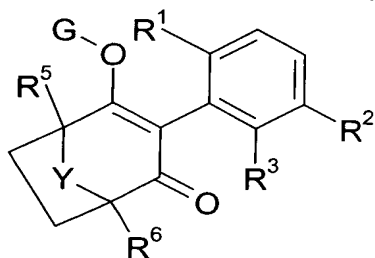


em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 181:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

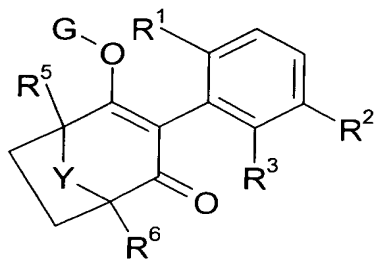


em que Y é O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 182:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

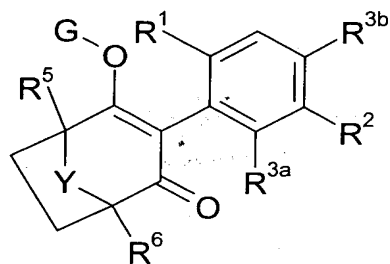


em que Y é O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 183:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

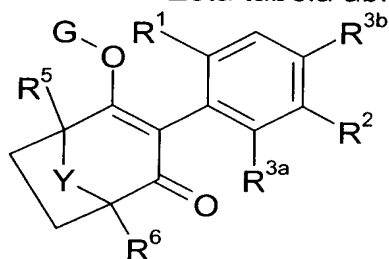


em que Y é O, R^1 e R^{3a} são metila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 184:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

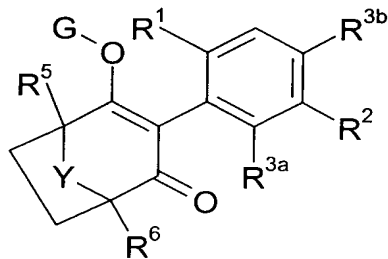


em que Y é O, R^1 é etila e R^{3a} é metila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 185:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

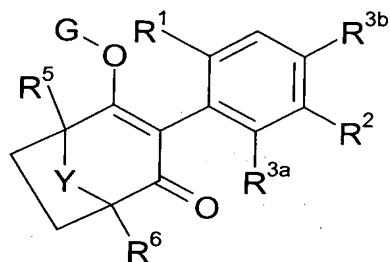


em que Y é O, R^1 e R^{3a} são etila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 186:

15

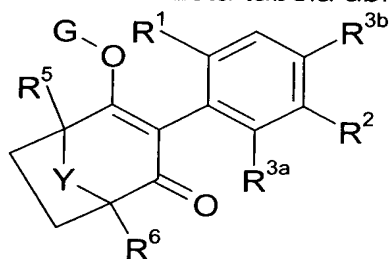
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 187:

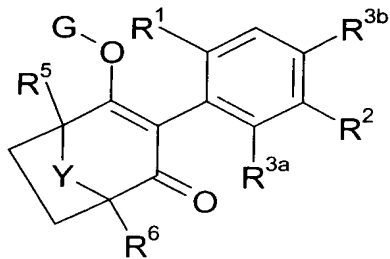
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 188:

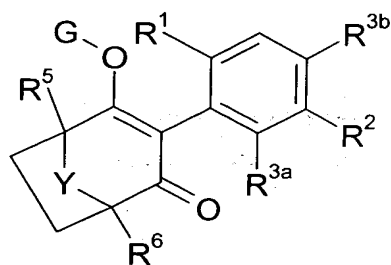
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é O, R¹ e R^{3a} são etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 189:

- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

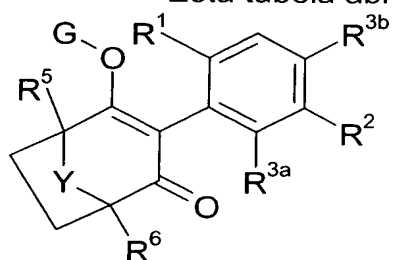


em que Y é O, R^1 e R^{3a} são metila, R^5 são R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 190:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

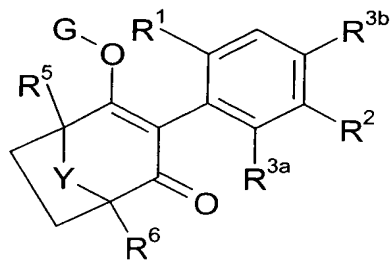


em que Y é O, R^1 é etila e R^{3a} é metila, R^5 são R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 191:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

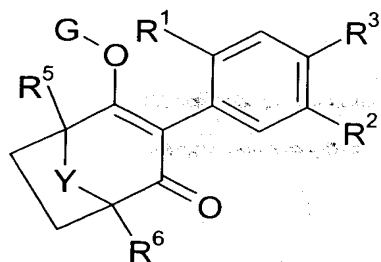


em que Y é O, R^1 e R^{3a} são etila, R^5 são R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 192:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

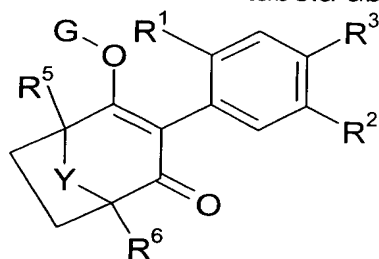


em que Y é S, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 193:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

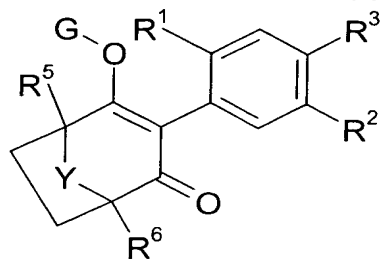


em que Y é S, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 194:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

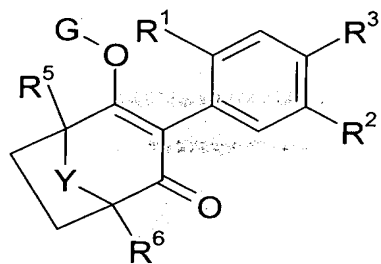


em que Y é S, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 195:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

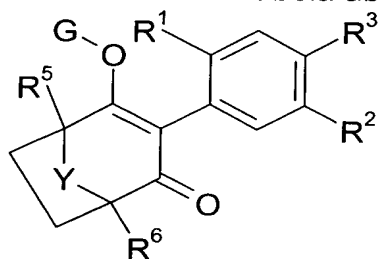


em que Y é S, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 196:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

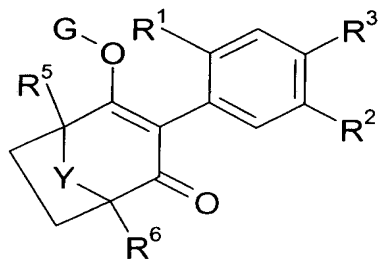


em que Y é S, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 197:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

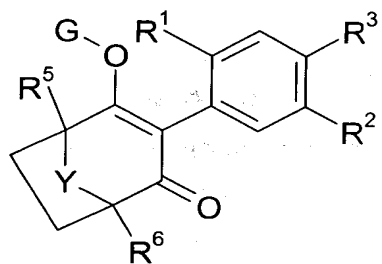


em que Y é S, R¹ é cloro, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 198:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

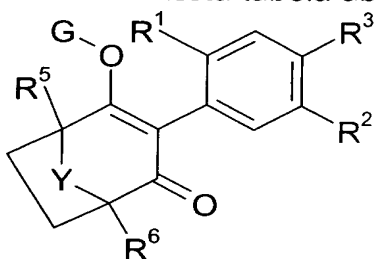


em que Y é S, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 199:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

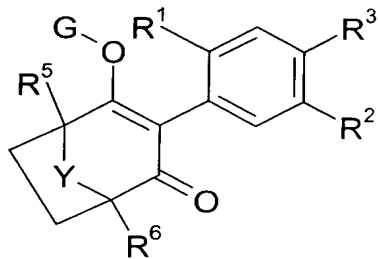


em que Y é S, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 200:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

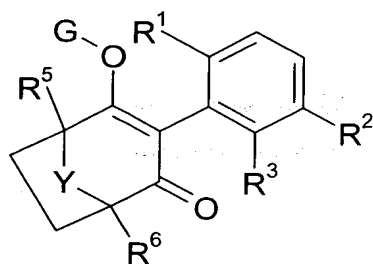


em que Y é S, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 201:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

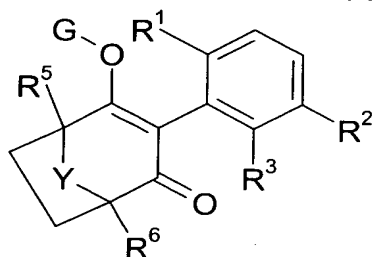


em que Y é S, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 202:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

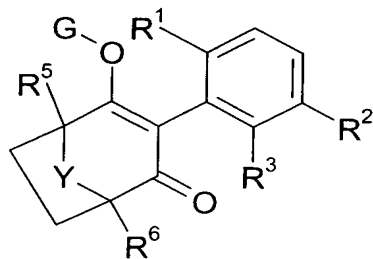


em que Y é S, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 203:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

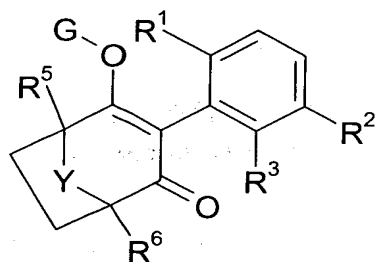


em que Y é S, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 204:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

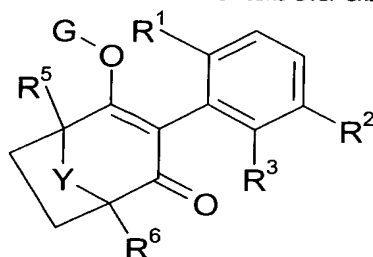


em que Y é S, R^1 é etila, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 205:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

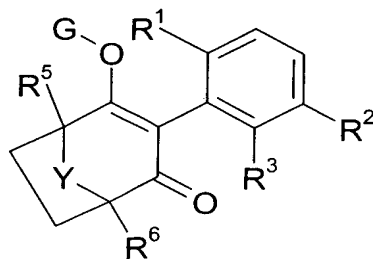


em que Y é S, R^1 é metila, R^5 e R^6 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 206:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

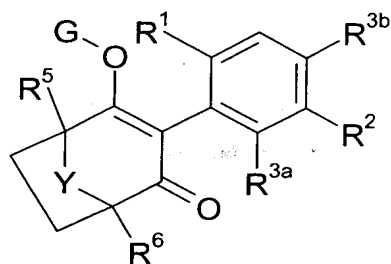


em que Y é S, R^1 é etila, R^5 e R^6 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 207:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

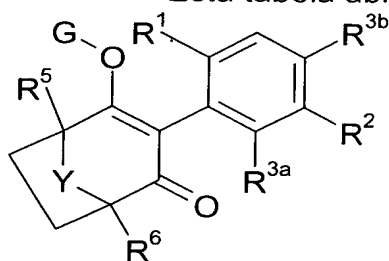


em que Y é S, R^1 e R^{3a} são metila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 208:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

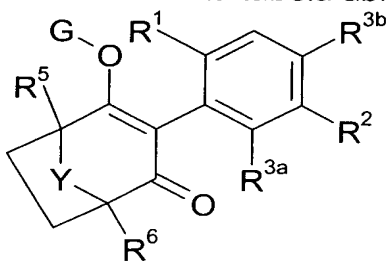


em que Y é S, R^1 é etila e R^{3a} é metila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 209:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

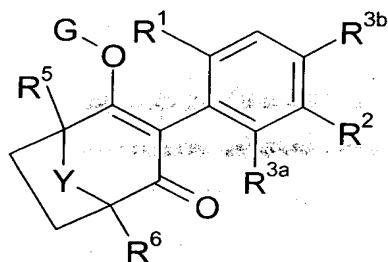


em que Y é S, R^1 e R^{3a} são etila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 210:

15

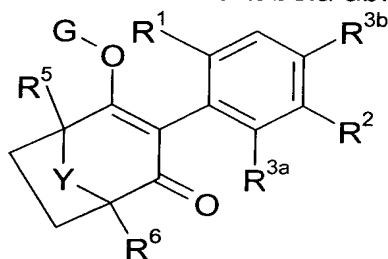
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 211:

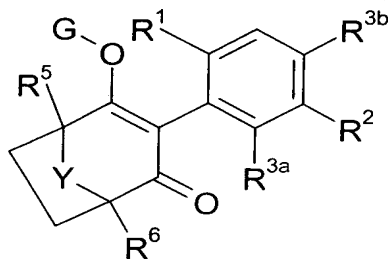
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 212:

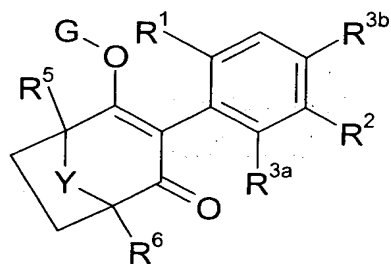
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S, R¹ e R^{3a} são etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 213:

- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

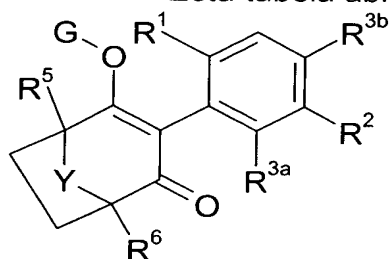


em que Y é S, R^1 e R^{3a} são metila, R^5 são R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 214:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

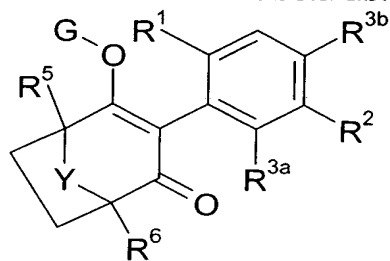


em que Y é S, R^1 é etila e R^{3a} é metila, R^5 são R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 215:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

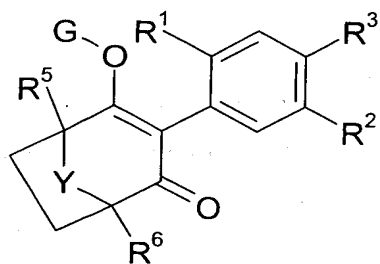


em que Y é S, R^1 e R^{3a} são etila, R^5 são R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 216:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

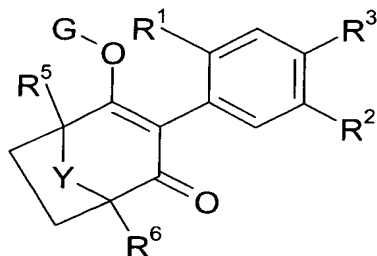


em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 217:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

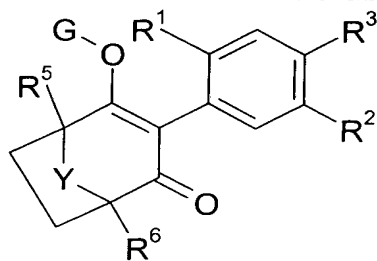


em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 218:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

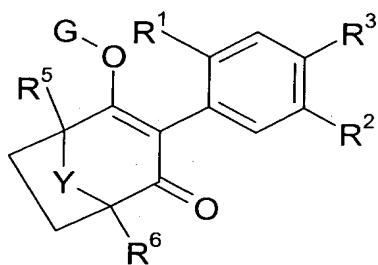


em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 219:

15

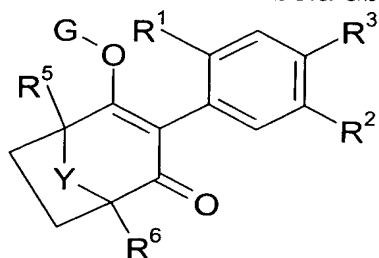
Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 220:

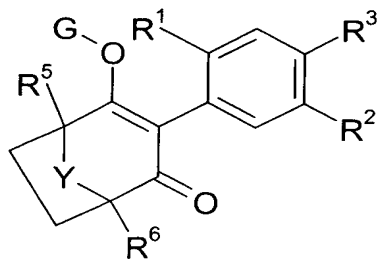
5 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 221:

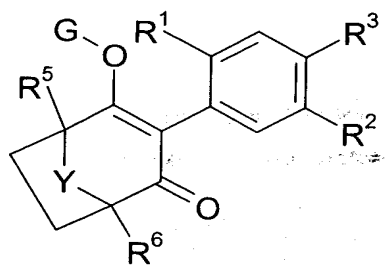
10 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 222:

15 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

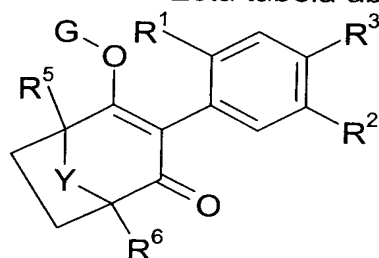


em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 223:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

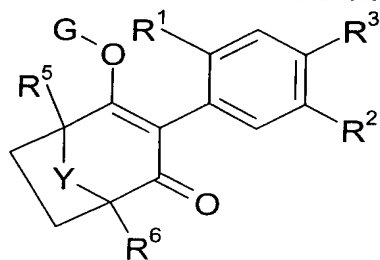


em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 224:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

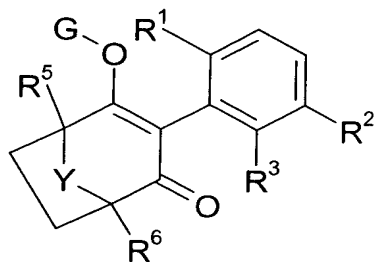


em que Y é S=O, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 225:

15

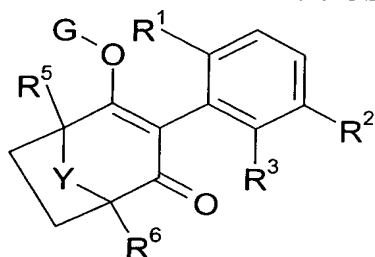
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 226:

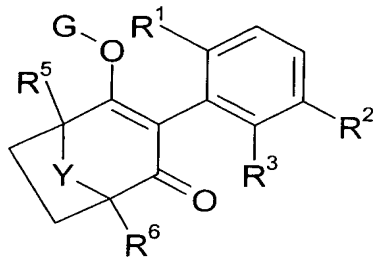
5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 227:

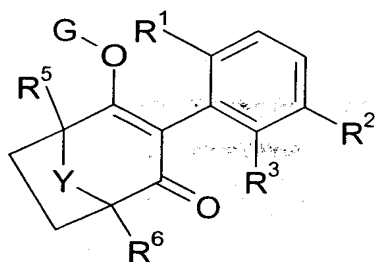
10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 228:

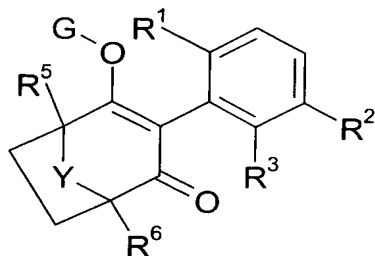
15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 229:

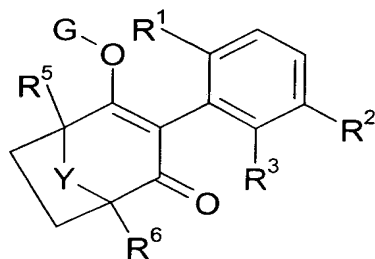
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 230:

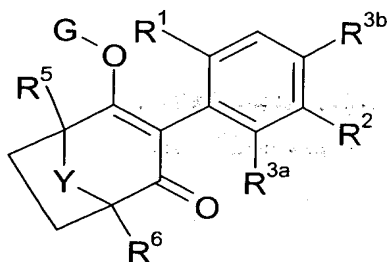
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 231:

- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

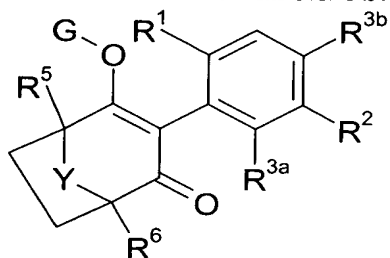


em que Y é S=O, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 232:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

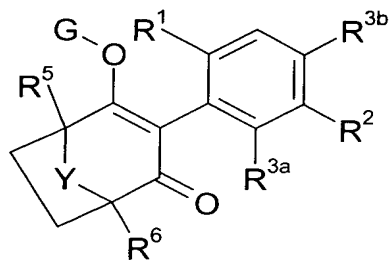


em que Y é S=O, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 233:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

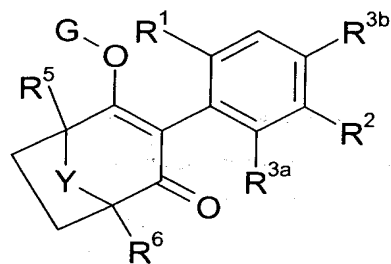


em que Y é S=O, R¹ e R^{3a} são etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 234:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

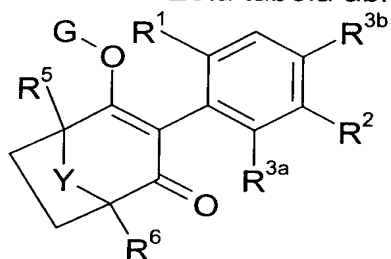


em que Y é S=O, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 235:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

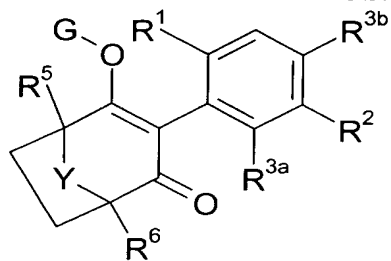


em que Y é S=O, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 236:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

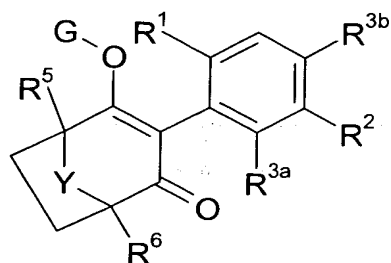


em que Y é S=O, R¹ e R^{3a} são etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 237:

15

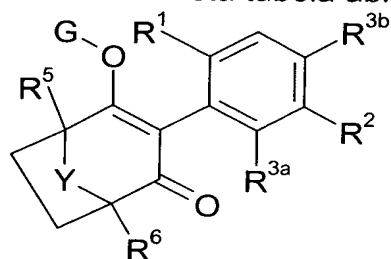
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ e R⁶ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 238:

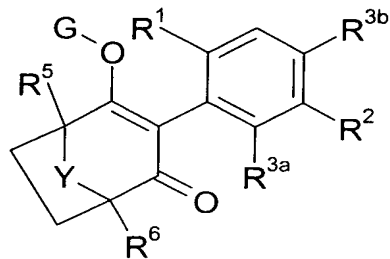
5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ e R⁶ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 239:

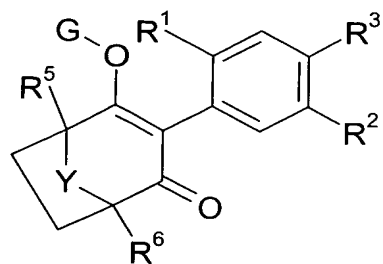
10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é S=O, R¹ e R^{3a} são etila, R⁵ e R⁶ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 240:

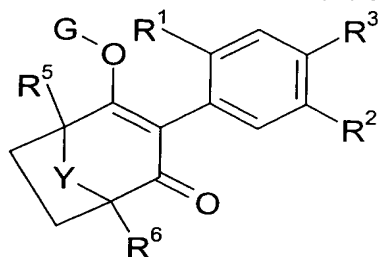
15 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^5 e R^6 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 241:

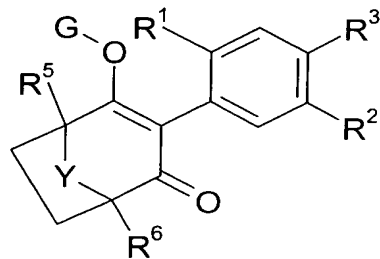
5 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^5 e R^6 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 242:

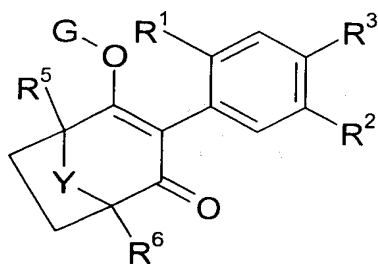
10 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^5 e R^6 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 243

15 Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

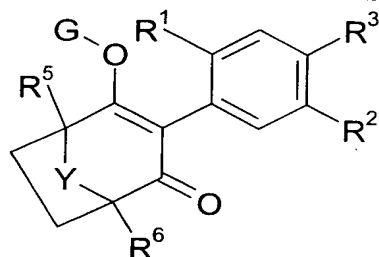


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 244:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

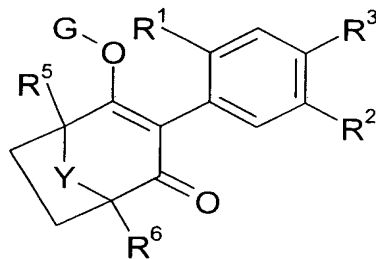


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 245:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

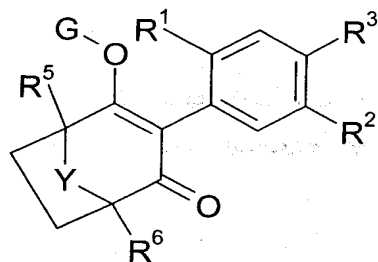


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 246:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

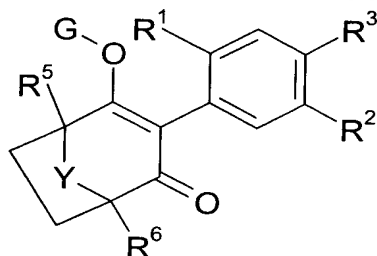


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^5 e R^6 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 247:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

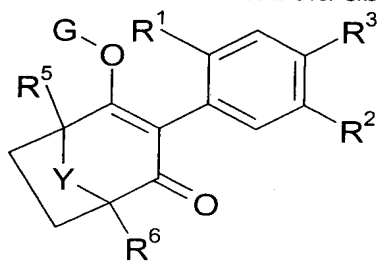


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^5 e R^6 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 248:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

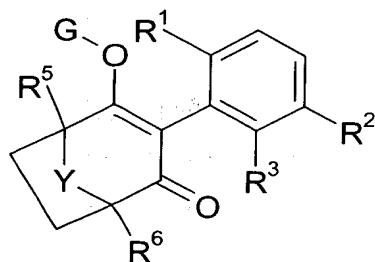


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é cloro, R^5 e R^6 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 1.

Tabela 249:

15

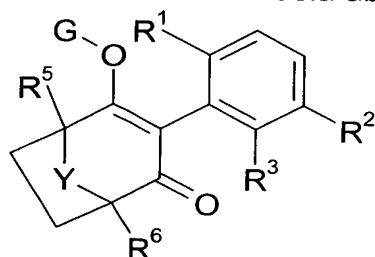
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^5 e R^6 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 250:

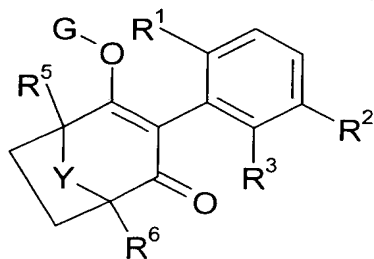
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^5 e R^6 são hidrogênio, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 251:

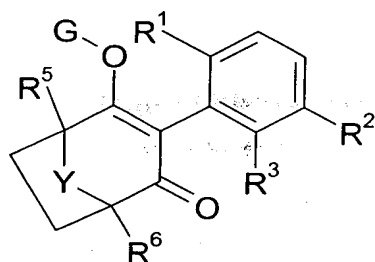
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 252:

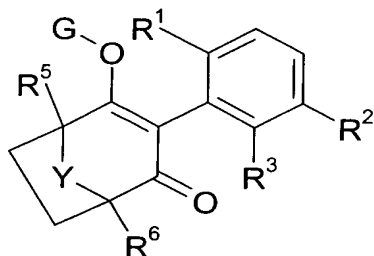
- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 253:

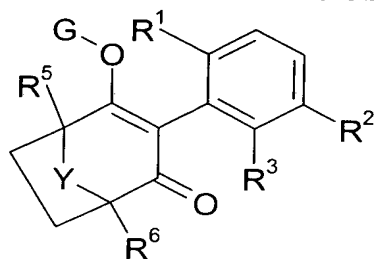
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é metila, R^5 e R^6 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 254:

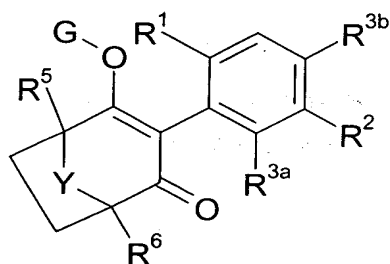
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila, R^5 e R^6 são metila, G é hidrogênio e R^2 e R^3 são como definidos na Tabela 85.

Tabela 255:

- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

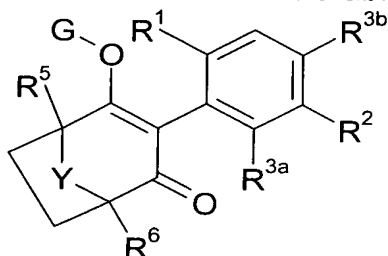


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 e R^{3a} são metila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 256:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

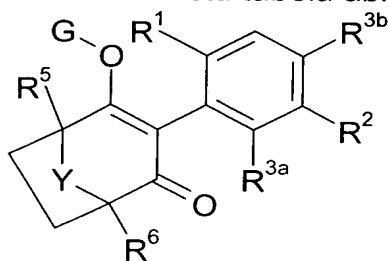


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila e R^{3a} é metila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 257:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

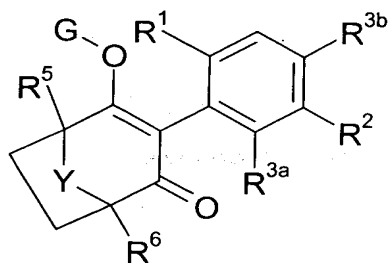


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 e R^{3a} são etila, R^5 e R^6 são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 258:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

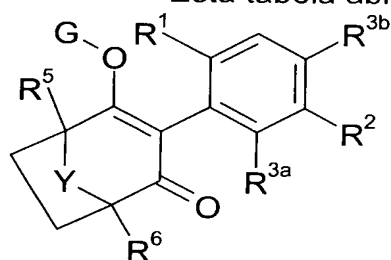


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 e R^{3a} são metila, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 259:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

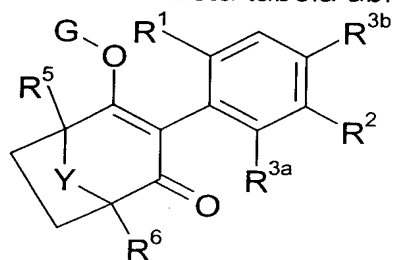


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila e R^{3a} é metila, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 260:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

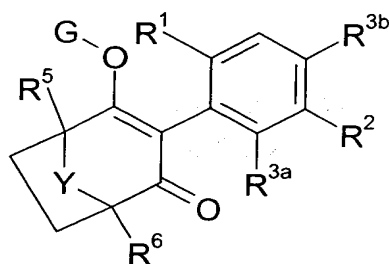


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 e R^{3a} são etila, R^5 é hidrogênio e R^6 é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 261:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

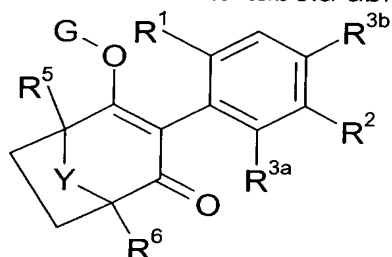


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 e R^{3a} são metila, R^5 e R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 262:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

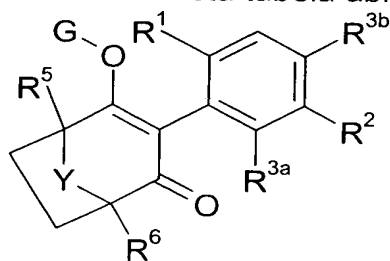


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 é etila e R^{3a} é metila, R^5 e R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 263:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

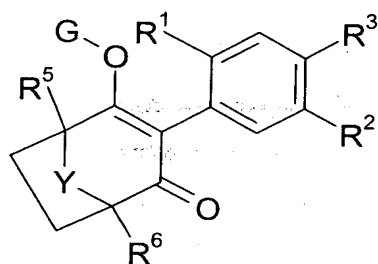


em que Y é $S(=O)_2$, R^1 e R^{3a} são etila, R^5 e R^6 são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R^2 é como definido na Tabela 85.

Tabela 264:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

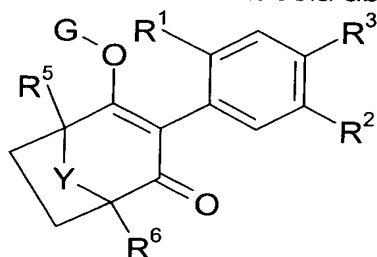


em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 265:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

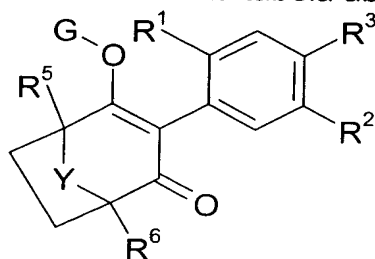


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 266:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

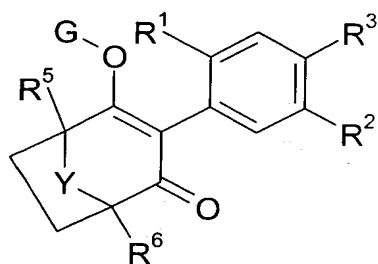


em que Y é C=O, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 267:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

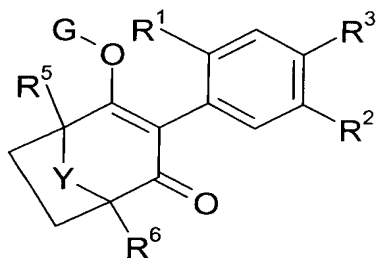


em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 268:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

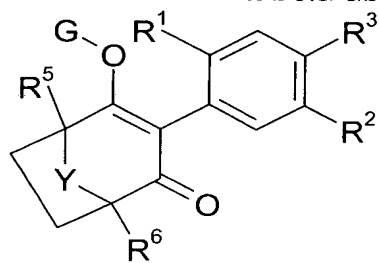


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 269:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

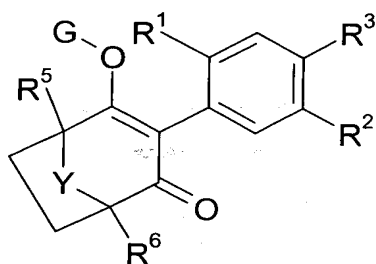


em que Y é C=O, R¹ é cloro, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 270:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

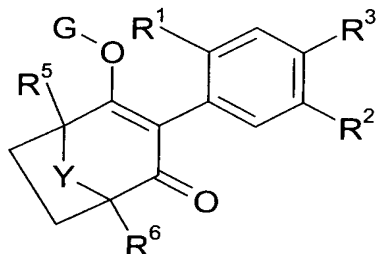


em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 271:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

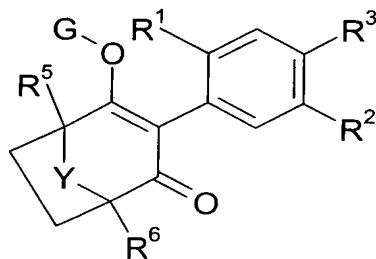


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 272:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

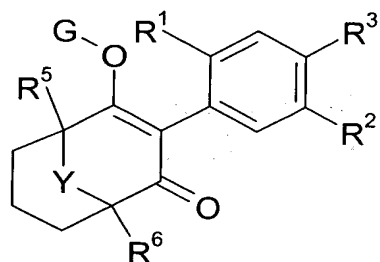


em que Y é C=O, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 273:

15

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

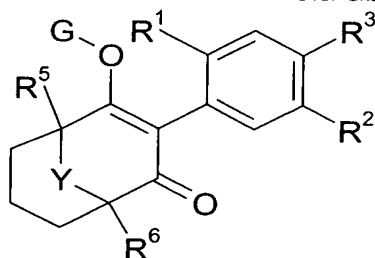


em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 274:

5

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

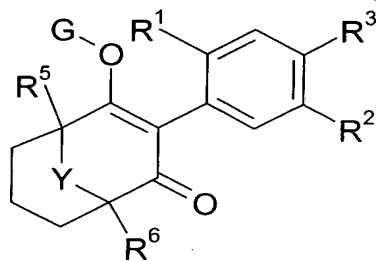


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 275:

10

Esta tabela abrange 378 compostos do seguinte tipo:

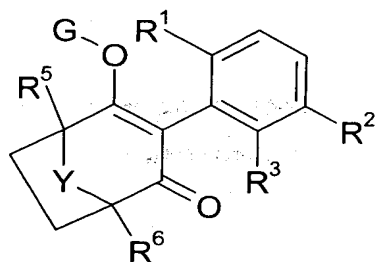


em que Y é C=O, R¹ é cloro, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 1.

Tabela 276:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

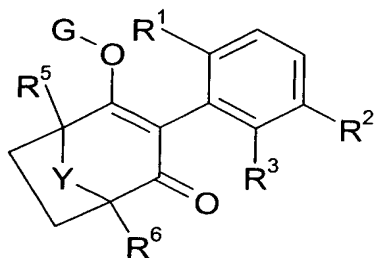


em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 277:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

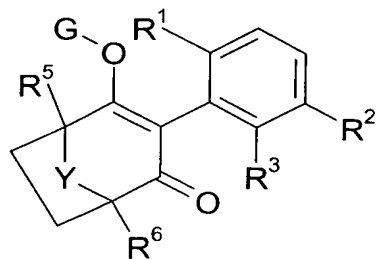


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 278:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

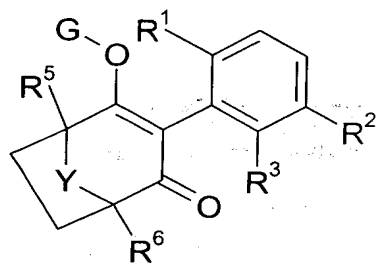


em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 279:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

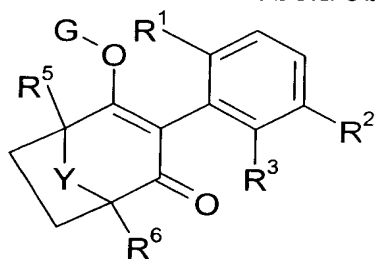


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 280:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

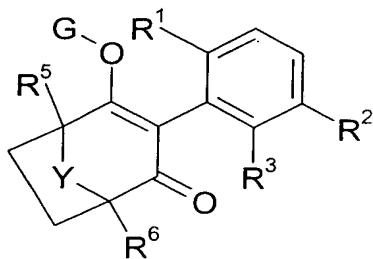


em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 281:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

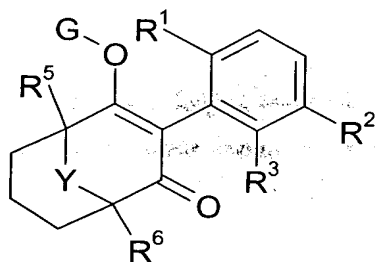


em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são metila, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 282:

15

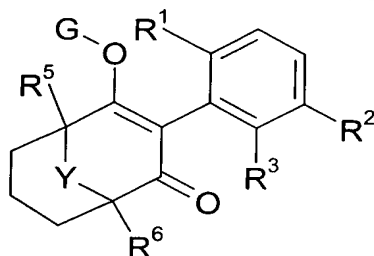
Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 283:

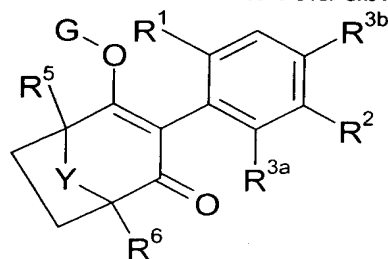
- 5 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ é etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, G é hidrogênio e R² e R³ são como definidos na Tabela 85.

Tabela 284:

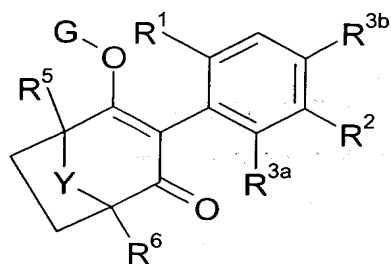
- 10 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



em que Y é C=O, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 285:

- 15 Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

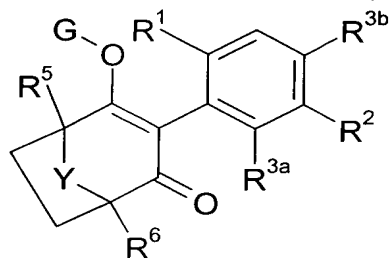


em que Y é C=O, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 286:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

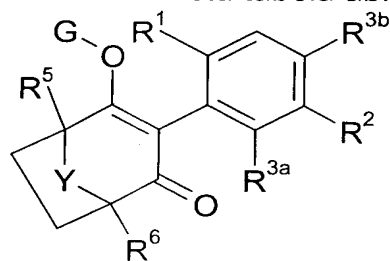


em que Y é C=O, R¹ e R^{3a} são etila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 287:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

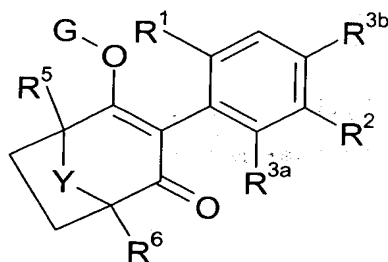


em que Y é C=O, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 288:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

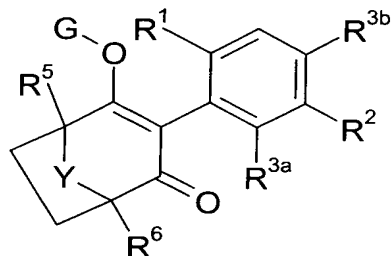


em que Y é C=O, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 289:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

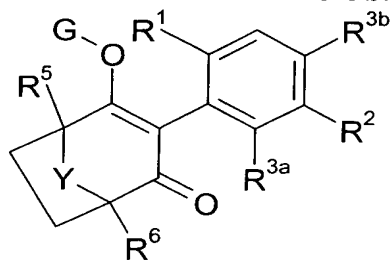


em que Y é C=O, R¹ e R^{3a} são etila, R⁵ é hidrogênio e R⁶ é metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 290:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

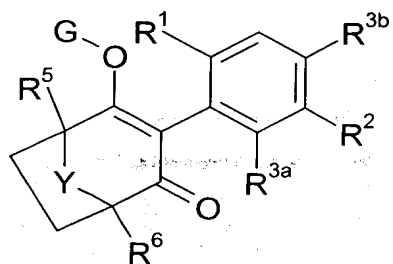


em que Y é C=O, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ são R⁶ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 291:

15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

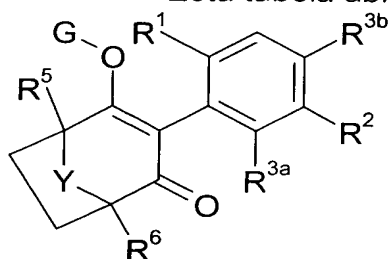


em que Y é C=O, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ e R⁶ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 292:

5

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

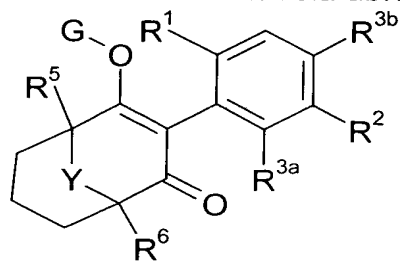


em que Y é C=O, R¹ e R^{3a} são etila, R⁵ e R⁶ são metila, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 293:

10

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:

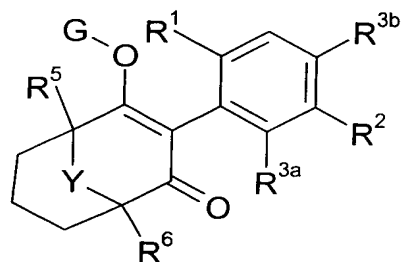


em que Y é C=O, R¹ e R^{3a} são metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Tabela 294:

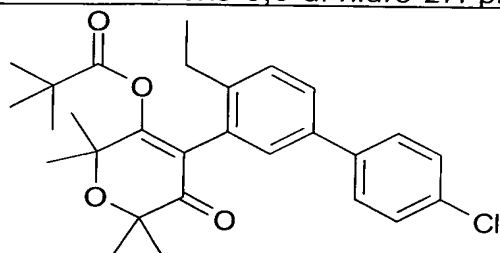
15

Esta tabela abrange 126 compostos do seguinte tipo:



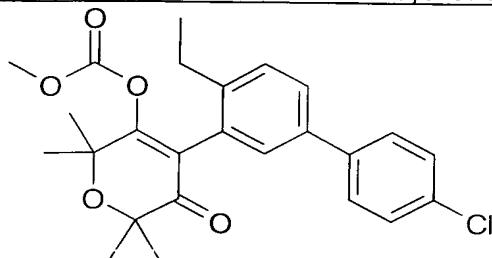
em que Y é C=O, R¹ é etila e R^{3a} é metila, R⁵ e R⁶ são hidrogênio, R^{3b} é metila, e G é hidrogênio e R² é como definido na Tabela 85.

Exemplo 30 : Preparação de éster de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-5,6-di-hidro-2H-piran-3-ila de ácido 2,2-dimetilpropiónico



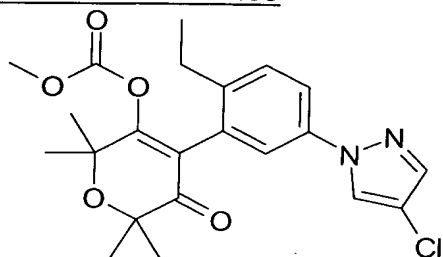
A uma solução de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,077g, 0,20 mmol) dissolvido em diclorometano anidro (3ml) é adicionado trietilamina (0,031ml, 0,22mmol) em seguida cloreto de pivaloíla (0,027ml, 0,22mmol). Esta mistura é agitada em temperatura ambiente durante 3 horas, em seguida diluída com diclorometano (15ml) e lavada com água destilada (2 x 10ml). Frações orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de magnésio, em seguida concentradas para fornecer um óleo bruto que é purificado por cromatografia rápida (100% de hexano a hexano/acetato de etila, relação de 9:1) para fornecer éster de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-5,6-di-hidro-2H-piran-3-ila de ácido 2,2-dimetilpropiónico (0,090g) como uma goma incolor.

Exemplo 31: Preparação de éster metílico de éster 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-5,6-di-hidro-2H-piran-3-ila de ácido carbônico



A uma solução de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,141g, 0,366mmol) em clorofórmio seco (3ml) são adicionados trietilamina (0,152ml, 1,09mmol), e cloroformiato de metila (0,084ml, 1,09mmol) e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 2 horas. Solventes são removidos, e o resíduo é purificado diretamente por cromatografia de coluna (hexano/acetato de etila, relação de 5:1) para fornecer éster metílico de éster de 4-(4'-cloro-4-etilbifenil-3-il)-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-5,6-di-hidro-2H-piran-3-ila de ácido carbônico (0,150g) como um sólido branco.

10 Exemplo 32: Preparação de ácido éster metílico de éster de 4-[5-(4-cloropirazol-1-il)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-5,6-di-hidro-2H-piran-3-ila de ácido carbônico



A uma mistura de 4-(5-bromo-2-etilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiran-3,5-diona (0,15g, 0,42mmol), 4-cloropirazol (0,065g, 0,63 mmol), L-prolina (0,049g, 0,42 mmol), iodeto de cobre(I) (0,080g, 0,42 mmol) e fosfato de potássio em pó anidro (0,36g, 1,68 mmol) é adicionado dimetilsulfóxido anidro desgaseificado (1,5ml). Esta mistura é em seguida aquecida a 160°C sob irradiação de micro-ondas durante 30 minutos, seguida por resfriamento para temperatura ambiente, diluição com diclorometano (150ml) e lavagem com 1M de ácido clorídrico aquoso (2 x 50ml). As frações orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de magnésio anidro, em seguida concentradas em vácuo. Éter dietílico é em seguida adicionado ao óleo bruto para precipitar o produto, que é filtrado e novamente dissolvido em diclorometano (20ml). A esta solução é em seguida adicionada trietilamina (0,16ml, 1,16mmol) seguida por cloroformiato de metila (0,090ml, 1,16mmol) e agitação em temperatura ambiente durante 3 horas. Os solventes são removidos sob pressão reduzida, e o resíduo é purificado diretamente por cromatografia

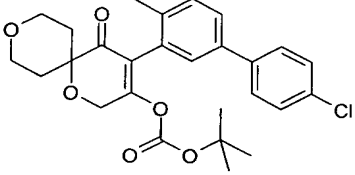
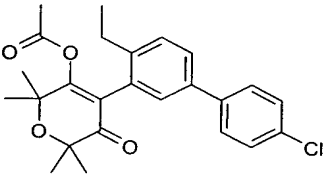
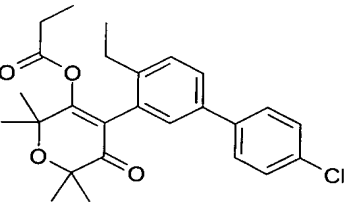
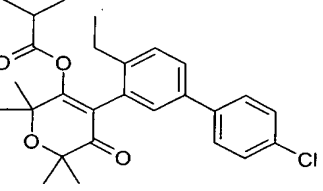
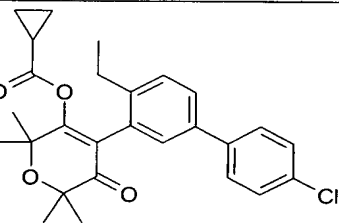
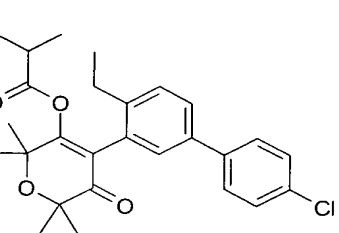
de coluna sobre sílica-gel (hexano/acetato de etila, relação de 3:1) para fornecer éster metílico de éster de 4-[5-(4-cloropirazol-1-il)-2-etilfenil]-2,2,6,6-tetrametil-5-oxo-5,6-di-hidro-2H-piran-3-ila de ácido carbônico (0,075g) como um óleo incolor.

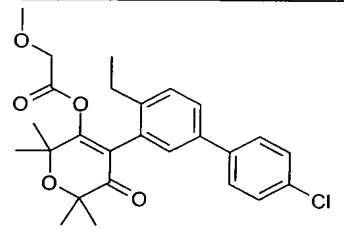
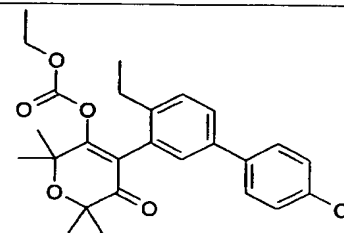
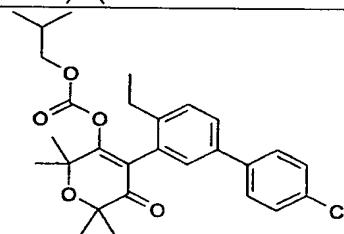
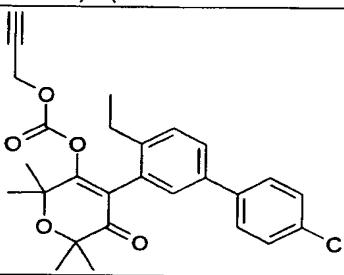
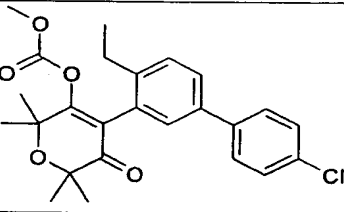
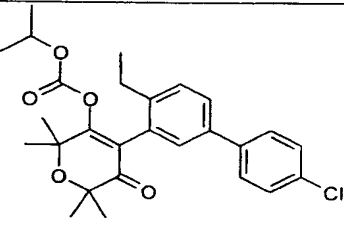
5

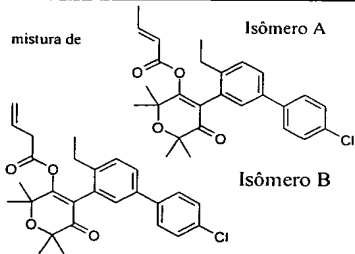
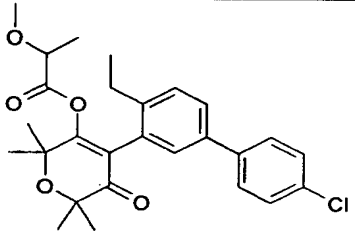
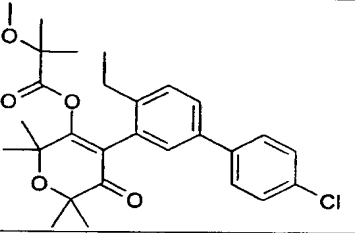
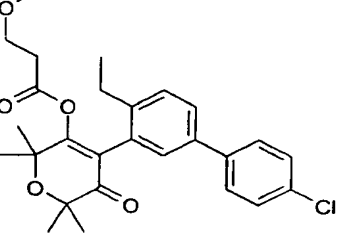
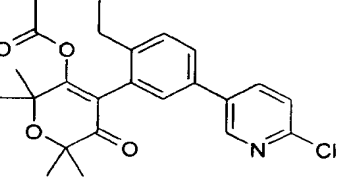
Mais compostos na Tabela D abaixo foram preparados por métodos similares usando materiais de partida apropriados.

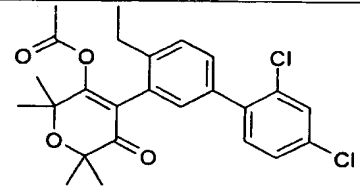
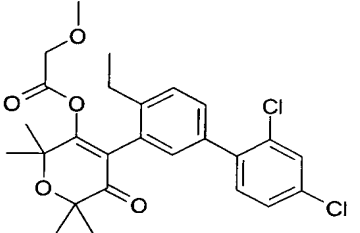
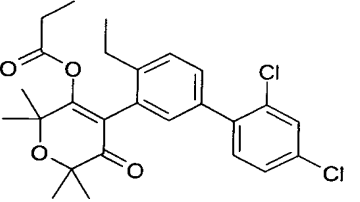
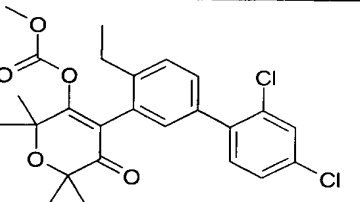
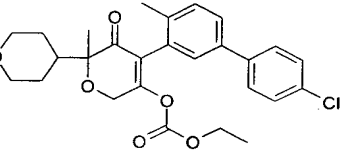
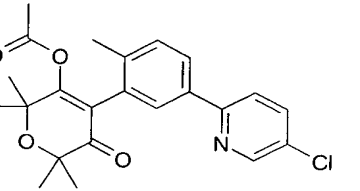
Tabela D

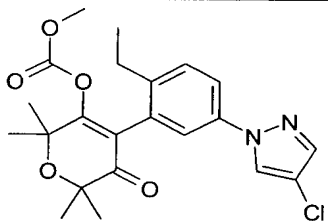
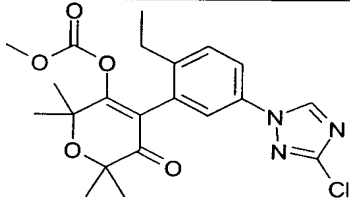
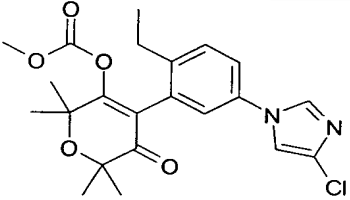
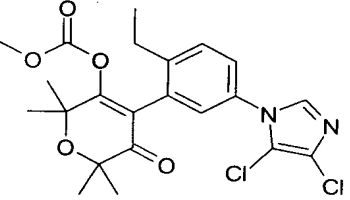
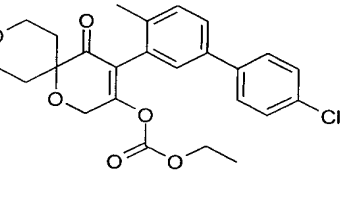
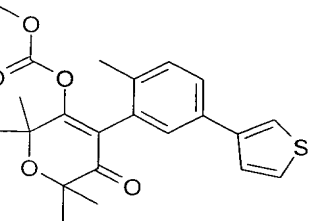
Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que estabelecido) ou outros dados físicos
D-1		δ 7,49 (m, 2H), 7,45 (dd, 1H), 7,38 (m, 2H), 7,30 (d, 1H), 7,16 (d, 1H), 2,49 (m, 2H), 1,54 (d, 12H), 1,20 (t, 3H), 0,85 (s, 9H).
D-2		δ 7,49 (m, 2H), 7,47 (dd, 1H), 7,39 (m, 2H), 7,31 (d, 1H), 7,14 (d, 1H), 2,49 (m, 2H), 2,05 (t, 2H), 1,54 (d, 12H), 1,20 (t, 3H), 1,18 (m, 2H), 0,92 (m, 2H), 0,69 (t, 3H).
D-3		δ 7,46 (m, 2H), 7,41 (dd, 1H), 7,37 (m, 2H), 7,26 (d, 1H), 7,17 (d, 1H), 4,58 (s, 2H), 2,14 (s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,50 (s, 3H), 0,89 (s, 9H).
D-4		Óleo, LC-MS (ES ⁺): 429, 427 (M+H) ⁺
D-5		Espuma, LC-MS (ES ⁺): 403, 401 (M+H) ⁺

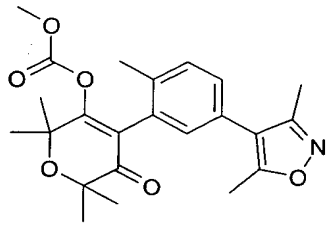
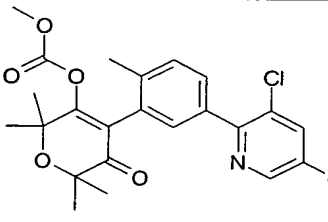
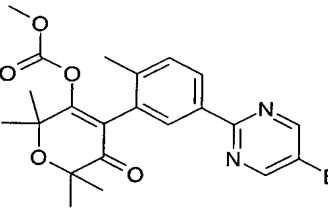
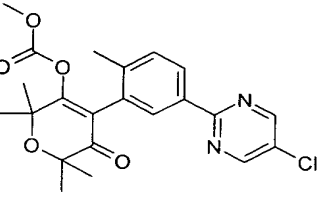
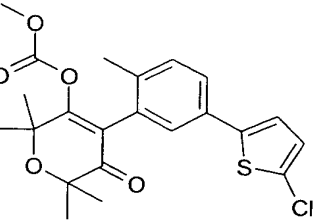
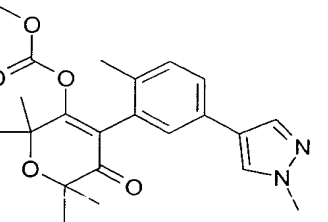
Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que esta- belecido) ou outros dados físicos
D-6		δ 7,45 (m, 2H), 7,42 (dd, 1H), 7,37 (m, 2H), 7,26 (d, 1H), 7,16 (d, 1H), 4,59 (s, 2H), 3,90 (m, 2H), 3,79 (m, 2H), 2,15 (m, 2H), 2,13 (s, 3H), 1,97 (m, 1H), 1,85 (m, 1H), 0,90 (s, 9H).
D-7		δ 7,50-7,45 (m, 3H), 7,37 (dd, 2H), 7,32 (d, 1H), 7,16 (s, 1H), 2,48 (q, 2H), 1,76 (s, 3H), 1,53 (s, 6H), 1,56 (s, 6H), 1,19 (t, 3H)
D-8		δ 7,50-7,44 (m, 3H), 7,37 (d, 2H), 7,31 (d, 1H), 7,14 (s, 1H), 2,48 (q, 2H), 2,02 (m, 2H), 1,54 (d, 12H), 1,18 (t, 3H), 0,72 (t, 3H).
D-9		δ 7,49-7,42 (m, 3H), 7,36 (d, 2H), 7,30 (d, 1H), 7,14 (s, 1H), 2,48 (q, 2H), 2,32 (m, 1H), 1,53 (s, 12H), 1,18 (t, 3H), 0,78 (d, 3H), 0,73 (d, 3H).
D-10		δ 7,49-7,44 (m, 3H), 7,36 (d, 2H), 7,31 (d, 1H), 7,13 (s, 1H), 2,45 (q, 2H), 1,56 (s, 6H), 1,52 (s, 6H), 1,38 (m, 1H), 1,18 (t, 3H), 0,65-0,60 (m, 2H), 0,60-0,47 (m, 2H).
D-11		δ 7,47-7,43 (m, 3H), 7,38-7,36 (m, 2H), 7,30 (d, 1H), 7,15 (m, 1H), 2,51-2,45 (m, 2H), 2,18-2,10 (m, 1H), 1,55-1,53 (m, 12H), 1,41-1,28 (m, 1H), 1,22-1,10 (m, 4H), 0,72 (app. dd, 3H), 0,58 (q, 3H).

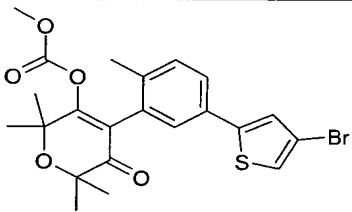
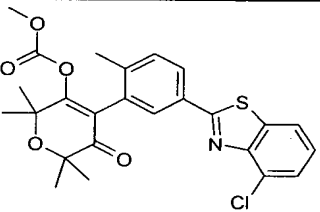
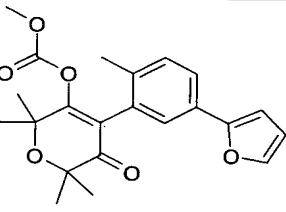
Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que esta- belecido) ou outros dados físicos
D-12		δ (7,50-7,44 (m, 3H), 7,37 (d, 2H), 7,33 (d, 1H), 7,15 (s, 1H), 3,67 (dd, 2H), 2,98 (s, 3H), 2,48 (q, 2H), 1,53 (s, 6H), 1,56 (s, 6H), 1,19 (t, 3H).
D-13		δ (7,50-7,44 (m, 3H), 7,37 (d, 2H), 7,32 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 3,86 (q, 2H), 2,48 (q, 2H), 1,59 (s, 6H), 1,53 (s, 6H), 1,19 (t, 3H), 0,88 (t, 3H).
D-14		δ (7,49-7,43 (m, 3H), 7,36 (d, 2H), 7,32 (d, 1H), 7,18 (s, 1H), 3,61 (m, 2H), 2,48 (q, 2H), 1,61-1,51 (m, 13H), 1,19 (t, 3H), 0,62 (d, 6H).
D-15		δ (7,50-7,44 (m, 3H), 7,36 (d, 2H), 7,32 (d, 1H), 7,18 (s, 1H), 4,38 (s, 2H), 2,47 (q, 2H), 2,29 (s, 1H), 1,59 (s, 6H), 1,53 (s, 6H), 1,18 (t, 3H).
D-16		δ (7,50-7,45 (m, 3H), 7,37 (d, 2H), 7,33 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 3,46 (s, 3H), 2,47 (q, 2H), 1,59 (s, 6H), 1,53 (s, 6H), 1,19 (t, 3H).
D-17		δ 7,48-7,43 (m, 3H), 7,36 (d, 2H), 7,33 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 4,49 (m, 1H), 2,48 (q, 2H), 1,60 (s, 6H), 1,53 (d, 6H), 1,19 (t, 3H), 0,91 (app. dd, 6H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que esta- belecido) ou outros dados físicos
D-18	mistura de  Isômero A Isômero B	δ (7,48-7,13 (m, 7H, isômeros A e B), 6,83-6,74 (m, 0,66H, isômero A), 5,58 (dd, 0,66H, isômero A), 5,42-5,32 (m, 0,33H, isômero B), 4,95-4,86 (m, 0,66H, isômero B), 2,77 (dd, 0,66H, isômero B), 2,50-2,43 (m, 2H, isômeros A e B), 1,74 (ddd, 2H, isômero A), 1,57-1,53 (m, 12H, isômeros A e B), 1,2 (m, 3H, isômeros A e B)
D-19		δ (7,48-7,42 (m, 3H), 7,39-7,36 (m, 2H), 7,32 (d, 1H), 7,15 (s, 1H), 3,59 (m, 1H), 2,94 (s, 3H), 2,48 (m, 2H), 1,55 (m, 12H), 1,19 (m, 3H), 0,96 (app. dd, 3H).
D-20		δ (7,47-7,43 (m, 3H), 7,36 (d, 2H), 7,31 (d, 1H), 7,17 (s, 1H), 2,83 (s, 3H), 2,49 (q, 2H), 1,59-1,52 (m, 12H), 1,07 (app. d. 6H).
D-21		δ (7,49-7,44 (m, 3H), 7,36 (d, 2H), 7,31 (d, 1H), 7,15 (s, 1H), 3,27 (t, 2H), 3,14 (s. 3H), 2,48 (q, 2H), 2,27 (m, 2H), 1,56 (s, 6H), 1,53 (s, 6H), 1,18 (t, 3H).
D-22		δ (8,57 (s, 1H), 7,81 (dd, 1H), 7,48 (d, 1H), 7,37 (m, 2H), 7,16 (s, 1H), 2,49 (q, 2H), 1,78 (s, 3H), 1,66 (s, 6H), 1,53 (s, 6H), 1,19 (t, 3H).

Compos- to Número	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 a menos que esta- belecido) ou outros dados físicos
D-23		δ 7,46 (s, 1H), 7,33 (m, 2H), 7,27 (m, 2H), 6,98 (s, 1H), 2,48 (q, 2H), 1,55 (app. d, 6H), 1,50 (s, 6H), 1,21 (t, 3H).
D-24		δ 7,46 (s, 1H), 7,35 (m, 2H), 7,27 (m, 2H), 7,0 (d, 1H), 3,72 (m, 2H), 3,08 (s, 3H), 2,50 (m, 2H), 1,54 (m, 12H), 1,21 (t, 3H).
D-25		δ 7,46 (s, 1H), 7,32 (m, 2H), 7,26 (m, 2H), 6,98 (d, 1H), 2,49 (q, 2H), 2,07 (q, 2H), 1,53 (m, 12H), 1,20 (t, 3H), 0,80 (t, 3H).
D-26		δ 7,46 (s, 1H), 7,34 (m, 2H), 7,27 (m, 2H), 7,0 (d, 1H), 3,50 (s, 3H), 2,50 (q, 2H), 1,58 (app. d, 6H), 1,52 (app. d, 6H), 1,20 (3H).
D-27		δ 7,50-7,15 (m, 7H), 4,73 (app. dd, 1H), 4,58 (app. dd, 1H), 4,06 (q, 2H), 4,03 (m, 2H), 3,40 (m, 2H), 2,27 (m, 1H), 2,16 e 2,14 (s cada, 3H juntos), 1,80 (m, 1H), 1,59 (m, 3H), 1,44 e 1,41 (s cada, 3H juntos), 1,10 (t, 3H).
D-28		Metanol- d_4 δ 8,58 (1H, m), 7,90-7,80 (3H, m), 7,62 (1H, m), 7,32 (1H, d), 2,15 (3H, s), 1,75 (3H, s), 1,58 (3H, s), 1,54 (3H, s), 1,51 (3H, s), 1,47 (3H, s).

Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que esta- belecido) ou outros dados físicos
D-29		δ. 7,88 (s, 1H), 7,60 (m, 2H), 7,36 (d, 1H), 7,25 (m, 1H), 3,51 (s, 3H), 2,47 (m, 2H), 1,60 (s, 6H), 1,52 (s, 6H), 1,19 (t, 3H).
D-30		δ. 8,40 (s, 1H), 7,60 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,28 (m, 1H), 3,53 (s, 3H), 2,50 (m, 2H), 2,60 (s, 6H), 2,53 (app. d, 6H), 1,20 (t, 3H).
D-31		δ. 7,65 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,30 (dd, 1H), 7,17 (s, 1H), 7,20 (d, 1H), 3,53 (s, 3H), 2,49 (m, 2H), 1,60 (d, 6H), 1,53 (d, 6H), 1,20 (m, 3H).
D-32		δ. 7,51 (s, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,30 (dd, 1H), 7,0 (d, 1H), 3,52 (s, 3H), 2,52 (m, 2H), 1,58 (m, 6H), 1,51 (m, 6H), 1,20 (t, 3H).
D-33		δ. 7,47 (m, 2H), 7,45 (dd, 1H), 7,37 (m, 2H), 7,29 (d, 1H), 7,20 (d, 1H), 4,67 (s, 2H), 4,05 (q, 2H), 3,89 (m, 2H), 3,79 (m, 2H), 2,15 (m, 2H), 2,13 (s, 3H), 1,95 (m, 1H), 1,83 (m, 1H), 1,09 (t, 3H).
D-34		DMSO-d ₆ δ. 7,81 (m, 1H), 7,63 (m, 2H), 7,51 (dd, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,27 (d, 1H), 3,43 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 1,55 (s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,47 (s, 3H), 1,42 (s, 3H).

Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que esta- belecido) ou outros dados físicos
D-35		DMSO-d ₆ δ. 7,34 (d, 1H), 7,28 (dd, 1H), 6,97 (d, 1H), 3,44 (s, 3H), 2,38 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 2,08 (s, 3H), 1,53 (app. d, 6H), 1,46 (s, 3H), 1,41 (s, 3H).
D-36		DMSO-d ₆ δ. 8,70 (d, 1H), 8,33 (d, 1H), 7,58 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,25 (d, 1H), 3,47 (s, 3H), 2,12 (s, 3H), 1,52 (app. d, 6H), 1,46 (s, 3H), 1,41 (s, 3H).
D-37		DMSO-d ₆ δ. 9,02 (s, 2H), 8,20 (dd, 1H), 7,93 (d, 1H), 7,37 (d, 1H), 3,38 (s, 3H), 2,08 (s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,48 (s, 3H), 1,42 (s, 3H), 1,40 (s, 3H).
D-38		DMSO-d ₆ δ. 9,00 (s, 2H), 8,26 (dd, 1H), 7,98 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 3,42 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 1,56 (s, 3H), 1,53 (s, 3H), 1,47 (s, 3H), 1,44 (s, 3H).
D-39		DMSO-d ₆ δ. 7,52 (dd, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,28 (d, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,14 (d, 1H), 3,45 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 1,55 (s, 3H), 1,51 (s, 3H), 1,46 (s, 3H), 1,42 (s, 3H).
D-40		(DMSO-d ₆ δ. 8,05 (s, 1H), 7,76 (s, 1H), 7,41 (dd, 1H), 7,17 (d, 1H), 7,10 (d, 1H), 3,81 (s, 3H), 3,39 (s, 3H), 1,97 (s, 3H), 1,51 (3H, s), 1,47

Compos- to Número	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ a menos que esta- belecido) ou outros dados físicos
		(3H, s), 1,42 (3H, s), 1,38 (3H, s).
D-41		DMSO-d ₆ δ. 7,62 (d, 1H), 7,52 (dd, 1H), 7,50 (d, 1H), 7,25 (m, 2H), 3,40 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 1,52 (s, 3H), 1,47 (s, 3H), 1,42 (s, 3H), 1,38 (s, 3H).
D-42		DMDO-d ₆ δ. 8,10 (dd, 1H), 7,98 (dd, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,60 (dd, 1H), 7,44 (m, 2H), 3,43 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 1,54 (s, 3H), 1,50 (s, 3H), 1,44 (s, 3H), 1,42 (s, 3H).
D-43		DMSO-d ₆ δ. 7,69 (d, 1H), 7,55 (dd, 1H), 7,25 (app. d, 2H), 6,86 (d, 1H), 6,54 (m, 1H), 3,40 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 1,51 (s, 3H), 1,48 (s, 3H), 1,42 (s, 3H), 1,38 (s, 3H).

Exemplos Biológicos

Exemplo A

Sementes de uma variedade de espécies de teste foram mostradas em terra padrão em potes. Após cultivação durante um dia (pré-emergência) ou após 10 dias de cultivação (pós emergência) sob condições controladas em uma estufa, as plantas foram vaporizadas com uma solução de spray aquosa derivada da formulação do ingrediente ativo técnico em 0,6 ml de acetona e 45 ml de solução de formulação contendo 10,6 % de Emul-sogen EL (Registro número 61791-12-6), 42,2 % de N-metil pirrolidona, 42,2 % de éter monometílico de dipropileno glicol (Registro número 34590-94-8) e 0,2 % de X-77 (Registro número 11097-66-8). As plantas teste foram em seguida desenvolvidas em uma estufa sob condições ideais até, 15 dias após para pós emergência e 20 dias para pré-emergência, o teste foi avaliado

(100 = dano total à planta; 0 = nenhum dano à planta).

Plantas teste:

- Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE), *Setaria faberi* (SETFA), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa*
 5 *brutos-galli* (ECHCG)
Atividade pré-emergência

Compos- to Núme- ro	Ta- xa g/h a	A- LOMY	AVE- FA	LOL- PE	SETFA	DIGSA	ECHCG
A-1	500	40	10	10	70	70	50
A-2	500	50	50	60	70	10	100
A-3	500	30	20	20	50	70	70
A-5	500	60	50	50	100	100	100
A-9	500	20	30	20	60	50	50
A-10	250	40	50	60	100	100	100
A-34	250	60	50	100	100	100	100
A-35	250	70	70	80	100	80	100
A-36	250	60	60	80	90	100	100
A-38	250	50	10	60	90	30	70
A-40	250	30	10	20	70	70	70
A-42	250	100	30	50	100	100	80
A-43	250	80	90	80	100	100	100
A-44	250	60	20	80	50	100	70
A-45	250	50	50	80	90	100	70
A-47	250	30	20	30	60	70	70
A-48	250	30	10	0	60	60	100
A-49	250	0	20	20	50	50	100
A-51	250	0	0	40	10	50	50
A-52	250	0	0	10	80	100	70
A-53	250	10	0	0	10	60	10

Compos- to Núme- ro	Ta- xa g/h a	A- LOMY	AVE- FA	LOL- PE	SETFA	DIGSA	ECHCG
B-1	500	40	60	60	100	100	100
C-1	500	20	20	30	30	30	50
C-2	250	10	10	10	70	100	100
C-3	250	60	80	10	60	90	70
D-2	500	30	60	80	100	100	80
D-5	500	0	20	0	20	60	50

Atividade pós emergência

Compos- to Núme- ro	Ta- xa g/h a	A- LOMY	AVE- FA	LOL- PE	SETFA	DIGSA	ECHCG
A-1	125	10	0	80	50	0	70
A-2	125	20	20	0	80	50	80
A-3	125	0	0	0	60	40	70
A-5	125	70	70	70	80	100	100
A-9	125	50	0	30	80	80	80
A-10	125	30	20	0	50	100	100
A-34	125	70	20	80	90	90	100
A-35	125	80	50	70	80	80	100
A-36	125	40	0	70	60	70	70
A-38	125	50	60	0	80	70	90
A-40	125	70	60	60	70	70	100
A-42	125	80	90	70	100	100	100
A-43	125	80	90	80	100	100	100
A-44	125	40	60	60	30	70	100
A-45	125	20	70	70	80	100	100
A-47	125	90	90	70	50	80	100

Compos- to Núme- ro	Ta- xa g/h a	A- LOMY	AVE- FA	LOL- PE	SETFA	DIGSA	ECHCG
A-48	125	70	40	0	40	40	40
A-49	125	50	70	80	50	70	80
A-51	125	10	20	0	40	60	80
A-52	125	90	70	30	60	70	90
A-53	125	30	10	10	0	50	90
B-1	125	30	30	80	90	100	100
C-1	125	50	70	30	80	100	100
C-2	125	70	70	60	90	90	100
C-3	125	70	80	50	90	100	100
D-2	125	20	10	20	90	90	90
D-5	125	10	40	40	70	20	60

Exemplo B

Sementes de uma variedade de espécies de teste foram mostradas em terra padrão em potes. Após cultura durante um dia (pré-emergência) ou após 8 dias de cultura (pós emergência) sob condições controladas em uma estufa (a 24/16°C, dia/noite; 14 horas de luz; 65 % de umidade), as plantas foram vaporizadas com uma solução de spray aquosa derivada da formulação do ingrediente ativo técnico em solução de acetona/água (50:50) contendo 0,5 % de Tween 20 (monolaurato de sorbitan de polioxietileno, CAS RN 9005-64-5). As plantas teste foram em seguida desenvolvidas em uma estufa sob condições controladas em uma estufa (a 24/16°C, dia/noite; 14 horas de luz; 65 % de umidade) e regadas duas vezes diariamente. Após 13 dias para pré e pós emergência, o teste foi avaliado (100 = dano total à planta; 0 = nenhum dano à planta).

Plantas teste:

- 15 *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa brutos-galli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI) e *Amaranthus retroflexus* (AMARE)

Atividade pré-emergência

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-4	250	-	20	100	70	100	70
A-15	1000	100	100	50	50	100	50
A-16	1000	0	0	100	30	100	20
A-20	1000	40	0	100	90	100	60
A-21	1000	50	60	100	100	90	50
A-22	1000	60	30	40	40	90	20
A-24	1000	20	20	90	80	100	60
A-25	1000	0	0	20	70	80	30
A-26	1000	0	0	100	80	100	80
A-27	1000	20	10	90	80	100	60
A-29	1000	0	0	100	90	100	80
A-30	1000	0	0	100	80	100	70
A-31	1000	0	0	100	50	100	0
A-37	1000	0	0	20	40	30	20
A-54	1000	0	20	90	70	100	80
A-56	1000	20	0	0	10	30	40
A-58	1000	20	20	100	80	100	60
A-59	250	-	0	40	30	90	40
A-60	250	-	0	20	0	20	0
A-62	250	-	0	60	20	0	20
A-63	250	-	0	30	0	0	0
A-64	250	-	0	40	0	40	20
A-65	250	-	0	0	0	90	0
A-66	250	-	0	50	0	60	40
A-67	250	-	0	90	40	60	0
A-69	250	-	0	80	0	60	0
A-71	250	-	0	100	40	80	20
A-72	250	-	0	0	0	40	0

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-73	250	-	0	20	0	10	0
A-74	250	-	10	50	20	80	0
A-75	250	-	0	90	30	90	30
A-76	250	-	0	100	60	70	50
A-77	250	-	0	20	10	0	0
A-79	250	-	0	100	40	80	40
A-80	250	-	0	70	30	40	0
A-81	250	-	0	100	80	100	90
A-82	250	-	20	90	80	100	90
A-83	250	-	0	100	50	90	40
A-87	250	-	0	0	0	0	0
A-88	250	-	0	0	0	0	10
A-89	250	-	0	50	0	0	0
A-90	250	-	0	0	0	0	0
A-92	250	-	0	60	10	50	0
A-96	250	-	0	0	0	0	0
A-97	250	-	0	60	0	50	0
A-98	250	-	50	90	0	90	0
A-99	250	-	20	100	80	100	50
A-100	250	-	60	100	20	80	90
A-101	250	-	0	100	70	100	100
A-102	250	-	0	90	30	90	0
A-103	250	-	0	0	0	0	0
A-104	250	-	0	0	0	0	0
A-105	250	-	0	0	0	0	0
A-122	250	-	0	100	40	90	100
A-123	250	-	0	100	50	70	80
A-124	250	-	0	100	50	70	60
A-125	250	-	0	100	70	90	80

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-126	250	-	0	100	30	80	90
A-127	250	-	0	90	30	50	70
A-128	250	-	0	90	40	70	80
A-129	250	-	0	90	20	40	30
A-130	250	-	0	90	20	40	20
A-132	250	-	0	0	0	0	0
A-133	250	-	0	80	10	0	70
A-135	250	-	0	100	80	100	100
A-136	250	-	0	30	20	90	80
A-137	250	-	0	100	70	100	90
A-138	250	-	20	100	90	100	90
A-139	250	-	0	70	0	30	0
A-141	250	-	0	80	20	100	30
A-142	250	-	0	100	60	70	70
A-143	250	-	0	70	20	0	0
A-144	250	-	30	100	100	90	80
A-147	250	-	0	70	100	100	60
A-149	250	-	0	90	60	100	30
A-150	250	-	0	100	90	100	40
A-151	250	-	0	100	100	100	100
A-152	250	-	0	100	70	100	90
A-153	250	-	0	100	60	100	50
A-154	250	-	0	90	50	100	20
A-155	250	-	0	100	50	100	0
B-2	1000	30	90	0	0	70	20
B-4	1000	0	0	0	0	30	0
B-6	1000	90	100	0	0	0	0
B-7	1000	20	0	60	0	50	0
B-9	250	0	0	0	0	0	0

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
B-10	250	20	0	50	0	30	0
B-12	250	0	0	50	0	30	0
B-13	250	0	0	20	0	30	20
B-18	250	0	0	20	40	0	0
B-23	250	0	0	0	0	10	0
B-25	250	0	0	0	0	0	0
B-27	250	0	0	0	0	0	0
B-28	250	0	0	0	0	0	0
B-29	250	0	0	30	0	20	0
B-30	250	0	0	0	0	0	0
B-31	250	0	0	50	0	50	20
C-4	250	-	0	0	0	0	0
C-5	250	-	0	0	0	0	0
C-6	250	-	0	0	0	0	0
C-7	250	-	0	0	0	0	0
C-8	250	-	0	0	0	0	0
C-9	250	-	0	0	0	0	0
C-10	250	-	0	0	20	40	20
C-11	250	-	0	0	0	0	80
C-12	250	-	0	90	0	20	90
C-13	250	-	0	80	20	30	90
D-7	1000	0	0	100	60	90	30
D-8	1000	0	0	90	40	90	0
D-9	1000	0	0	90	20	70	0
D-10	1000	0	0	100	50	100	0
D-11	1000	0	0	90	20	20	0
D-12	1000	0	0	100	90	100	60
D-13	1000	0	0	90	50	90	20
D-14	1000	0	0	90	50	60	20

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
D-15	1000	0	0	100	80	100	60
D-16	1000	0	0	100	50	90	0
D-17	1000	0	0	90	20	80	0
D-18	1000	0	0	100	70	100	50
D-19	1000	0	0	100	70	100	20
D-20	1000	0	0	90	30	60	0
D-21	1000	0	0	100	90	100	50
D-22	250	-	0	100	60	100	50
D-23	250	-	0	90	0	100	0
D-24	250	-	20	90	0	100	0
D-25	250	-	0	90	20	90	0
D-28	250	-	0	80	30	20	40
D-32	250	-	0	80	20	60	80

Atividade pós emergência

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-4	250	-	20	100	90	100	80
A-15	1000	10	90	10	10	50	20
A-16	1000	10	40	100	30	100	30
A-20	1000	80	20	100	90	100	90
A-21	1000	20	20	60	40	90	60
A-22	1000	90	0	20	30	80	0
A-24	1000	70	90	100	100	100	80
A-25	1000	70	100	70	70	90	0
A-26	1000	50	100	100	100	100	100
A-27	1000	50	100	100	80	100	80
A-29	1000	60	40	100	100	100	100
A-30	1000	70	70	100	90	100	100
A-31	1000	60	0	100	100	100	90

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-37	1000	70	0	80	70	90	30
A-54	1000	0	0	80	80	90	50
A-56	1000	20	20	80	80	80	50
A-58	1000	30	70	90	90	100	90
A-59	250	-	0	90	30	100	50
A-60	250	-	60	80	20	80	0
A-62	250	-	0	100	70	100	70
A-63	250	-	0	100	90	100	60
A-64	250	-	20	90	20	100	0
A-65	250	-	10	70	20	90	0
A-66	250	-	10	100	20	100	30
A-67	250	-	100	30	80	100	80
A-69	250	-	90	100	70	100	90
A-71	250	-	100	100	30	100	30
A-72	250	-	60	80	20	80	0
A-73	250	-	0	90	20	90	0
A-74	250	-	70	90	0	90	0
A-75	250	-	0	100	90	100	90
A-76	250	-	0	100	90	100	70
A-77	250	-	0	90	70	100	60
A-79	250	-	0	100	80	100	50
A-80	250	-	0	90	30	100	0
A-81	250	-	0	100	100	100	100
A-82	250	-	0	100	100	100	100
A-83	250	-	0	100	80	100	80
A-87	250	-	0	80	10	80	0
A-88	250	-	0	90	50	90	10
A-89	250	-	0	80	80	90	50
A-90	250	-	0	90	40	90	20

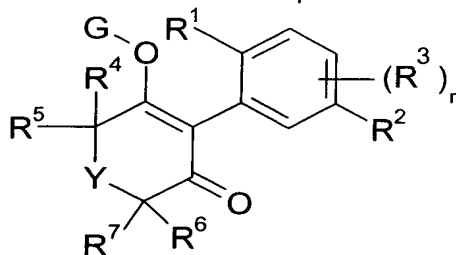
Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-92	250	-	0	90	50	100	0
A-96	250	-	0	90	50	100	30
A-97	250	-	0	70	40	90	30
A-98	250	-	30	100	50	100	70
A-99	250	-	0	100	90	100	90
A-100	250	-	0	100	90	100	90
A-101	250	-	0	100	100	100	100
A-102	250	-	0	30	20	70	0
A-103	250	-	0	100	10	100	0
A-122	250	-	40	100	80	100	50
A-123	250	-	0	100	90	100	70
A-124	250	-	20	100	80	100	90
A-125	250	-	0	100	100	100	90
A-126	250	-	0	100	70	100	90
A-127	250	-	0	100	80	100	40
A-128	250	-	0	100	80	100	90
A-129	250	-	0	80	70	90	80
A-130	250	-	0	100	40	100	40
A-132	250	-	0	90	20	70	30
A-133	250	-	70	100	20	100	80
A-135	250	-	0	100	100	100	100
A-136	250	-	0	70	80	100	100
A-137	250	-	30	100	90	100	90
A-138	250	-	60	100	100	100	100
A-139	250	-	50	80	30	100	50
A-141	250	-	0	80	50	100	50
A-142	250	-	0	80	100	100	80
A-143	250	-	0	90	90	100	80
A-144	250	-	40	100	100	100	100

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-147	250	-	0	70	100	100	90
A-149	250	-	20	100	90	100	70
A-150	250	-	0	100	90	100	80
A-151	250	-	0	100	100	100	100
A-152	250	-	0	100	100	100	100
A-153	250	-	30	100	100	100	100
A-154	250	-	0	100	100	100	70
A-155	250	-	40	100	100	100	90
B-2	1000	40	70	20	0	80	0
B-4	1000	40	70	90	80	90	30
B-6	1000	0	0	30	20	50	0
B-7	1000	70	70	70	20	60	20
B-9	250	20	40	70	40	80	0
B-10	250	0	40	80	40	90	20
B-12	250	0	30	90	60	100	0
B-13	250	0	20	90	0	80	30
B-18	250	0	0	70	10	60	0
B-23	250	0	0	70	30	60	0
B-25	250	0	0	20	20	70	0
B-27	250	0	0	60	70	80	0
B-28	250	0	0	70	0	70	0
B-29	250	30	20	80	30	100	0
B-30	250	10	0	70	20	70	0
B-31	250	0	0	90	10	90	0
C-4	250	-	20	70	60	70	30
C-5	250	-	0	90	70	100	70
C-6	250	-	40	30	20	60	0
C-7	250	-	0	30	20	60	0
C-8	250	-	0	40	20	60	0

Composto Número	Taxa g/ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
C-9	250	-	0	10	50	70	40
C-10	250	-	0	20	20	70	50
C-11	250	-	20	30	70	80	60
C-12	250	-	0	90	80	90	90
C-13	250	-	20	100	80	100	90
D-7	1000	0	0	100	90	100	70
D-8	1000	0	0	100	60	100	10
D-9	1000	0	0	90	30	100	0
D-10	1000	0	20	100	90	100	20
D-11	1000	0	0	90	40	100	0
D-12	1000	0	0	100	90	100	90
D-13	1000	0	0	100	60	100	0
D-14	1000	0	0	100	20	100	10
D-15	1000	0	0	100	80	100	60
D-16	1000	0	0	100	90	100	20
D-17	1000	0	10	100	60	100	20
D-18	1000	0	20	100	100	100	90
D-19	1000	0	0	100	90	100	80
D-20	1000	0	20	100	100	100	90
D-21	1000	30	10	100	100	100	90
D-22	250	-	0	100	90	100	100
D-23	250	-	0	90	0	100	0
D-24	250	-	0	100	0	100	20
D-25	250	-	0	90	0	90	20
D-28	250	-	0	80	80	90	50
D-32	250	-	0	80	50	90	70

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos de fórmula I



(I),

em que

- 5 R^1 é halogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 haloalquila, C_3 - C_6 cicloalquila, C_2 - C_4 alquenila, C_2 - C_4 haloalquenila, C_2 - C_4 alquinila, C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 haloalcóxi, C_1 - C_4 alquiltio, C_1 - C_4 alquilsulfinila, C_1 - C_4 alquilsulfonila, nitro ou ciano;
 R^2 é arila opcionalmente substituída ou heteroarila opcionalmente substituída;
- 10 r é 0, 1, 2 ou 3;
 R^3 , se r for 1, é halogênio, C_1 - C_6 alquila, C_1 - C_6 haloalquila, C_1 - C_6 alcóxi, C_1 - C_6 haloalcóxi, C_2 - C_6 alquenila, C_2 - C_6 alquinila, C_1 - C_6 alquiltio, C_1 - C_6 alquilsulfinila, C_1 - C_6 alquilsulfonila, ciano ou nitro; ou os substituintes R^3 , se r for 2 ou 3, independentemente um do outro, são halogênio, C_1 - C_6 alquila, C_1 - C_6 haloalquila, C_1 - C_6 alcóxi, C_1 - C_6 haloalcóxi, C_2 - C_6 alquenila, C_2 - C_6 alquinila, C_1 - C_6 alquiltio, C_1 - C_6 alquilsulfinila, C_1 - C_6 alquilsulfonila, ciano ou nitro;
- 15 R^4 , R^5 , R^6 e R^7 , independentemente um do outro, são hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 haloalquila, C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 haloalcóxi, C_1 - C_4 alquiltio, C_1 - C_4 alquilsulfinila, C_1 - C_4 alquilsulfonila, ciano ou nitro;
- 20 Y é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 haloalquila, C_1 - C_4 alcóxi, C_1 - C_4 haloalcóxi, C_1 - C_4 alquiltio, C_1 - C_4 alquilsulfinila, C_1 - C_4 alquilsulfonila, ciano ou nitro; Y é também opcionalmente substituída por um grupo metileno, onde um grupo metileno da porção cicloalquila é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila;
- 25 Y é também opcionalmente substituída por um grupo metileno, onde um grupo metileno da porção cicloalquila é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila;

- ou um grupo sulfinila ou sulfonila; ciclopropilC₁-C₅alquila ou ciclopropilC₁-C₅alquila substituída por C₁- ou C₂alquila, C₁- ou C₂haloalquila ou halogênio; ciclobutilC₁-C₅alquila ou ciclobutilC₁-C₅alquila substituída por C₁-C₂alquila; oxetanilC₁-C₅alquila ou oxetanilC₁-C₅alquila substituída por C₁- ou C₂alquila;
- 5 C₅-C₇ cicloalquilC₁-C₅alquila ou C₅-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila substituída por C₁-or C₂alquila ou C₁- ou C₂haloalquila, onde um grupo metileno da porção cicloalquila é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila; C₄-C₇cicloalquenilC₁-C₅ alquila ou C₄-C₇cicloalquenilC₁-C₅alquila que é substituída por C₁- ou C₂alquila ou C₁- ou
- 10 C₂haloalquila, onde um grupo metileno da porção cicloalquenila é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila; fenila ou fenila substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila ou C₁-C₄alquilcarbonila; benzila ou benzila substituída por
- 15 C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila ou C₁-C₄alquilcarbonila; heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila ou C₁-C₄alquilcarbonila; ou
- 20 R⁴ e R⁵, ou R⁶ e R⁷, são unidos para formar um anel saturado ou insaturado de 5 a 7 membros em que um grupo metileno é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre, ou um anel saturado ou insaturado de 5 a 7 membros substituído por C₁- ou C₂alquila, onde um grupo metileno do anel é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre; ou
- 25 R⁴ e R⁷ são unidos para formar um anel saturado ou insaturado de 5 a 7 membros não-substituído ou substituído por C₁- ou C₂alquila, C₁- ou C₂alcóxi, C₁-C₂alcóxiC₁-C₂alquila, hidróxi, halogênio, fenila ou fenila substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila ou C₁-
- 30 C₄alquilcarbonila; heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalquila, halogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila ou C₁-C₄alquilcarbonila;

Y é O, C=O, S(O)_m ou S(O)_nNR⁸; contanto que quando Y é C=O, R⁶ e R⁷ são diferentes de hidrogênio quando R⁴ ou R⁵ é hidrogênio, e R⁴ e R⁵ são diferentes de hidrogênio quando R⁶ ou R⁷ é hidrogênio;

m é 0 ou 1 ou 2 e n é 0 ou 1;

- 5 R⁸ é hidrogênio, C₁-C₆alquila, C₃-C₆cicloalquila, C₁-C₆alcóxicarbonila, tri(C₁-C₆alquil)sililetilóxicarbonila, C₁-C₆haloalcóxicarbonila, ciano, C₁-C₆haloalquila, C₁-C₆hidroxialquila, C₂-C₆alquenila, C₂-C₆alquinila, C₂-C₆haloalquenila, C₁-C₆alquilcarbonila, C₁-C₆haloalquilcarbonila, C₁-C₆cicloalquilcarbonila, fenilcarbonila ou fenilcarbonila substituída por R⁹; benzilcarbonila ou benzilcarbonila substituída por R⁹; piridilcarbonila ou piridilcarbonila substituída por R⁹; fenóxicarbonila ou fenóxicarbonila substituída por R⁹; benzilóxicarbonila ou benzilóxicarbonila substituída por R⁹;

R⁹ é C₁-C₆haloalquila, C₁-C₆alcóxicarbonila, nitro, ciano, formila, carboxila ou halogênio, e

- 15 G é hidrogênio, um cátion agricolamente aceitável ou um grupo de latontiação.

2. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que R¹ é halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₂-C₄alquenila ou C₂-C₄alquinila.

3. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que R² é arila ou heteroarila; ou arila ou heteroarila ambas substituídas por halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, fenóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfonila, C₁-C₄haloalquilsulfonila, C₃-C₆cicloalquila, C₁-C₄alquilsulfonilóxi, C₁-C₄haloalquilsulfonilóxi, C₁-C₄alcóxi C₁-C₄alquila, C₁-C₄alquiltioC₁-C₄alquila, C₁-C₄alquilsulfinilC₁-C₄alquila, C₁-C₄alquilsulfonilC₁-C₄alquila, nitro, ciano, tiociano, hidróxi, amino, C₁-C₆alquilamino, C₁-C₆dialquilamino, C₃-C₆cicloalquilamino, morfolino, tiomorfolino, C₁-C₆alquilcarbonilamino, C₁-C₆alcóxicarbonilamino, C₃-C₆alquenilóxicarbonilamino, C₃-C₆alquinilóxicarbonilamino, C₁-C₆alquilaminocarbonilamino, di(C₁-C₆alquil)aminocarbonilamino, formila, C₁-C₆alquilcarbonila, C₂-C₆alquenilcarbonila, C₂-C₆alquinilcarbonila, carbóxi, C₁-C₆alcóxicarbonila, C₃-C₆alquenilóxicarbonila,

C₃-C₆alquilnilóxicarbonila, carboxamido, C₁-C₆alquilaminocarbonila, di(C₁-C₆alquil)aminocarbonila, C₁-C₆alquilcarbonilóxi, C₁-C₆alquilaminocarbonilóxi, di(C₁-C₆alquil)aminocarbonilóxi ou C₁-C₆alquiltiocarbonilamino.

4. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que R² é arila ou heteroarila; ou arila ou heteroarila ambas substituídas por halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, fenóxi, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfinila, C₁-C₄haloalquilsulfonila, nitro ou ciano.

5. Compostos de acordo com reivindicação 4, em que R² é fenila, tienila, furila, pirrolila, isoxazolila, oxazolila, isotiazolila, tiazolila, pirazolila, imidazolila, triazolila, tetrazolila, piridila, pirimidinila, pirazinila, triazinila, oxdiazolila, tiadiazolila e piridazinila, e N-óxidos e sais dos mesmos, onde estes anéis são não-substituídos ou substituídos por halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfinila, C₁-C₄haloalquilsulfonila, nitro ou ciano.

6. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que R² é fenila ou piridila; ou fenila ou piridila ambas substituídas por halogênio, nitro, ciano, C₁-C₂alquila, C₁-C₂haloalquila, C₁-C₂alcóxi ou C₁-C₂haloalcóxi.

7. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que R³ é hidrogênio, halogênio ou C₁-C₆alquila.

8. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷, independentemente um do outro, são hidrogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₁-C₄alcóxiC₁-C₄alquila, C₁-C₄alquiltioC₁-C₄alquila, C₁-C₄alquilsulfinilC₁-C₄alquila, C₁-C₄alquilsulfonilC₁-C₄alquila; C₅-C₇cicloalquila ou C₅-C₇cicloalquila substituída por C₁- ou C₂alquila ou C₁- ou C₂haloalquila e em que um grupo metileno é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila; C₅-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila ou C₅-C₇cicloalquilC₁-C₅alquila substituída por C₁-C₂alquila ou C₁-

ou C₂haloalquila e em que um grupo metileno é opcionalmente substituído por um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo sulfinila ou sulfonila.

9. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷, independentemente um do outro, são hidrogênio, C₁-C₂alquila, C₁-C₂haloalquila ou C₁-C₂alcóxi-C₁-C₂alquila.

10. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que Y é O, S ou C=O.

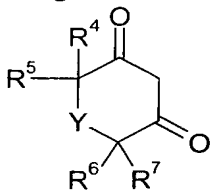
11. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que o grupo de latentiação G é C(X^a)-R^a ou C(X^b)-X^c-R^b, em que X^a, X^b e X^c são oxigênio, R^a é C₁-C₆alquila, C₂-C₆alquenila, C₂-C₆alquinila, C₃-C₆cicloalquila ou C₁-C₄alcóxiC₁-C₄alquila e R^b é C₁-C₆alquila, C₃-C₆alquenila, C₃-C₆alquinila, C₃-C₆cicloalquila ou C₁-C₄alcóxiC₁-C₄alquila.

12. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que G é hidrogênio, um metal de álcali ou metal alcalino terroso.

13. Compostos de acordo com reivindicação 12, em que G é hidrogênio.

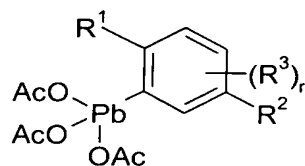
14. Compostos de acordo com reivindicação 1, em que R¹ é C₁-C₄alquila, R² é fenila ou fenila substituída por halogênio ou C₁-C₂alquila, R³ é hidrogênio, R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷, independentemente um do outro, são C₁-C₂alquila, Y é O e G é hidrogênio.

15. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, em que G é hidrogênio, que compreende reagir um composto da fórmula (J)



fórmula (J)

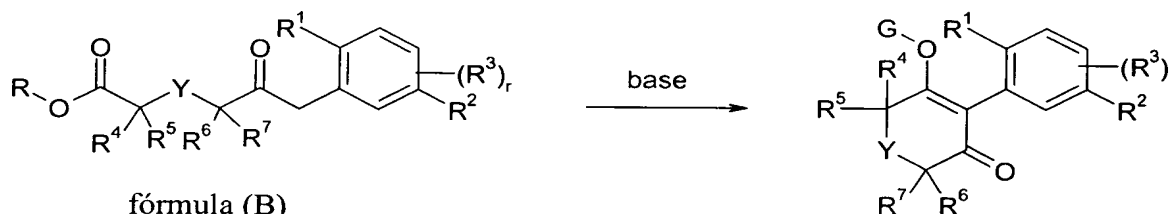
em que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ e Y têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1, com um triacetato de chumbo de arila da fórmula (K)



fórmula (K)

em que R^1 , R^2 e R^3 têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1, na presença de um ligante contendo nitrogênio.

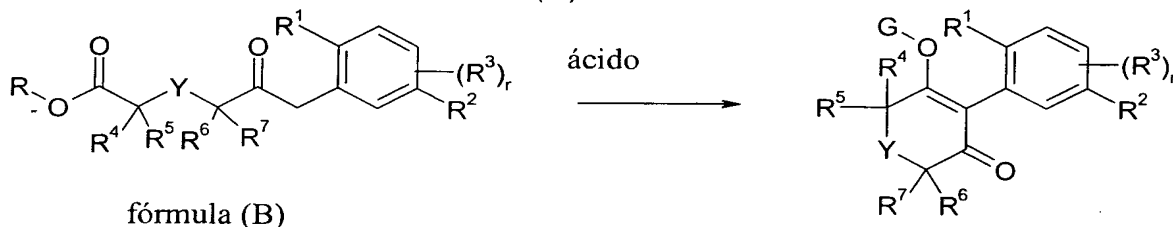
- 5 16. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, em que G é hidrogênio, que compreende ciclização do composto da fórmula (B)



fórmula 1

- 10 em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e Y têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1 e R é alquila, sob condições ácidas ou básicas.

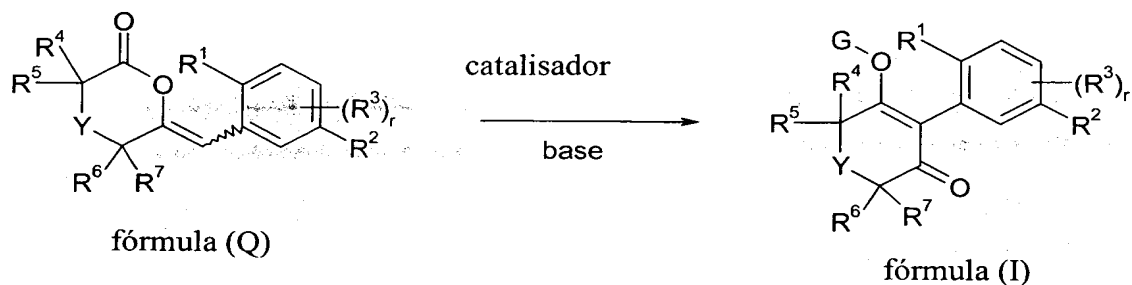
17. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, em que G é hidrogênio, que compreende ciclização do composto da fórmula (B)



fórmula 1

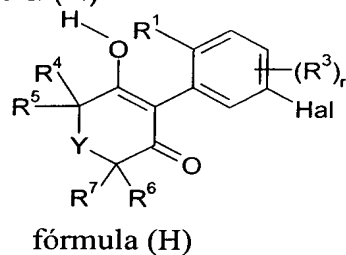
- 15 em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e Y têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1 e R é hidrogênio, sob condições ácidas.

- 20 18. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, em que G é hidrogênio, que compreende redistribuição do composto da fórmula (Q)



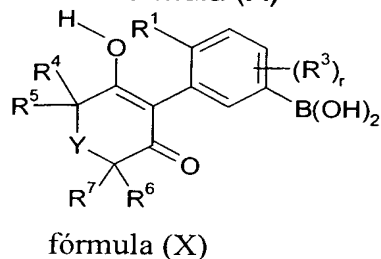
em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e Y têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1, na presença de uma base e na presença ou ausência de um catalisador.

- 5 19. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, que compreende reagir um composto da fórmula (H)



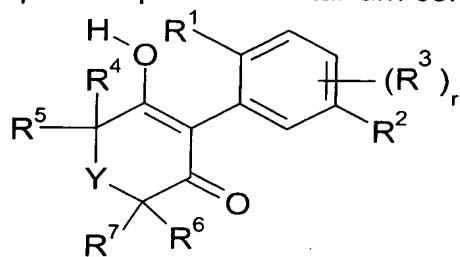
- 10 em que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , Y e r têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1 e Hal é cloro, bromo, iodo ou trifluorometanosulfonilóxi, com um ácido arílico- ou heteroarila borônico de fórmula $R^2B(OH)_2$, em que R^2 tem o significado designado para o mesmo na reivindicação 1, ou um sal ou éster deste, na presença de um catalisador de paládio adequado, um ligante e uma base, e em um solvente adequado.

- 15 20. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, que compreende reagir um ácido arílico borônico da fórmula (X)



em que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , Y e r têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1, ou um sal ou éster dos mesmos, com um composto de fórmula R^2 -Hal, em que R^2 tem o significado designado para o mesmo na reivindicação 1, e Hal é cloro, bromo, iodo ou trifluorometanossul-
 5 fonilóxi, na presença de um catalisador de paládio adequado, um ligante e uma base, e em um solvente adequado.

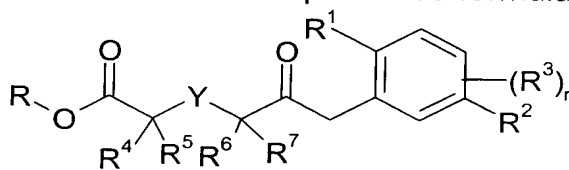
21. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, em que G é $C(X^a)-R^a$ ou $C(X^b)-X^c-R^b$, em que X^a , X^b e X^c são oxigênio, R^a é C_1 - C_6 alquila, C_2 - C_6 alquenila, C_2 -
 10 C_6 alquinila, C_3 - C_6 cicloalquila ou C_1 - C_4 alcóxi- C_1 - C_4 alquila e R^b é C_1 - C_6 alquila, C_3 - C_6 alquenila, C_3 - C_6 alquinila, C_3 - C_6 cicloalquila ou C_1 - C_4 alcóxi- C_1 - C_4 alquila, que compreende tratar um composto da fórmula (A)



fórmula (A)

com um agente de acilação, na presença ou ausência de pelo menos um
 15 equivalente de uma base.

22. Compostos da fórmula (B)

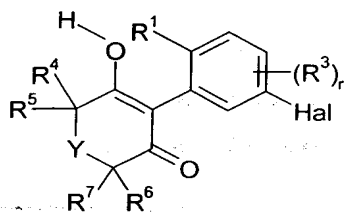


fórmula (B)

em que R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e Y têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1.

20

23. Compostos da fórmula (H)

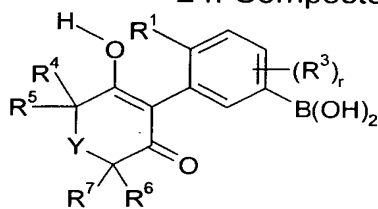


fórmula (H)

em que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e Y têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1 e Hal é cloro, bromo, iodo ou trifluorometanosulfonilóxi.

5

24. Composto da fórmula (X)



fórmula (X)

em que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e Y e r têm os significados designados para os mesmos na reivindicação 1, ou um sal ou éster dos mesmos, com um composto de fórmula R^2 -Hal, em que R^2 tem o significado designado para o mesmo na reivindicação 1, e Hal é cloro, bromo, iodo ou trifluorometanossulfonilóxi,

10

25. Método de controlar gramas e ervas daninhas em plantações de plantas úteis, que compreende aplicar uma quantidade herbicidamente eficaz de um composto de fórmula I, ou de uma composição compreendendo um tal composto, às plantas ou ao local das mesmas.

15

26. Composição herbicida, que, além de compreender adjuvantes de formulação, compreende uma quantidade herbicidamente eficaz de um composto de fórmula I.

20

27. Composição de acordo com reivindicação 26, que, além de compreender o composto de fórmula I, compreende um outro herbicida como parceiro de disputa.

28. Composição de acordo com reivindicação 26, que, além de compreender o composto de fórmula I, compreende um preotetor "safener".

29. Composição de acordo com reivindicação 26, que, além de

compreender o composto de fórmula I, compreende um outro herbicida como parceiro de disputa e um preotetor "safener".

RESUMO

Patente de Invenção: **"HERBICIDAS"**.

Compostos de pirandiona, tiopirandiona e cicloexanotriona, que são adequados para uso como herbicidas.