

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 100 273

REQUERENTE: CHEMINOVA AGRO A/S, dinamarquesa, com sede em
P.O. Box 9, DK-7620 Lemvig, Dinamarca

EPÍGRAFE: "Aminoetilcetais, sua preparação, seus produtos
intermediários e material de partida destes, seu
uso como fungicidas e processo de preparação de
composições fungicidas"

INVENTORES: Anita Wengel, Axel Svendsen, Ib Winckelmann,
Niels Jacobsen, Hans Kolind-Andersen e Per
Dausell Klemmensen

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

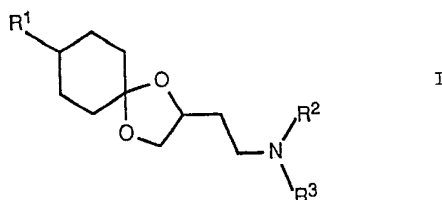
Dinamarca em 22 de Março de 1991 sob o nº 0516/91.

PATENTE Nº 100 273

"Aminoetilcetais, sua preparação, seus produtos intermediários e material de partida destes, seu uso como fungicidas e processo de preparação de composições fungicidas"

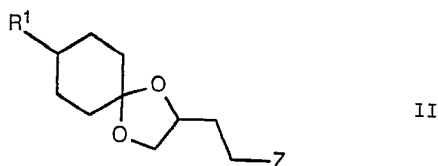
R E S U M O

O presente invento refere-se a aminoetilcetais de fórmula I

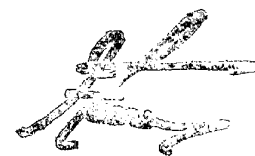


em que R^1 é alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo não substituído ou substituído com alquilo tendo até 6 átomos de carbono no anel ou cicloalquilalquilo tendo até 10 átomos de carbono no total, R^2 e R^3 representam, cada um independentemente do outro, hidrogénio, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo não substituído ou substituído com alquilo, alcenilo tendo até 10 átomos de carbono, alcinilo ou cicloalquilalquilo não substituído ou substituído com alquilo ou

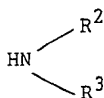
R^2 e R^3 quando tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão ligados formam um anel heterocíclico substituído ou não substituído que pode conter opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais seleccionados de entre O e N. O seu processo de preparação compreende a reacção de um cetal com a fórmula geral II



-1a-



com uma amina de fórmula geral III



III

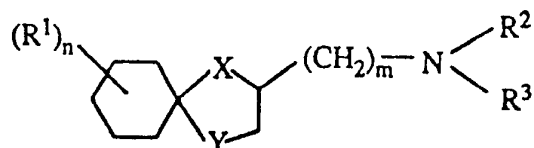
opcionalmente na presença de um solvente e opcionalmente na presença de um catalisador e opcionalmente na presença de um agente de ligação de ácido, para além de um possível excesso da amina III. O invento também se refere aos intermediários usados neste processo e ao material de partida destes intermediários.

Os compostos I apresentam actividade fungicida, particularmente actividade fungicida em plantas, sendo usados como fungicidas. O invento refere-se ainda ao processo de preparação de composições fungicidas, contendo estes compostos.

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a novos aminoetilcetais, a um processo para a sua preparação e a novos produtos intermediários para o mesmo. O invento refere-se ainda ao uso dos novos aminoetilcetais como fungicidas, particularmente, fungicidas de plantas.

Através do Pedido de Patente Portuguesa nº 92 745, são conhecidos aminocetais fungicidamente activos de fórmula geral



na qual

X e Y representam, independentemente um do outro, O ou -OCH₂,

(R¹)_n representa até quatro substituintes, que são iguais ou diferentes e seleccionados de entre grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada com até 10 átomos de carbono, cicloalquilo com até 6 átomos de carbono, arilo, ariloxilo, alcóxilo, cicloalcóxilo, arilalquilo e alquiltio, podendo dois substituintes R¹ adjacentes formar, em conjunto, um anel saturado ou insaturado, e

n é 1, 2, 3 ou 4, e m é 0, 1, 2, 3 ou 4, e

R² e R³ representam, independentemente um do outro, hidrogénio, grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, com até 10 átomos de carbono, cicloalquilo não substituído ou substituído com alquilo, alcenilo, alcinilo ou arilalquilo não substituído ou substituído com alquilo, ou

R² e R³, quando tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão ligados, formam um anel heterocíclico, saturado ou insaturado, substituído ou não substituído, o qual pode estar opcionalmente, fundido com arilo ou fundido com cicloalquilo, e o qual pode conter, opcionalmente, um ou mais heteroátomos adicionais seleccionados de entre O e N,

com a condição de que, se X e Y são ambos O, m é 1, e -NR²R³ é

diferente de um anel heterocíclico insaturado, substituído ou não substituído, o qual pode estar opcionalmente fundido a arilo ou fundido a cicloalquilo, e o qual pode conter, opcionalmente, um ou mais heteroátomos adicionais seleccionados entre O e N, então $(R^1)_n$ não pode ser um único substituinte ($n = 1$) na posição 4 do anel ciclo-hexano e não pode ter a fórmula

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R}-\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 , na qual R representa hidrogénio, alquilo ou fenilo opcionalmente substituído.

Os compostos actualmente conhecidos contemplados na fórmula geral acima, são mostrados pelas fórmulas da Tabela 1 pgs. 19-49, do Pedido de Patente Portuguesa nº 92 745.

Especificamente, dever-se-à mencionar

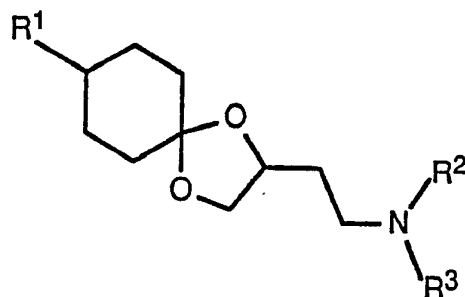
2-(2-N,N-dipropilaminoetil)-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano,

2-(2-piperidinoetil)-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano, e

2-(2-(2,6-dimetilmorfolino)etil)-8-(1,1-dimetiletil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano

No entanto, e especialmente em baixas quantidades de aplicação, a actividade fungicida dos referidos compostos não é suficientemente satisfatória em todos os campos de aplicação.

De acordo com este invento são proporcionados aminocetais tendo uma actividade fungicida, regra geral, superior, nomeadamente novos aminocetais de fórmula geral I



I



na qual R^1 representa um substituinte seleccionado de entre grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, contendo até 10 átomos de carbono, cicloalquilo não substituído ou substituído com alquilo, contendo até 6 átomos de carbono em anel e cicloalquilalquilo, contendo até 10 átomos de carbono no total.

R^2 e R^3 representam, independentemente um do outro, hidrogénio, grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, com até 10 átomos de carbono, cicloalquilo não substituído ou substituído com alquilo, alcenilo com até 10 átomos de carbono, alcinilo ou cicloalquilalquilo não substituído ou substituído com alquilo, ou

R^2 e R^3 , quando tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão ligados, formam um anel heterocíclico, substituído ou não substituído, o qual pode, opcionalmente, conter um ou mais heteroátomos adicionais seleccionados de entre O e N, com a excepção dos compostos incluídos na Fórmula I, da Tabela 1 pgs. 19-49 da Patente Portuguesa nº 92 745.

Os símbolos R^1 - R^3 na fórmula I anterior têm de preferência, ou como exemplo, os seguintes significados:

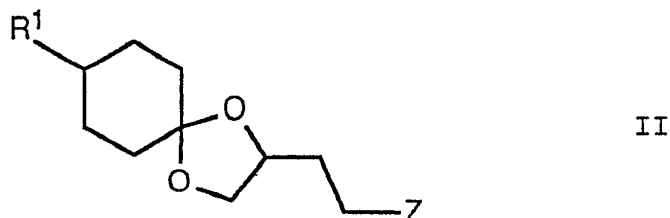
- R^1 : o grupo alquilo é preferencialmente um grupo alquilo com 4-10 átomos de carbono, mais preferencialmente, de cadeia ramificada com 4-8 átomos de carbono,
o grupo cicloalquilo substituído é, preferencialmente, um metilciclo-hexilo,
o grupo cicloalquilalquilo é, preferencialmente, 1-metil-1-ciclo-hexiletilo,
- R^2 e R^3 : o grupo alquilo de cadeia linear ou ramificada é, preferencialmente, um grupo alquilo com até 6 átomos de carbono e mais, preferencialmente, com até 4 átomos de carbono,
o grupo cicloalquilo é, preferencialmente, ciclopropilo ou ciclopentilo,
o grupo cicloalquilalquilo é, preferencialmente, ciclopropilmetilo,

o grupo alcenilo é, preferencialmente, alilo, metalilo ou 3-butenilo,
o grupo alcinilo é, preferencialmente, propargilo, e o anel heterocíclico opcionalmente substituído é, preferencialmente, 2-metilmorfolino, 2-etilmorfolino ou 2-metil-6-etilmorfolino (cis/trans ou cis ou trans).

Os compostos de fórmula I podem existir como isômeros geométricos e/ou ópticos ou como misturas de isômeros de composição variável. O presente invento refere-se a ambos os isômeros puros e a misturas de isômeros.

São particularmente preferidos compostos em que R^2 e R^3 não possuam simultaneamente o mesmo significado.

Verificou-se ainda que os novos aminoetilcetais de fórmula geral I, em que os substituintes R^1 , R^2 e R^3 têm os significados acima definidos, são obtidos por reacção de um cetal de fórmula geral II



na qual R^1 tem o significado acima definido e Z representa um grupo atractor de electrões permutável como, e.g., um átomo de halógeneo ou um grupo alcanossulfoniloxi ou um grupo arilsulfoniloxi, com uma amina da fórmula geral III



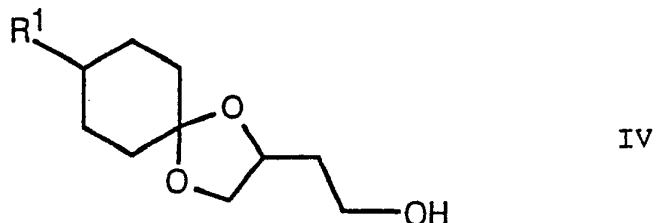
na qual R^2 e R^3 têm os significados acima definidos, opcionalmente na presença de um solvente e opcionalmente na presença de um catalisador, e opcionalmente na presença de um agente de

ligação de ácido em adição a um possível excesso de amina III. Opcionalmente, a reacção entre os cetais II e as aminas III, nas condições acima mencionadas podem, ainda, ocorrer numa autoclave a uma pressão acima da pressão atmosférica.

Solventes adequados são, e.g., éter metil-t-butílico, tetra-hidrofurano, dimetilformamida, acetonitrilo, tolueno, xileno, 1,2-dicloroetano ou dimetilsulfóxido. Agentes de ligação de ácido adequados, são, e.g., carbonato de sódio, carbonato de potássio, trietilamina, piridina ou diazabicyclo-octano (DABCO).

A temperatura reaccional da reacção entre os cetais II e as aminas III pode variar dentro de uma larga gama. Usualmente, é operada numa gama de temperaturas entre 20°C e 200°C, preferivelmente, entre 100°C e 180°C.

Os cetais de fórmula II, e.g., quando se trata de metanossulfonatos ($Z=OSO_2CH_3$), podem ser obtidos por reacção de um cetal-álcool de fórmula IV



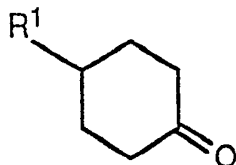
na qual R^1 tem o significado acima definido, com cloreto de metanossulfonilo de fórmula V



numa maneira conhecida per se, na presença de um solvente como, por exemplo, éter metil-t-butílico, tolueno, cloreto de metileno ou acetonitrilo, e na presença de um agente de ligação de ácidos como, por exemplo, carbonato de potássio, trietilamina ou piridina, a temperaturas entre 0°C e 100°C.

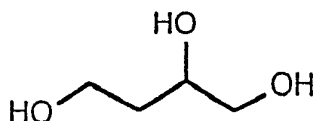
Os cetal-álcoois de fórmula IV podem ser preparados de uma

maneira geralmente conhecida, por reacção de uma cetona de fórmula VI



VI

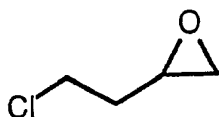
na qual R^1 tem o significado acima definido, com 1,2,4-butanotriol de fórmula VII



VII

na presença de um solvente orgânico aprótico tal como tolueno ou 1,2-dicloroetano e na presença de um catalisador ácido tal como ácido p-toluenossulfónico ao ponto de ebulição do solvente em questão, enquanto se retira, simultaneamente, por destilação azeotrópica a água formada durante a reacção de cetalização.

Além disto, os cetais de fórmula II, quando se trata de clorocetais ($Z=Cl$) são obtidos por reacção de uma cetona de fórmula VI com 1,2-epoxi-4-clorobutano que é conhecido de Liebigs Ann. Chem. 596, 141-2 (1955) e tem a fórmula VIII



VIII

numa maneira conhecida per se, na presença de um solvente e na presença de um catalisador (de acordo com o exposto em React. Kinet. Catal. Lett. 1981, 17(3-4), 281-6.

Solventes adequados são, e.g., hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, tais como, hexano, ciclo-hexano ou tolueno, hidrocarbonetos clorados, tais como, cloreto de metileno, 1,2-dicloroetano ou clorobenzeno, ésteres tais como acetato de etilo, nitrilos tais como acetonitrilo, ou compostos contendo um grupo SO_2 atómico tais como o próprio dióxido de enxofre,

dimetilsulfona ou sulfolano.

Catalisadores adequados podem ser halogenetos de metal, tais como, FeCl_3 , TiCl_4 , AlCl_3 , ZnCl_2 , NiBr_2 , PdBr_2 , AlF_3 , SbF_3 , CuI e semelhantes, ou halogenetos de boro e silício, tais como, BF_3 , BBr_3 e SiCl_4 ou um catalisador de silicato ácido, tais como, bentonite, montmorilonite e semelhantes, que podem opcionalmente ser activados por tratamento com ácido e/ou permuta iónica e/ou secagem. Dois exemplos de catalisadores usados são BF_3 adicionados na forma complexa com éter de etílico e bentonite activada com alumínio. O catalisador pode ser usado numa quantidade de 0,1 a 50% em peso, preferencialmente, de 1 a 10% em peso.

Durante a reacção, a temperatura da mistura reaccional é mantida entre cerca de -30°C e cerca de $+200^\circ\text{C}$, preferencialmente entre cerca de $+20^\circ\text{C}$ e cerca de $+100^\circ\text{C}$.

Os reagentes podem estar presentes no solvente numa concentração de entre 10 e 100% em peso, com base no solvente.

Os cetais de fórmula II em que $\text{Z}=\text{OSO}_2\text{CH}_3$, os cetais de fórmula II em que $\text{Z}=\text{Cl}$ e os cetál-álcoois de fórmula IV são compostos novos e são também objecto do presente invento sob a forma de um produto intermediário e de um material de partida de acordo com o exposto nas reivindicações 4 e 5, respectivamente.

Verificou-se que os novos aminoetilcetais de fórmula I têm propriedades fungicidas. Surpreendentemente, os aminoetilcetais de fórmula geral I, de acordo com o invento, exibem uma actividade fungicida superior à dos aminocetais conhecidos do estado da arte, por exemplo

2-(2-N,N-dipropilaminoetil)-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaspiro[4,5]decano,

2-(2-piperidinoetil)-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaspiro[4,5]- decano, e

2-(2-(2,6-dimetilmorfolino)etil)-8-(1,1-dimetiletíl)-1,4-



-dioxaespiro[4,5]decano

que são, do ponto de vista químico e da actividade, compostos intimamente ligados.

As substâncias activas do presente invento podem ser usadas, na prática, no combate a fungos fitopatogénicos, como por exemplo, Plasmodioforomicetes, Citridiomicetes, Zigomicetes, Ascomicetes, Basidiomicetes e Deuteromicetes.

As substâncias activas do presente invento podem ser usadas, p.e., no combate às doenças de plantas Puccinia recondita, Puccinia striiformis e outras doenças de ferrugem no trigo, Puccinia hordei, Puccinia striiformis e outras doenças de ferrugem na cevada e ferrugem em outras plantas hospedeiras como por exemplo café, maçã, legumes e plantas ornamentais. Erysiphe graminis (mildio) na cevada e no trigo e outras espécies de mildio verdadeiro em várias plantas hospedeiras, tais como a Sphaerotheca fuliginea no pepineiro, a Podosphaera Leucotricha nas maçãs e Uncinula necator nas vinhas. Espécies Helminthosporium, p.e., Pyrenophora teres (erupção reticular) na cevada. Espécies Rhynchosporium e Pseudocercospora herpotrichoides nos cereais. Cercospora arachidicola nos amendoins e noutras espécies Cercospora em, por exemplo, beterraba açucareira, banana e feijão de soja. Botrytis cinerea (bolor cinzento) no tomate, morango, vinha e noutras plantas hospedeiras; Venturia inaequalis (crosta) nas maçãs. Pyricularia oryzae no arroz.

As substâncias activas são activas in vitro contra um vasto espectro de fungos.

As substâncias activas são activas como agentes de revestimento de sementes contra espécies Fusarium, Septoria, Tilletia, Ustilago, Helminthosporium e Pseudocercospora herpotrichoides nos cereais Rhizoctonia solani no algodão e Corticium sakii no arroz.

Para além duma excelente actividade curativa, as substâncias activas do presente invento mostram também propriedades



protectoras extremamente boas, bem como actividade sistémica.

Adicionalmente, alguns dos compostos são suficientemente voláteis para serem activos na fase gasosa contra fungos nas plantas.

Os compostos podem também ser úteis como fungicidas industriais (para além de agrícolas), p.e., na prevenção a ataques de fungos na madeira, nos couros, nas peles e especialmente em filmes de tinta.

Os compostos são também úteis no tratamento de infecções por fungos em humanos, por exemplo, de candidíases e infecções dermatófitas.

De acordo com o que anteriormente se referiu, o presente invento descreve também uma composição fungicida, particularmente uma composição fungicida para plantas, e, mais particularmente, uma composição fungicida para cereais, para o combate ao mildio, ferrugem e outras doenças significativas da folhagem, composição que é caracterizada por conter, como componente activo, pelo menos um composto seleccionado entre os aminoetilcetais com a fórmula I anterior.

Além disso, o presente invento refere-se ao uso de um aminoetilcetal com a fórmula I anterior para combater fungos, particularmente, fungos fitopatogénicos, e mais particularmente, o mildio, a ferrugem, e outras doenças significativas das folhagens dos cereais.

Além disso, o presente invento refere-se a um processo para combater fungos, particularmente, fungos fitopatogénicos, e mais particularmente, o mildio, a ferrugem, e outras doenças significativas das folhagens dos cereais, processo este que é caracterizado por se permitir que um aminoetilcetal de fórmula I afecte os fungos em questão e/ou o seu biotopo.

Os compostos podem ser aplicados de várias maneiras. Por



exemplo, podem ser aplicados, formulados ou não formulados, directamente sobre a folhagem de uma planta, ou podem ser aplicados a arbustos e a árvores, a sementes ou a outros meios onde as plantas, arbustos ou árvores estão a crescer ou vão ser plantadas, ou podem ser vaporizados, pulverizados ou aplicados na forma de uma formulação de creme ou pasta, ou podem ser aplicados na forma de vapor, ou na forma de grânulos de libertação lenta. A aplicação pode ser feita em qualquer parte da planta, arbusto ou árvore, por exemplo na folhagem, nos caules, ramos ou raízes, ou no solo na vizinhança das raízes, ou na semente antes de ser plantada ou no solo em geral, na água do arrozal ou em sistemas de cultura hidropónica. Os compostos do presente invento podem também ser injectados nas plantas ou nas árvores e podem também ser pulverizados nas vegetações usando técnicas de pulverização electrodinâmica.

O presente invento refere-se ainda a um processo de preparação de uma composição fungicida, particularmente, uma composição fungicida para plantas e mais particularmente, uma composição fungicida para cereais, para o combate ao míldio, ferrugem e outras doenças significativas da folhagem, processo este que é caracterizado por se misturar um aminoetilcetal de fórmula I com um ou mais agentes seleccionados entre agentes de extensão, agentes tensioactivos e outros agentes auxiliares convencionais.

As composições podem estar na forma de pós ou de grânulos compreendendo o ingrediente activo e um diluente ou transportador sólido, por exemplo, enchimentos tais como caulino, bentonite, kieselguhr, dolomite, carbonato de cálcio, talco, magnésia em pó, terra de Fuller, gesso, terra de Hewitt, terra de diatomáceas e argila da China. Estes grânulos podem ser grânulos pré-formados adequados para aplicação no solo sem qualquer outro tratamento. Estes grânulos podem ser preparados quer impregnando pelotas de enchimento com o ingrediente activo, quer preparando as pelotas a partir de uma mistura de ingrediente activo e de enchimento em pó. As composições para revestimento de sementes, por exemplo, podem compreender um

-12-

agente (por exemplo um óleo mineral) para auxiliar a adesão da composição à semente. Alternativamente o ingrediente activo pode ser formulado para revestimento de sementes usando um solvente orgânico (por exemplo N-metilpirrolidona ou dimetilformamida).

As composições podem também estar na forma de pós ou grânulos dispersáveis compreendendo um agente molhante para facilitar a dispersão em líquidos, do pó ou dos grânulos, os quais podem também conter enchimentos e agentes de suspensão.

As dispersões ou emulsões aquosas podem ser preparadas dissolvendo o(s) ingrediente(s) activo(s) num solvente orgânico contendo, opcionalmente, agentes molhantes, de dispersão ou emulsionantes, e depois adicionando a mistura a água, a qual pode também conter agentes molhantes de dispersão ou emulsionantes. Solventes orgânicos adequados incluem dicloreto de etileno, álcool isopropílico, propilenoglicol, diacetona-álcool, tolueno, queroseno, metilnaftaleno, os xilenos, tricloroetileno, álcool furfurílico, álcool tetra-hidrofurfurílico e éteres de glicol (p.e., 2-etoxietanol e 2-butoxietanol).

As composições para vaporização podem também estar na forma de aerossóis nos quais a formulação é mantida num recipiente, sob pressão, na presença de um propulsor, p.e. fluorotriclorometano ou diclorodifluorometano.

Os compostos podem ser misturados no estado seco, com uma mistura pirotécnica para formar uma composição adequada para gerar, em espaços fechados, um fumo contendo os compostos.

Alternativamente, os compostos podem ser usados numa forma micro-encapsulada. Podem também ser formulados em formulações poliméricas biodegradáveis para obter uma libertação lenta, controlada, da substância activa.

Incluindo aditivos convenientes, por exemplo aditivos para

melhorar a distribuição, o poder adesivo e a resistência à chuva nas superfícies tratadas, as diferentes composições podem ser melhor adaptadas para as várias utilizações.

Os compostos podem ser usados em misturas com fertilizantes (p.e., fertilizantes contendo azoto, potássio, ou fósforo). Preferem-se as composições compreendendo apenas grânulos de fertilizante incorporando o composto (por exemplo, revestidos com ele). Estes grânulos contêm, adequadamente, até 25%, em peso, do composto. Deste modo, o presente invento proporciona também uma composição fertilizante compreendendo o composto de fórmula geral I.

As composições podem também estar na forma de preparações líquidas para usar em banhos ou em pulverizações os quais são, geralmente, dispersões ou emulsões aquosas contendo o ingrediente activo na presença de um ou mais agentes surfactantes, p.e., agentes molhantes, agentes de dispersão, agentes emulsionantes ou agentes de suspensão, ou que são formulações para vaporização do tipo adequado para uso em técnicas electrodinâmicas de vaporização. Os agentes anteriores podem ser catiónicos, aniónicos ou não iónicos. Agentes catiónicos adequados incluem os compostos de amónio quaternário, por exemplo, brometo de cetiltrimetilamónio.

Agentes aniónicos convenientes incluem sabões, sais de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por exemplo laurilsulfato de sódio) e sais de compostos aromáticos sulfonatados (por exemplo, dodecilbenzenossulfonato de sódio, lignossulfonato de sódio, cálcio ou amónio, butilnaftalenossulfonato e uma mistura de di-isopropil- e de tri-isopropil-naftalenossulfonatos de sódio).

Agentes não iónicos adequados incluem os produtos de condensação de óxido de etileno com álcoois gordos tais como álcool oleílico ou cetílico, ou com alquil-fenois tais como octil- ou nonil-fenol e octilcresol. Outros agentes não iónicos são os ésteres parciais derivados de ácidos gordos de cadeias



longas e os anidridos de hexitol, os produtos de condensação dos referidos ésteres parciais com óxido de etileno e as lecitinas. Agentes de suspensão convenientes incluem os colóides hidrofílicos (por exemplo, polivinilpirrolidona e carboximetilcelulose de sódio), e as gomas vegetais (por exemplo goma de acácia e goma de tragacanto).

As composições para uso na forma de dispersões ou emulsões aquosas são geralmente fornecidas na forma de um concentrado contendo uma elevada proporção do(s) ingrediente(s) activo(s) e o concentrado é diluído com água antes de usar. Estes concentrados são por vezes capazes de permanecer em armazém por períodos prolongados e, após essa armazenagem, podem ser diluídos com água para formar preparações aquosas que permanecem homogêneas o tempo suficiente para poderem ser aplicadas por equipamento convencional e electrodinâmico de pulverização. Os concentrados podem conter, convenientemente, até 95%, adequadamente, 10-85%, por exemplo 25-60%, em peso, do(s) ingrediente(s) activo(s). Estes concentrados contêm, adequadamente, ácidos orgânicos (p.e. ácidos alquil- ou aril-sulfónicos tais como ácido xilenossulfónico ou ácido dodecilbenzenossulfónico) uma vez que a presença destes ácidos pode aumentar a solubilidade dos ingredientes activos nos solventes polares frequentemente usados nos concentrados. Os concentrados contêm também, adequadamente, uma proporção elevada de surfactantes de modo a se poderem obter emulsões em água suficientemente estáveis. Após diluição para formar as preparações aquosas, estas preparações podem conter várias quantidades de ingredientes activos dependendo do objectivo pretendido, mas pode usar-se uma preparação aquosa contendo 0,0005% ou 0,01% a 10% em peso, de ingrediente activo.

As composições do presente invento podem compreender também outros compostos com actividade biológica, p.e. compostos com actividade fungicida, similar ou complementar, ou compostos com actividade no regulamento do crescimento das plantas, actividade herbicida ou insecticida.



O outro composto fungicida pode ser, por exemplo, um que seja capaz de combater as doenças na espiga dos cereais (p.e. trigo) tais como as de espécies Septoria, Gibberella e Helminthosporium, doenças provenientes de sementes e do solo, os mildios brando e pulverulento nas vinhas e mildio pulverulento e a crosta nas maçãs, etc.. Estas misturas de fungicidas podem ter um espectro de actividade mais largo do que o composto de fórmula geral I sozinho. Além disto, os outros fungicidas podem ter um efeito sinérgico na actividade fungicida do composto de fórmula geral I.

Exemplos de outros fungicidas incluem, carbendazima, benomilo, tiofonato de metilo, tiabendazol, fuberidazol, etridazol, diclofluanida, cimoxanilo, oxadixilo, ofuraço, metalaxilo, furalaxilo, benalaxilo, alumino-fosetilo, fenarimol, iprodiona, procimidiona, vinclozolina, penconazol, miclobutanilo, R0151297, S3308, pirazofos, etirimol, ditalimfos, tridemorfo, triforina, nuarimol, triazbutilo, guazatina, sal triacetato da 1,1'-iminodi-(octametileno)-diguanidina, propiconazol, procloraz, flutriafol, hexaconazol, i.e. o composto 1-(1,2,4-triazol-1-il)-2-(2,4-diclorofenil)hexan-2-ol, DPX H6573 (1-((bis-4-fluorofenil)-metil-silil)metil-1H-1,2,4-triazol, triadimefona, triadimenol, diclobutrazol, fenpropimorfo, pirifenox, (2RS,3RS)-2-(4-clorofenil)-3-ciclopropil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (RS)-1-(4-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-pentan-3-ol, 4-cloro-N-(ciano(etoxi)metil)benzamida, fenpropidina, clorozolinato, diniconazol, imizalilo, fenfuramo, carboxina, oxicarboxina, metfuroxamo, dodemorfo, BAS 454, blasticidina S, kasugamicina, edifenfos, quitazina P, ciclo-heximida, ftalida, probenazol, isoprotiolano, triciclazol, piroquilona, clorbenztiazona, neoasozina, polioxina D, validamicina A, mepronilo, flutolanilo, pencicurona, diclomezina, fenazineoxido, dimetilditiocarbamato de níquel, tecloftalamo, bitertanol, bupirrimato, etaconazol, estreptomicina, cipofuramo, biloxazol, quino-metionato, dimetirimol, 1-(2-ciano-2-metoxiiminoacetil)-3-etil-ureia, fenapanilo, tolclofosmetilo, piroxifur, poliramo, manebo, mancozebo, captafol, clorotalonilo, anilazina, tiramo,

captano, folpeto, zinebo, propinebo, enxofre, dinocapo, binapacril, nitrotalisopropilo, dodina, ditianona, hidróxido de fentina, acetato de fentina, tecnazeno, quintozeno, diclorano, compostos contendo cobre como oxicleto de cobre, sulfato de cobre e mistura Bordeaux bem como compostos orgânicos de mercúrio.

Os compostos de fórmula geral I podem ser misturados com o solo, com turfa ou com outros meios de enraizamento para protecção das plantas contra doenças, provocadas por fungos, de sementes, solos ou folhagens.

Insecticidas adequados que podem ser incorporados na composição do presente invento incluem pirimicarbo, dimetoato, demeton-s-metilo, formotiona, carbarilo, isoprocarbo, XMC, BPAC, carbofurano, carbosulfano, diazinona, fentiona, fenitrotona, fentoato, clorpirifos, isoxationa, propafos, monocrotofos, buprofezina, etoproxifeno e cicloprotrina.

Compostos reguladores do crescimento das plantas para uso nas composições do invento são compostos que controlam as ervas daninhas ou a formação de sementes ou que controlam selectivamente o crescimento de plantas menos desejáveis (p.e. ervas).

Exemplos de compostos reguladores de crescimento de plantas, convenientes para uso nas composições do invento, são os giberelins (e.g. GA₃, GA₄ ou GA₇), as auxinas (p.e. ácido indoleacético, ácido indolebutírico, ácido naftoxiacético ou ácido naftilacético), as citoquininas (p.e., quinetina, difenilureia, benzimidazole, benziladenina ou benzilaminopurina), ácidos fenoxiacéticos (p.e. 2,4-D ou NCPA), ácidos benzóicos substituídos (p.e. ácido tri-iodobenzóico), morfactinas (p.e. clorfluorecol), hidrazida maleica, glifosato, glifosina, álcoois e ácidos gordos de cadeia longa, diquegulato, paclobutrazol, fluorprimidol fluoridamida, mefluideto, compostos de amónio e fosfónio quaternário substituídos (p.e. clormequato, clorfonio ou cloreto de mepiquato), etefon, carbetamida, 3,6-dicloroanisato de

-17-

metilo, daminozida, asulamo, ácido absísico, isopirimol, ácido 1-(4-clorofenil)-4,6-dimetil-2-oxo-1,2-di-hidropiridino-3-carboxílico, e hidroxibenzonitrilos (p.e., bromoxinilo), difenzoquate, benzoilprop-etilo, ácido 3,6-dicloropicolínico, fenpentezol, inabenfida, triapentenol e tecnazeno.

O invento é melhor ilustrado através das seguintes Preparações, Exemplos de Preparação e Exemplos de Aplicação

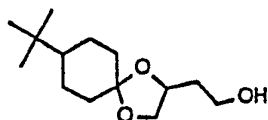
Preparação 1

Preparação do produto intermediário 2-(2-metanossulfonyloxiethyl)-8-(1,1,2-trimethylpropyl)-1,4-dioxaspiro[4,5]decano

Arrefece-se uma solução de 2-(2-hidroetil)-8-(1,1,2-trimethylpropyl)-1,4-dioxaspiro[4,5]decano (19,4 g, 0,08 mol) e trietilamina (10,1 g, 0,1 mol) em cloreto de metileno (80 ml) num banho de gelo, enquanto se adiciona, gota-a-gota, uma solução de cloreto de metanossulfonilo (10,8 g, 0,088 mol) em cloreto de metileno (20 ml), a um caudal tal que a temperatura não exceda os 15°C. Após terminada a adição gota-a-gota, agita-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante uma hora e o solvente é, posteriormente, evaporado in vacuo. O resíduo resultante da evaporação é redissolvido em éter metil-t-butílico (150 ml) e extractado com água (2 x 100 ml). Separa-se a fase orgânica, seca-se sobre sulfato de sódio e evapora-se in vacuo para se obter um óleo viscoso de n_D^{26} 1,4786. O produto assim obtido é utilizado sem mais purificação para outras reacções.

Preparação 2

Preparação do material de partida 2-(2-hidroxiethyl)-8-(1,1,1-trimethylethyl)-1,4-dioxaspiro[4,5]decano

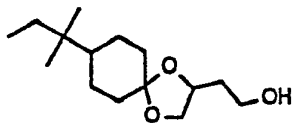
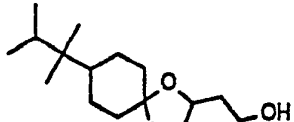
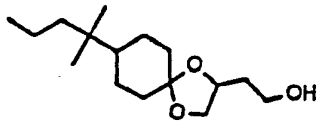
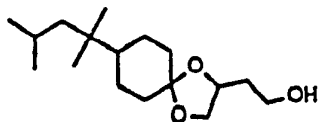
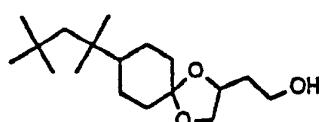


No. 1

Aquece-se, ao refluxo, uma mistura de 4-(1,1-dimetil-etil)-ciclo-hexanona (15,4 g, 0,1 mol), 1,2,4-butanotriol (11,7 g, 0,11 mol) e ácido p-toluenossulfônico (200 mg), dissolvido em tolueno (150 ml), e, simultaneamente, remove-se a água separada num separador de água. Quando a quantidade calculada de água tiver sido recolhida, arrefece-se a mistura reaccional até à temperatura ambiente e adiciona-se trietilamina (1 ml), a fim de neutralizar o catalisador ácido. Agitada a mistura com água (100 ml), separa-se a fase orgânica, seca-se sobre sulfato de sódio e evapora-se in vacuo. O óleo resultante é purificado por destilação. Rendimento: 19,4 g (80%) de um óleo incolor de ponto de ebulição 130-140°C/0,3 mm Hg; n_D^{26} : 1,4752.

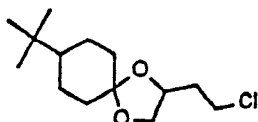
D

Os cetel-alcoóis abaixo são preparados de forma semelhante

No. 2		Índice de refração(26C) 1,4793
No. 3		Índice de refração(26C) 1,4817
No. 4		Índice de refração(26C) 1,4787
No. 5		Índice de refração(26C) 1,4778
No. 6		Índice de refração(26C) 1,4827

Preparação 3

Preparação do produto intermediário 2-(2-cloro-
etil)-8-(1,1-dimetiletil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano



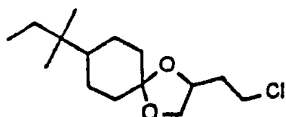
No. 7

Aquece-se uma mistura de 4-(1,1-dimetiletil)-ciclo-hexanona (15,42 g, 0,1 mol) com 4 g de bentonite activada com alumínio em tolueno (200 ml) sob agitação até 60°C, depois adiciona-se, gota-a-gota, durante 30 minutos, 1,2-epoxi-4-clorobutano (13,90 g, 0,13 mol). A mistura reaccional é então deixada em repouso a 60°C durante mais 30 minutos. Em seguida, arrefece-se a mistura reaccional, retira-se o catalisador por filtração e evapora-se o filtrado in vacuo. O óleo resultante é purificado por destilação. Rendimento 18,5 g (71%) de um óleo viscoso de ponto de ebulição 89-91°C/0,2 mm Hg: n_D^{26} : 1,4739.

D

Preparação 4

Preparação do produto intermediário 2-(2-cloroetil)-
-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano

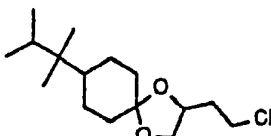
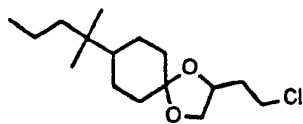
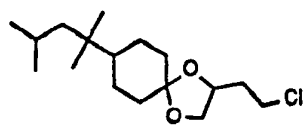
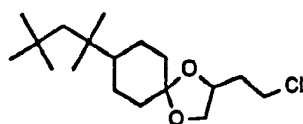


No. 8

Aquece-se uma mistura de 4-(1,1-dimetilpropil)ciclo-hexanona (16,83 g, 0,1 mol) e 2 g de eterato de trifluoreto de boro em cloreto de metileno, (200 ml) ao refluxo, sob agitação, depois, adiciona-se, gota-a-gota, durante trinta minutos, 1,2-epoxi-4-clorobutano (13,90 g, 0,13 mol). A mistura reaccional é então deixada em repouso ao refluxo por mais trinta minutos. Em seguida, arrefece-se a mistura reaccional e lava-se com 50 ml de amoníaco aquoso concentrado, seca-se sobre sulfato de sódio e evapora-se in vacuo. O óleo resultante é purificado por destilação. Rendimento: 18,4 g (67%) de um óleo viscoso.

Ponto de ebulição 96-98°C/0,1 mm Hg. n_D^{26} : 1,4790.

Os seguintes clorocetais são preparados da forma acima descrita

No. 9		Índice de refração(26C) 1,4821
No. 10		Índice de refração(26C) 1,4780
No. 11		Índice de refração(26C) 1,4783
No. 12		Índice de refração(26C) 1,4821

Exemplo de Preparação 1

Preparação de 2-(2-(N-alil-N-propil)aminoetil)-8-1,1-dimetiletil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano, composto N° 1105

Coloca-se num autoclave revestido a vidro uma mistura de 2-(2-metanossulfoniloetil)-8-(1,1-dimetiletil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano (3,20 g, 0,01 mol) e N-alil-N-propilamina (2,97 g, 0,03 mol). Aquece-se o autoclave até 160°C e mantém-se à referida temperatura durante duas horas. Após arrefecimento até à temperatura ambiente a mistura reaccional é vertida em

hidróxido de sódio 3N (15 ml) e extractada com 2x50 ml de éter de petróleo (ponto de ebulição 40-60°C). As fases orgânicas combinadas são secas sobre sulfato de sódio e evaporadas in vacuo. O óleo resultante é purificado por destilação Kugelrohr. Rendimento: 2,26 g (70%) de um óleo viscoso de ponto de ebulição 235°C/10 mm Hg; n^{26} : 1,4790.

D

Exemplo de Preparação 2

Preparação de 2-(2-(2-metilmorfolino)etil)-8-(1,1,2-trimetilpropil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano, composto N° 1210

Aquece-se ao refluxo durante duas horas uma mistura de 2-(2-metanossulfoniloxietil)-8-1,1,2-trimetil-1,4-dioxaespiro[4,5]decano (3,13 g, 0,009 mol), 2-metilmorfolina (1,11 g, 0,011 mol), iodeto de sódio (0,2 g) e carbonato de potássio (2,5 g) em dimetilformamida (15 ml). Arrefece-se a mistura reaccional e verte-se em água sendo, em seguida, extractada com éter (100 ml). A fase etérea é separada, seca sobre sulfato de sódio e evaporada in vacuo. O óleo resultante é purificado por destilação de Kugelrohr. Rendimento: 2,13 g (67%) de um óleo viscoso de ponto de ebulição 170°C/0,07 mm Hg; n^{26} : 1,4850.

D

Exemplo de Preparação 3

Preparação de 2-(2-N,N-dietilaminoetil)-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano, composto N° 1034

Coloca-se num autoclave revestido a vidro uma mistura de 2-(2-cloroetil)-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano (2,75 g, 0,01 ml) e dietilamino (1,35 g, 0,03 mol). Sob diferentes condições, reacção e o tratamento são realizados como exposto no Exemplo de Preparação 1. Rendimento: 2,45 g (79%) de um óleo viscoso de ponto de ebulição 175°C/0,2 mm Hg; n^{26} : 1,4102.

D

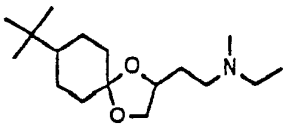
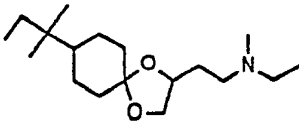
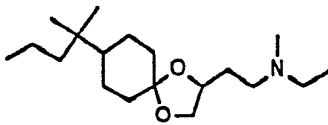
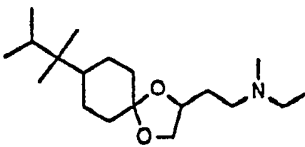
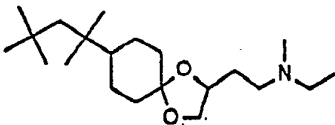
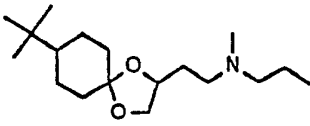
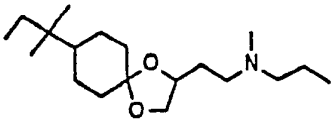
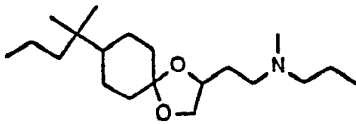


De acordo com o presente invento, os aminoetilcetais de fórmula I são exemplificados pelos exemplos específicos de compostos tais como representados na Tabela 1 seguinte, na qual o termo Índice de Refracção (26C) é idêntico ao Índice de Refracção n^{26} .

D

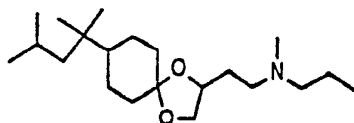
(Segue Tabela I)

Tabela 1

No.		
1001		índice de refração(26C) 1,4665
No.		
1002		índice de refração(26C) 1,4706
No.		
1003		índice de refração(26C) 1,4700
No.		
1004		índice de refração(26C) 1,4739
No.		
1005		índice de refração(26C) 1,4739
No.		
1006		índice de refração(26C) 1,4674
No.		
1007		índice de refração(26C) 1,4682
No.		
1008		índice de refração(26C) 1,4702

No.

1009

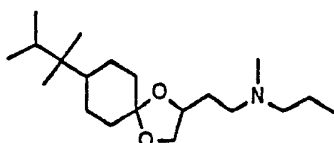


índice de refração(26C)

1,4698

No.

1010

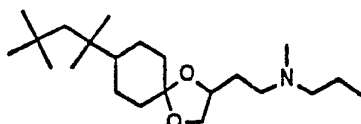


índice de refração(26C)

1,4730

No.

1011

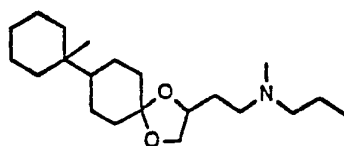


índice de refração(26C)

1,4729

No.

1012

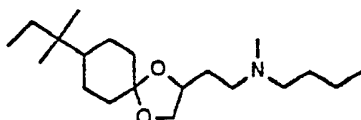


índice de refração(26C)

1,4865

No.

1013

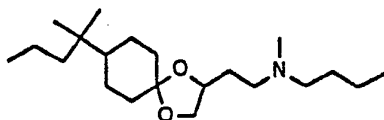


índice de refração(26C)

1,4699

No.

1014

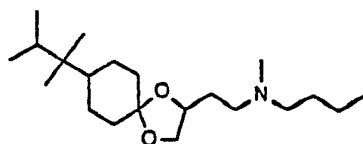


índice de refração(26C)

1,4690

No.

1015

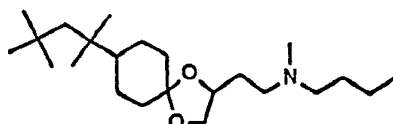


índice de refração(26C)

1,4727

No.

1016

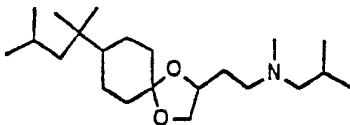
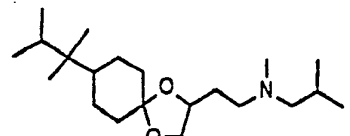
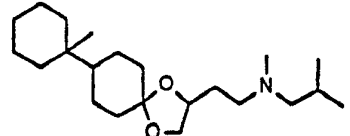
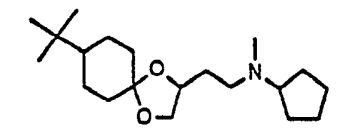
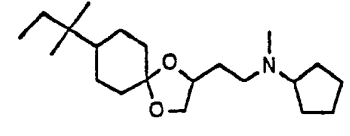
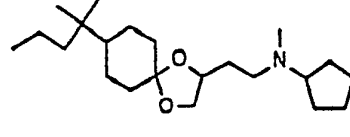
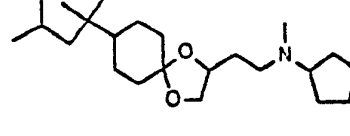
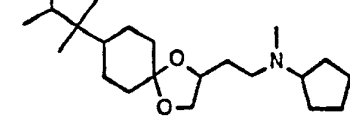


índice de refração(26C)

1,4730

No.		
1017		índice de refração(26C) 1,4856
No.		
1018		índice de refração(26C) 1,4672
No.		
1019		índice de refração(26C) 1,4711
No.		
1020		índice de refração(26C) 1,4710
No.		
1021		índice de refração(26C) 1,4740
No.		
1022		índice de refração(26C) 1,4635
No.		
1023		índice de refração(26C) 1,4674
No.		
1024		índice de refração(26C) 1,4671



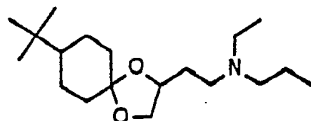
No.		
1025		Índice de refração(26C)
		1,4678
No.		
1026		Índice de refração(26C)
		1,4718
No.		
1027		Índice de refração(26C)
		1,4842
No.		
1028		Índice de refração(26C)
		1,4808
No.		
1029		Índice de refração(26C)
		1,4848
No.		
1030		Índice de refração(26C)
		1,4832
No.		
1031		Índice de refração(26C)
		1,4831
No.		
1032		Índice de refração(26C)
		1,4878



No.		
1033		Índice de refração(26C) 1,4660
No.		
1034		Índice de refração(26C) 1,4702
No.		
1035		Índice de refração(26C) 1,4700
No.		
1036		Índice de refração(26C) 1,4700
No.		
1037		Índice de refração(26C) 1,4744
No.		
1038		Índice de refração(26C) 1,4738
No.		
1039		Índice de refração(26C) 1,4909
No.		
1040		Índice de refração(26C) 1,4867

No.

1041

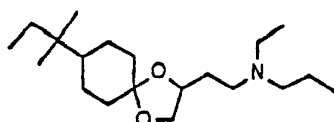


índice de refração(26C)

1,4661

No.

1042

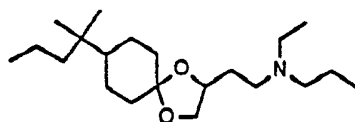


índice de refração(26C)

1,4705

No.

1043

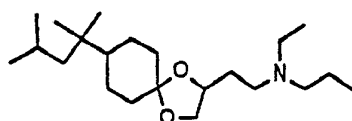


índice de refração(26C)

1,4695

No.

1044

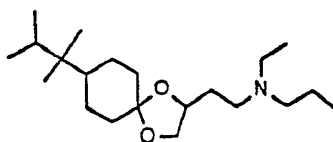


índice de refração(26C)

1,4715

No.

1045

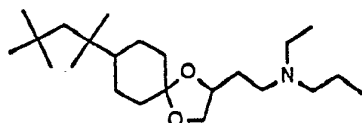


índice de refração(26C)

1,4739

No.

1046

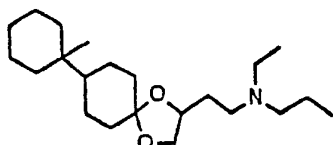


índice de refração(26C)

1,4730

No.

1047

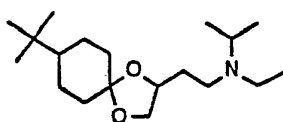


índice de refração(26C)

1,4853

No.

1048



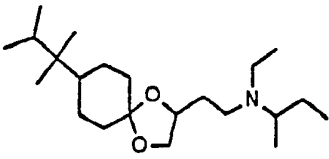
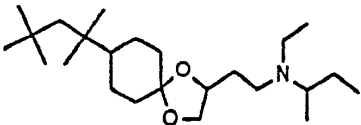
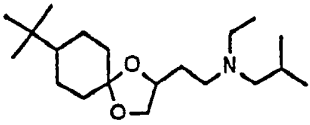
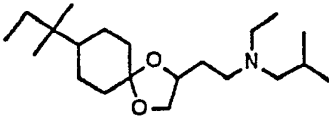
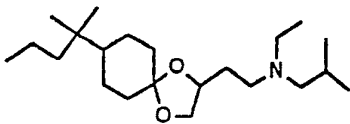
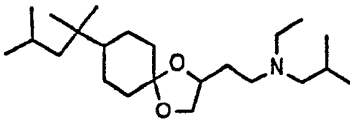
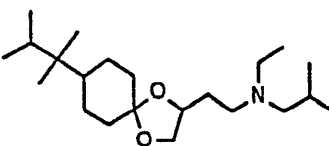
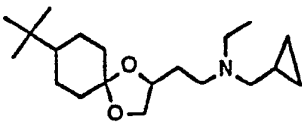
índice de refração(26C)

1,4671

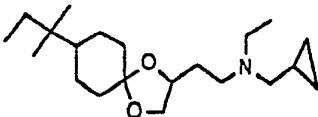
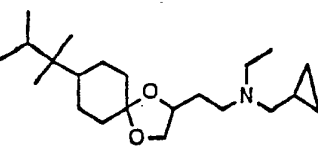
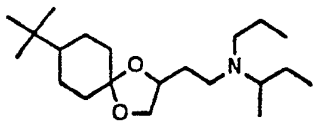
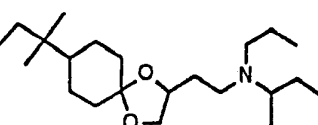
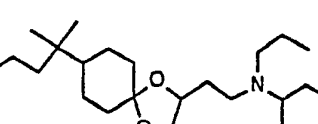
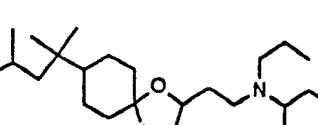
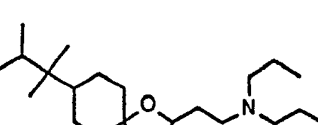
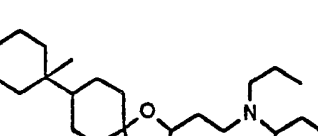


No.		
1049		índice de refração(26C)
		1,4711
No.		
1050		índice de refração(26C)
		1,4741
No.		
1051		índice de refração(26C)
		1,4700
No.		
1052		índice de refração(26C)
		1,4741
No.		
1053		índice de refração(26C)
		1,4663
No.		
1054		índice de refração(26C)
		1,4701
No.		
1055		índice de refração(26C)
		1,4705
No.		
1056		índice de refração(26C)
		1,4700

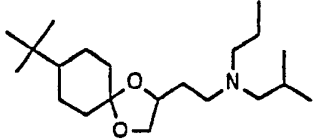
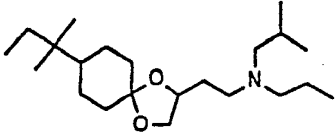
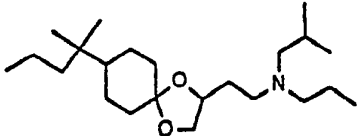
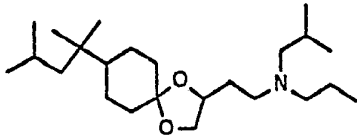
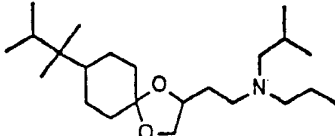
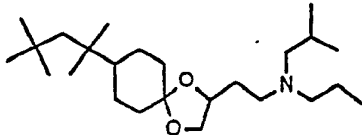
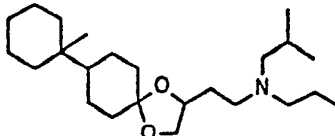
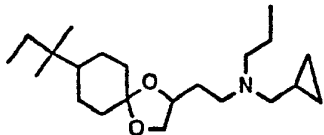


No.		
1057		índice de refração(26C) 1,4729
No.		
1058		índice de refração(26C) 1,4732
No.		
1059		índice de refração(26C) 1,4658
No.		
1060		índice de refração(26C) 1,4687
No.		
1061		índice de refração(26C) 1,4692
No.		
1062		índice de refração(26C) 1,4752
No.		
1063		índice de refração(26C) 1,4708
No.		
1064		índice de refração(26C) 1,4752



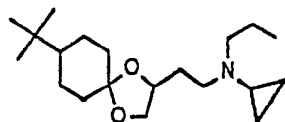
No.		
1065		índice de refração(26C)
		1,4849
No.		
1066		índice de refração(26C)
		1,4817
No.		
1067		índice de refração(26C)
		1,4671
No.		
1068		índice de refração(26C)
		1,4702
No.		
1069		índice de refração(26C)
		1,4702
No.		
1070		índice de refração(26C)
		1,4705
No.		
1071		índice de refração(26C)
		1,4735
No.		
1072		índice de refração(26C)
		1,4857



No.		
1073		índice de refração(26C)
		1,4648
No.		
1074		índice de refração(26C)
		1,4689
No.		
1075		índice de refração(26C)
		1,4687
No.		
1076		índice de refração(26C)
		1,4679
No.		
1077		índice de refração(26C)
		1,4710
No.		
1078		índice de refração(26C)
		1,4710
No.		
1079		índice de refração(26C)
		1,4834
No.		
1080		índice de refração(26C)
		1,4776

No.

1081

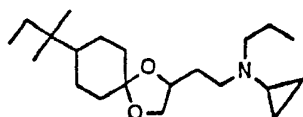


índice de refração(26C)

1,4730

No.

1082

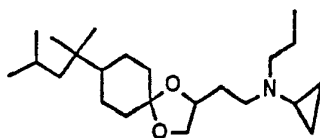


índice de refração(26C)

1,4769

No.

1083

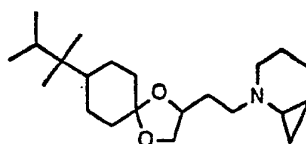


índice de refração(26C)

1,4751

No.

1084

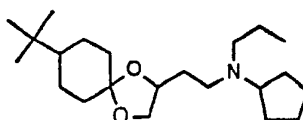


índice de refração(26C)

1,4791

No.

1085

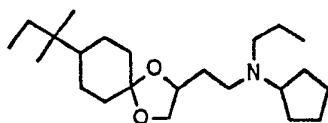


índice de refração(26C)

1,4805

No.

1086

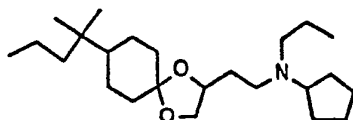


índice de refração(26C)

1,4837

No.

1087

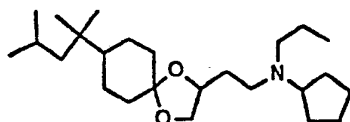


índice de refração(26C)

1,4882

No.

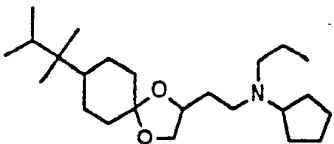
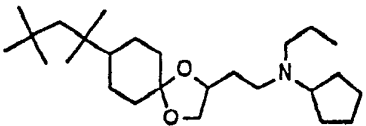
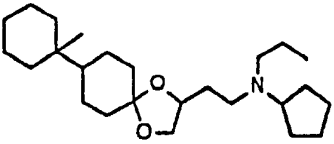
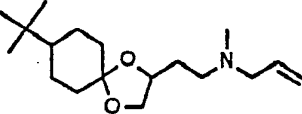
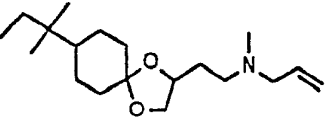
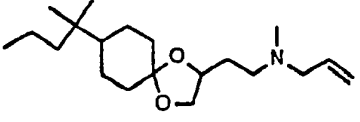
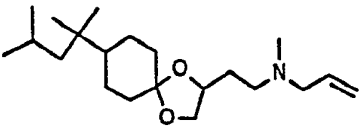
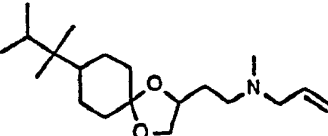
1088



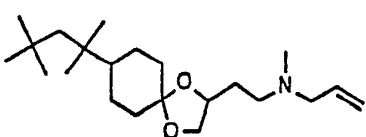
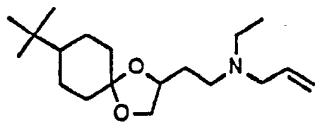
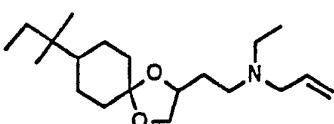
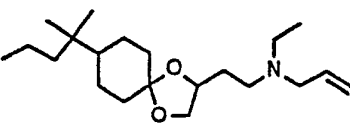
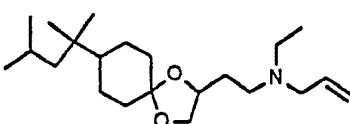
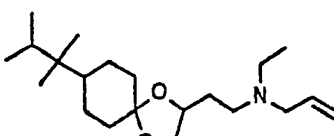
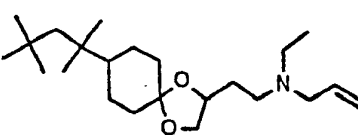
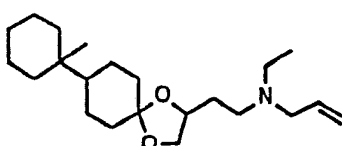
índice de refração(26C)

1,4820



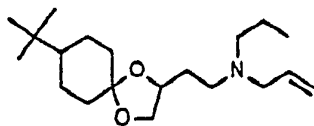
No.		
1089		índice de refração(26C) 1,4855
No.		
1090		índice de refração(26C) 1,4850
No.		
1091		índice de refração(26C) 1,4979
No.		
1092		índice de refração(26C) 1,4730
No.		
1093		índice de refração(26C) 1,4763
No.		
1094		índice de refração(26C) 1,4756
No.		
1095		índice de refração(26C) 1,4751
No.		
1096		índice de refração(26C) 1,4792



No.		
1097		índice de refração(26C) 1,4788
No.		
1098		índice de refração(26C) 1,4729
No.		
1099		índice de refração(26C) 1,4762
No.		
1100		índice de refração(26C) 1,4754
No.		
1101		índice de refração(26C) 1,4750
No.		
1102		índice de refração(26C) 1,4788
No.		
1103		índice de refração(26C) 1,4779
No.		
1104		índice de refração(26C) 1,4921

No.

1105

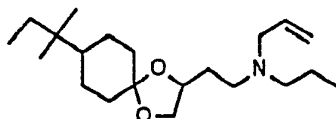


índice de refração(26C)

1,4717

No.

1106

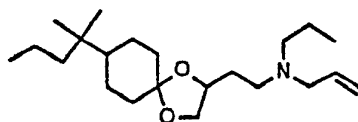


índice de refração(26C)

1,4750

No.

1107

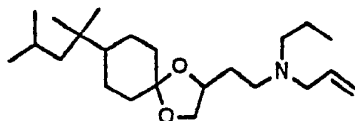


índice de refração(26C)

1,4762

No.

1108

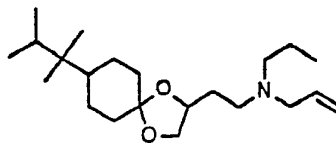


índice de refração(26C)

1,4744

No.

1109

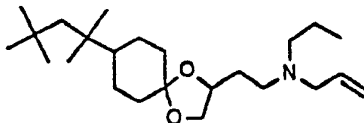


índice de refração(26C)

1,4781

No.

1110

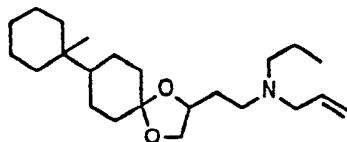


índice de refração(26C)

1,4779

No.

1111

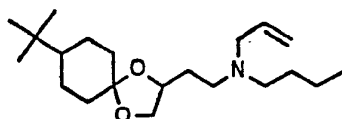


índice de refração(26C)

1,4904

No.

1112



índice de refração(26C)

1,4710

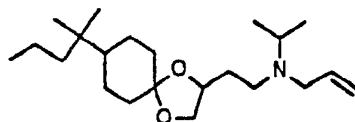


No.		
1113		índice de refração(26C)
		1,4746
No.		
1114		índice de refração(26C)
		1,4806
No.		
1115		índice de refração(26C)
		1,4740
No.		
1116		índice de refração(26C)
		1,4776
No.		
1117		índice de refração(26C)
		1,4770
No.		
1118		índice de refração(26C)
		1,4897
No.		
1119		índice de refração(26C)
		1,4718
No.		
1120		índice de refração(26C)
		1,4764



No.

1121

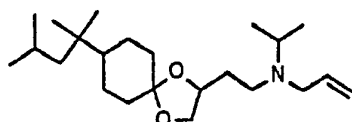


Índice de refração(26C)

1,4752

No.

1122

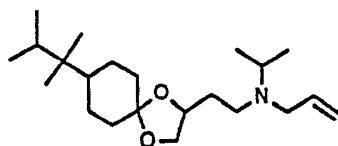


Índice de refração(26C)

1,4750

No.

1123

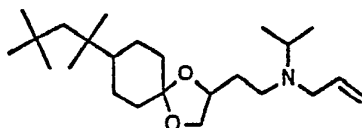


Índice de refração(26C)

1,4795

No.

1124

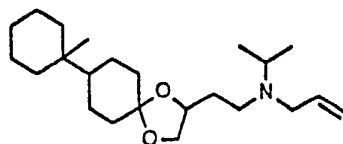


Índice de refração(26C)

1,4782

No.

1125

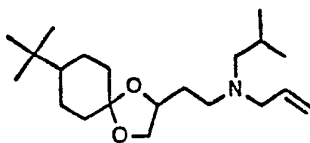


Índice de refração(26C)

1,4916

No.

1126

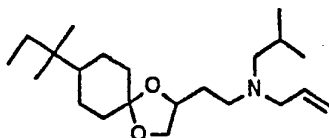


Índice de refração(26C)

1,4692

No.

1127

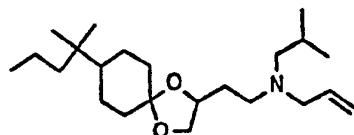


Índice de refração(26C)

1,4731

No.

1128



Índice de refração(26C)

1,4818

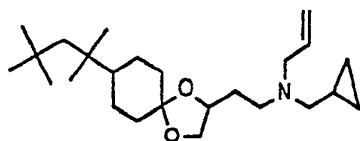


No.		
1129		índice de refração(26C)
		1,4726
No.		
1130		índice de refração(26C)
		1,4768
No.		
1131		índice de refração(26C)
		1,4759
No.		
1132		índice de refração(26C)
		1,4884
No.		
1133		índice de refração(26C)
		1,4775
No.		
1134		índice de refração(26C)
		1,4830
No.		
1135		índice de refração(26C)
		1,4819
No.		
1136		índice de refração(26C)
		1,4850



No.

1137

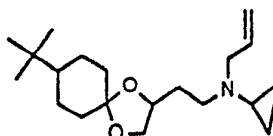


índice de refração(26C)

1,4836

No.

1138

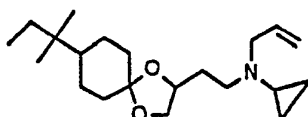


índice de refração(26C)

1,4780

No.

1139

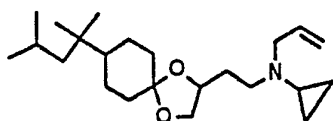


índice de refração(26C)

1,4812

No.

1140

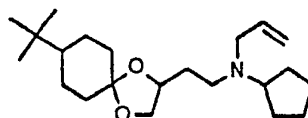


índice de refração(26C)

1,4806

No.

1141

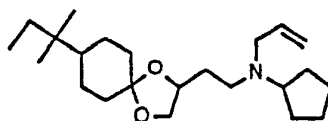


índice de refração(26C)

1,4865

No.

1142

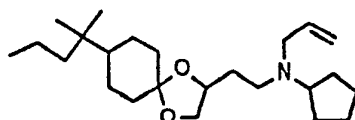


índice de refração(26C)

1,4892

No.

1143

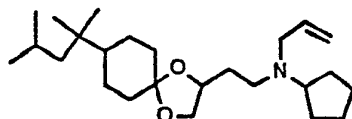


índice de refração(26C)

1,4829

No.

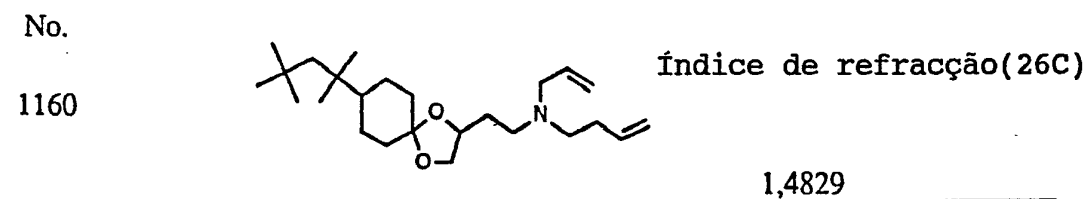
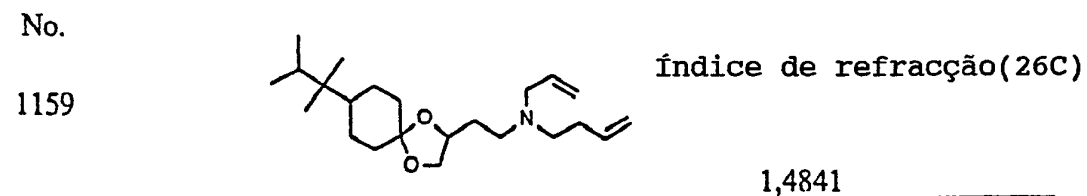
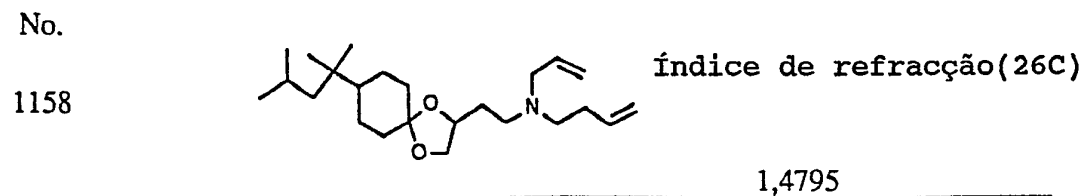
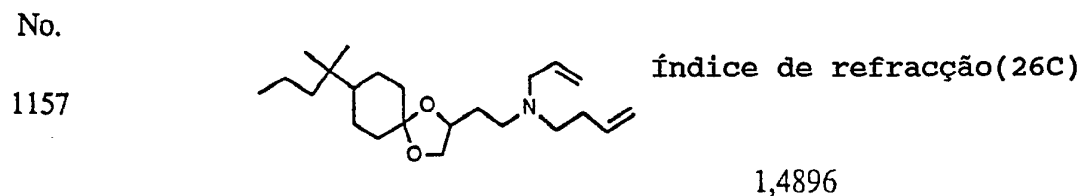
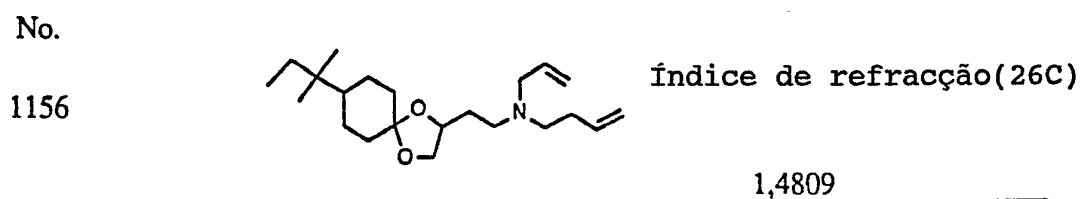
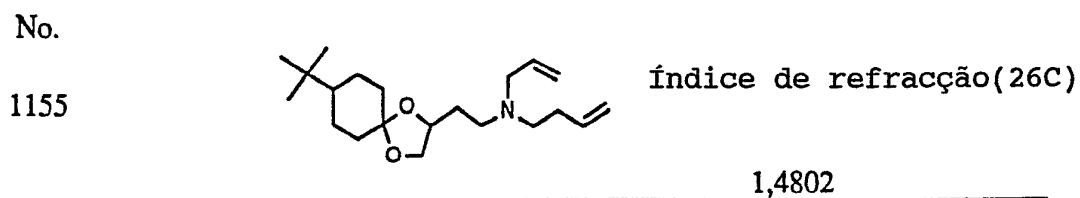
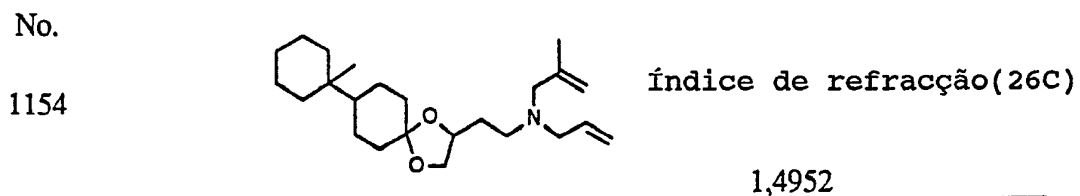
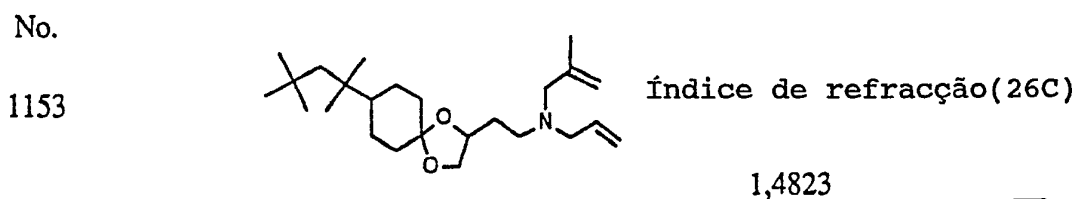
1144



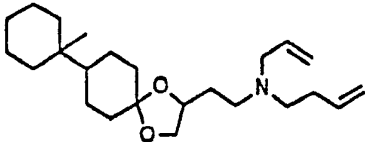
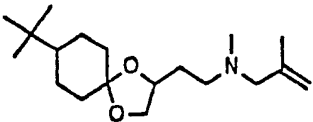
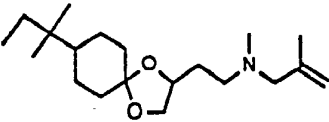
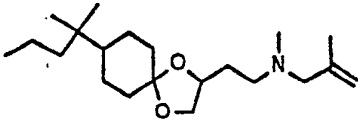
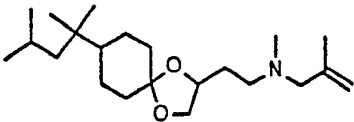
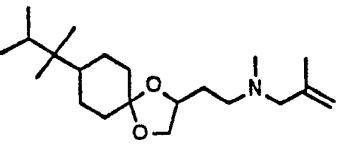
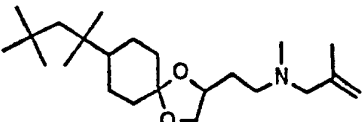
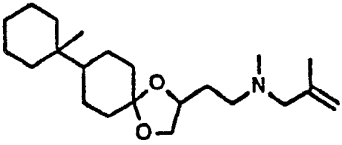
índice de refração(26C)

1,4878

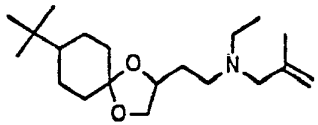
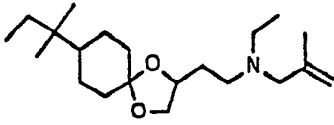
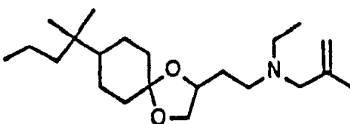
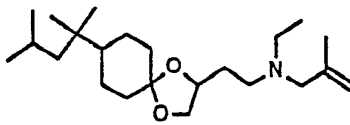
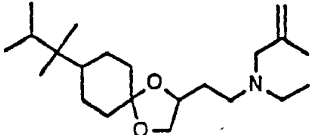
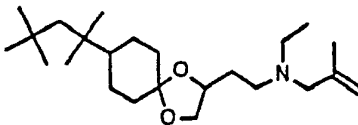
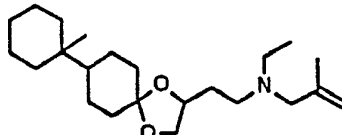
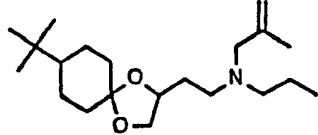
No.		
1145		índice de refração(26C) 1,4918
No.		
1146		índice de refração(26C) 1,4900
No.		
1147		índice de refração(26C) 1,4730
No.		
1148		índice de refração(26C) 1,4775
No.		
1149		índice de refração(26C) 1,4847
No.		
1150		índice de refração(26C) 1,4802
No.		
1151		índice de refração(26C) 1,4795
No.		
1152		índice de refração(26C) 1,4810



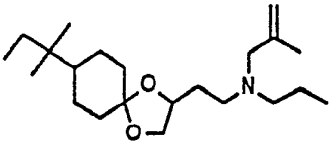
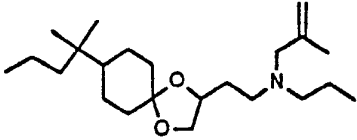
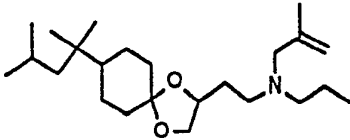
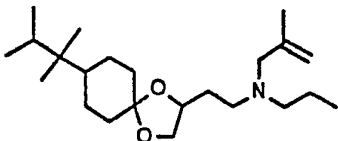
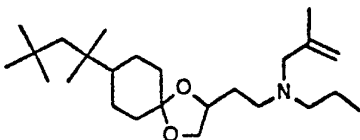
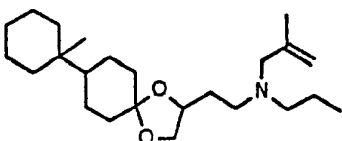
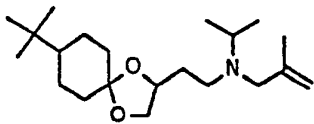
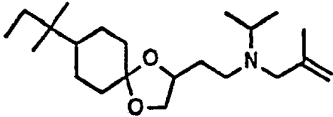


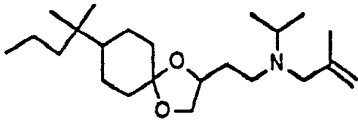
No.		
1161		índice de refração(26C)
		1,4960
No.		
1162		índice de refração(26C)
		1,4730
No.		
1163		índice de refração(26C)
		1,4768
No.		
1164		índice de refração(26C)
		1,4762
No.		
1165		índice de refração(26C)
		1,4750
No.		
1166		índice de refração(26C)
		1,4790
No.		
1167		índice de refração(26C)
		1,4782
No.		
1168		índice de refração(26C)
		1,4927

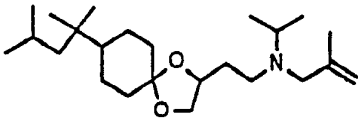


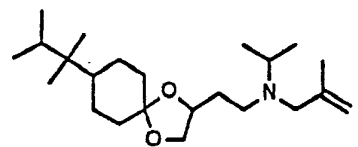
No.		
1169		índice de refração(26C)
		1,4722
No.		
1170		índice de refração(26C)
		1,4753
No.		
1171		índice de refração(26C)
		1,4754
No.		
1172		índice de refração(26C)
		1,4748
No.		
1173		índice de refração(26C)
		1,4787
No.		
1174		índice de refração(26C)
		1,4781
No.		
1175		índice de refração(26C)
		1,4919
No.		
1176		índice de refração(26C)
		1,4721

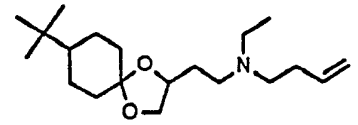


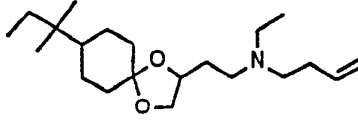
No.		
1177		índice de refração(26C)
		1,4750
No.		
1178		índice de refração(26C)
		1,4750
No.		
1179		índice de refração(26C)
		1,4740
No.		
1180		índice de refração(26C)
		1,4883
No.		
1181		índice de refração(26C)
		1,4778
No.		
1182		índice de refração(26C)
		1,4902
No.		
1183		índice de refração(26C)
		1,4849
No.		
1184		índice de refração(26C)
		1,4842

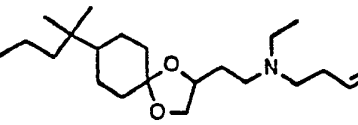
No.
1185  índice de refração(26C)
1,4838

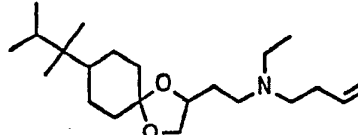
No.
1186  índice de refração(26C)
1,4851

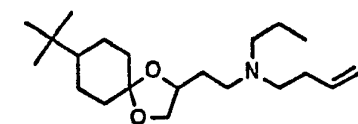
No.
1187  índice de refração(26C)
1,4836

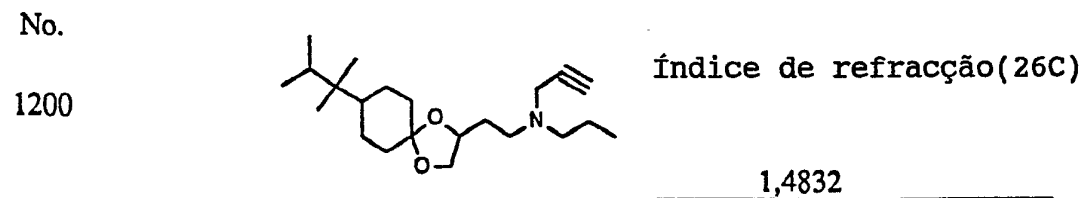
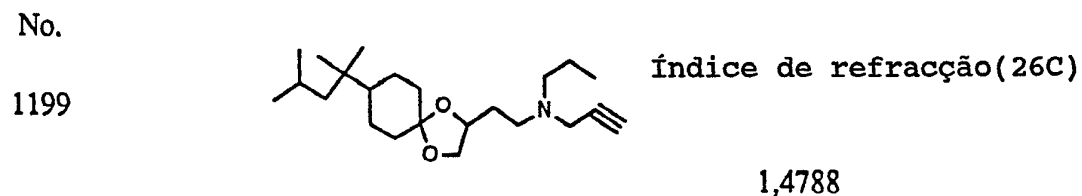
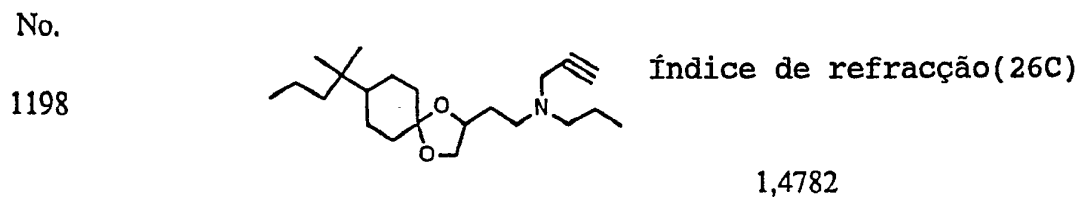
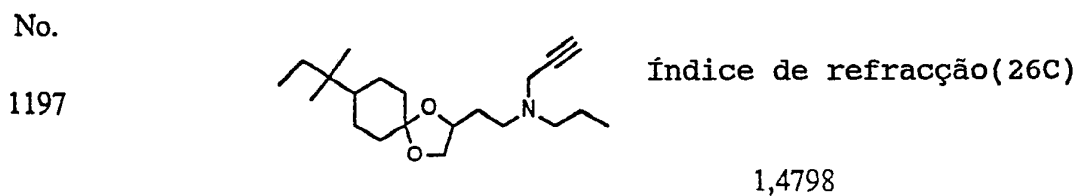
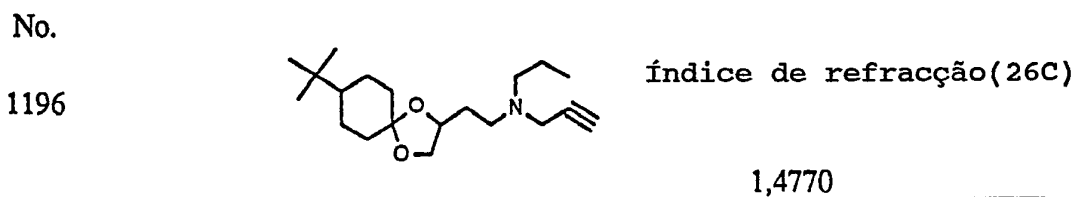
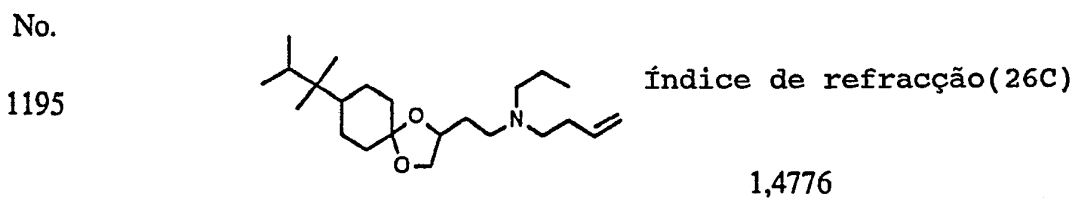
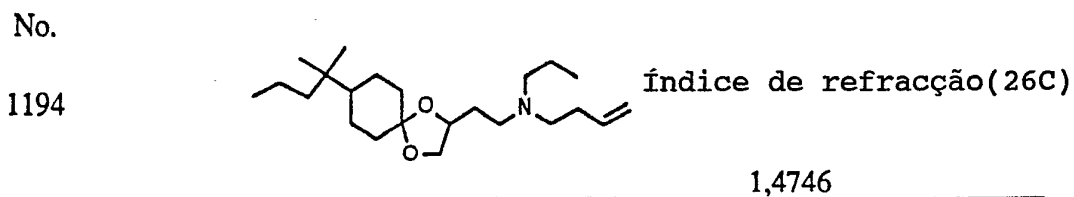
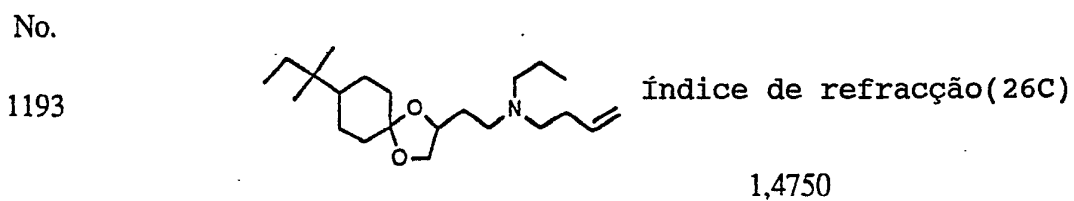
No.
1188  índice de refração(26C)
1,4728

No.
1189  índice de refração(26C)
1,4760

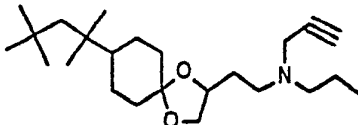
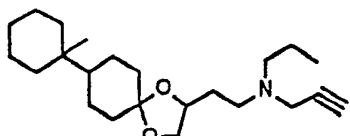
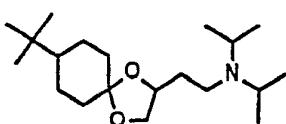
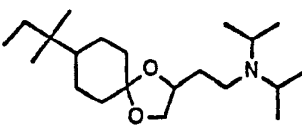
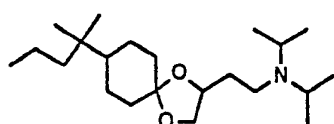
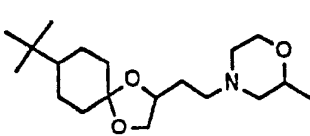
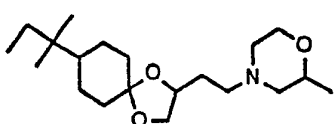
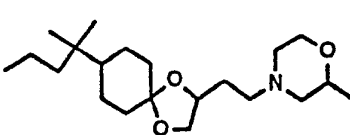
No.
1190  índice de refração(26C)
1,4761

No.
1191  índice de refração(26C)
1,4792

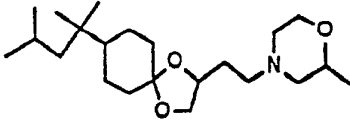
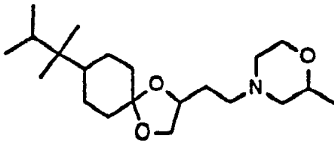
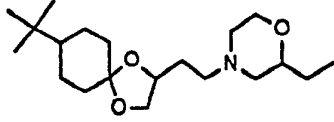
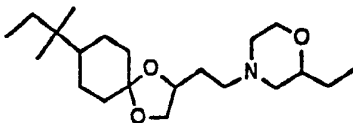
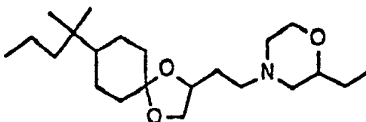
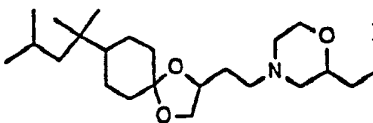
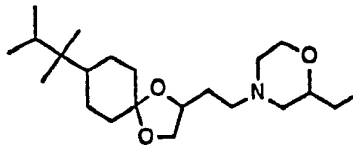
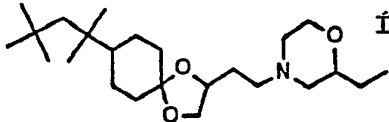
No.
1192  índice de refração(26C)
1,4718

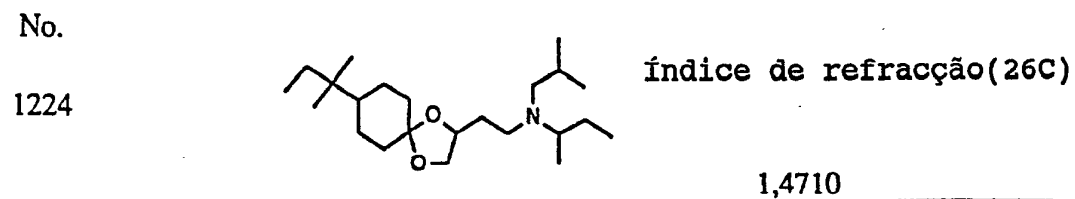
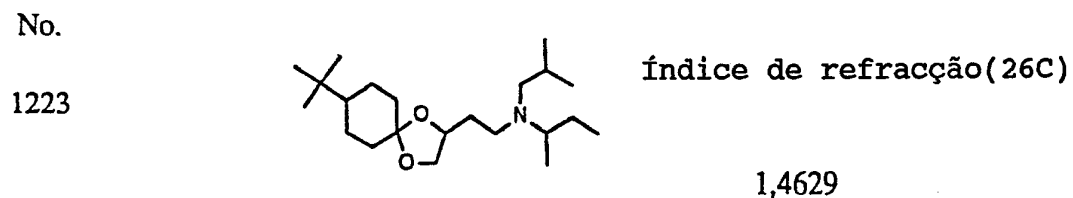
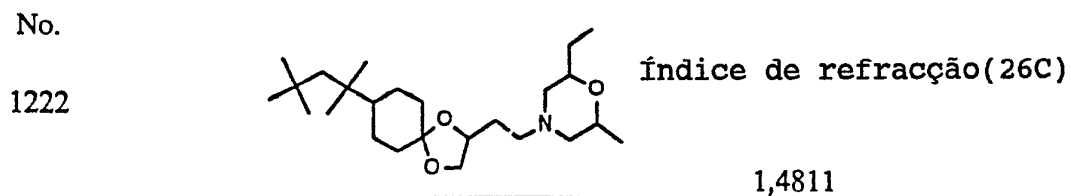
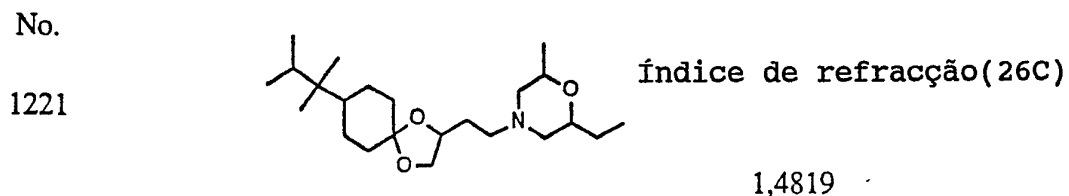
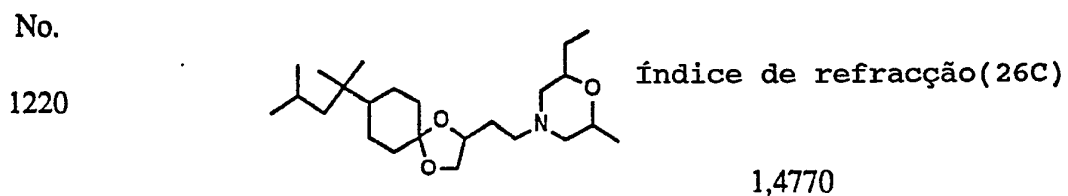
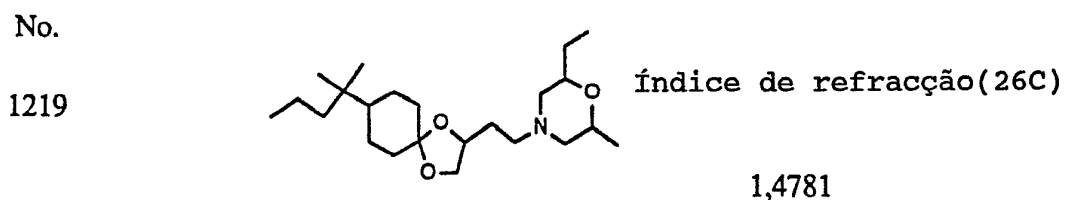
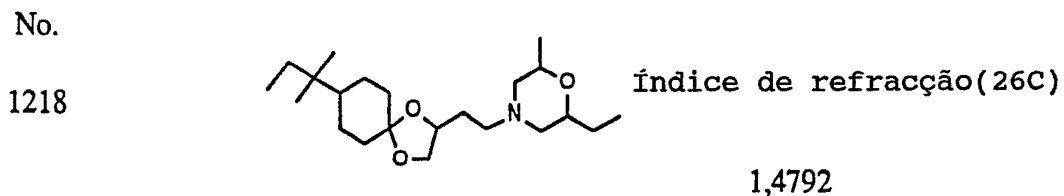
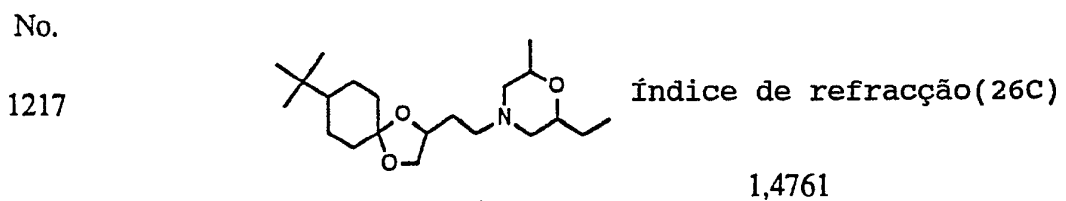




No.		
1201		índice de refração(26C)
		1,4821
No.		
1202		índice de refração(26C)
		1,4958
No.		
1203		índice de refração(26C)
		1,4690
No.		
1204		índice de refração(26C)
		1,4730
No.		
1205		índice de refração(26C)
		1,4720
No.		
1206		índice de refração(26C)
		1,4790
No.		
1207		índice de refração(26C)
		1,4822
No.		
1208		índice de refração(26C)
		1,4821



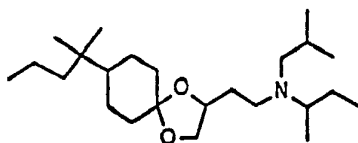
No.		
1209		índice de refração(26C)
		1,4800
No.		
1210		índice de refração(26C)
		1,4850
No.		
1211		índice de refração(26C)
		1,4802
No.		
1212		índice de refração(26C)
		1,4820
No.		
1213		índice de refração(26C)
		1,4812
No.		
1214		índice de refração(26C)
		1,4802
No.		
1215		índice de refração(26C)
		1,4849
No.		
1216		índice de refração(26C)
		1,4838





No.

1225

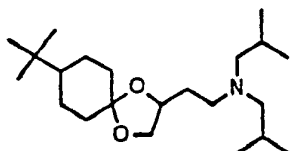


índice de refração(26C)

1,4700

No.

1226

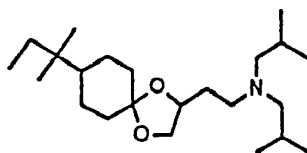


índice de refração(26C)

1,4619

No.

1227

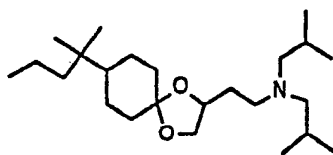


índice de refração(26C)

1,4678

No.

1228

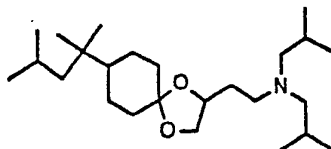


índice de refração(26C)

1,4674

No.

1229



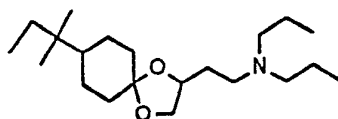
índice de refração(26C)

1,4670

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

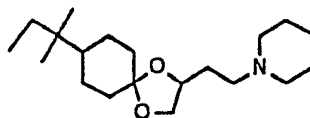
Nos seguintes Exemplos de Aplicação os compostos mencionados abaixo e conhecidos do Pedido de Patente Portuguesa nº 92 745 são utilizados como compostos de comparação.

2-(2-N,N-dipropilaminoetil)-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano



A

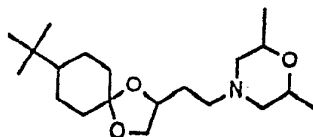
e 2-(2-piperidinoetil)-8-(1,1-dimetilpropil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano



B

e

2-(2-(2,6-dimetilmorfolino)etil)-8-(1,1-dimetiletil)-1,4-dioxaespiro[4,5]decano



C

Exemplo de Aplicação 1

Erysiphe graminis hordei (Míldio de cevada)

Pulverização curativa de plantas de cevada novas

Solvente: 10% de acetona em água.

Emulsionante: Triton X-155, 100 ppm

Para se preparar uma composição adequada de substância activa, a substância activa é dissolvida no referido solvente com o emulsionante até à concentração desejada. A diluição adicional é realizada através de uma solução contendo 10% de acetona em água e 100 ppm de Triton X-155.

Para testar a actividade curativa pulverizam-se plantas de cevada novas, até as folhas ficarem molhadas com a composição de substância activa, dois dias depois das plantas terem sido inoculadas com conídios de mildio pelo método de escovagem. Depois da inoculação e até à pulverização as plantas são deixadas a 18°C e a 100% HR e depois de pulverizadas são deixadas numa câmara de crescimento à temperatura de 18°C e a 70-80% HR.

Avalia-se, sete dias após a inoculação, a actividade da substância. Uma evidente superioridade de actividade em relação ao estado da arte é mostrada pelos compostos, de acordo com os Exemplos n.ºs 1002, 1003, 1004, 1024, 1026, 1032, 1038, 1083, 1084, 1092, 1094, 1102, 1103, 1106, 1130, 1136, 1148, 1150, 1152, 1164, 1170, 1177, 1180, 1200, 1206, 1207, 1210, 1221.

Exemplo de Aplicação 2

Teste: Puccinia recondita (trigo, pulverização protectora)

Solvente: 10% de acetona em água.

Emulsionante: Triton X-155, 100 ppm

Para se preparar uma composição adequada de substância activa, a substância activa é dissolvida no referido solvente com o emulsionante até à concentração desejada. A diluição adicional é realizada através de uma solução contendo 10% de acetona em água e 100 ppm de Triton X-155.

Para testar a actividade protectora pulverizam-se plantas de trigo novas, até as folhas ficarem molhadas com a composição de substância activa. Depois de secas as plantas são inoculadas com esporos de ferrugem castanha numa suspensão aquosa que é pulverizada por cima. As plantas são deixadas durante 48 horas a 18°C e a 100% HR, sendo depois transferidas para uma câmara de crescimento à mesma temperatura e a 70-80 HR.

Avalia-se, dez dias após a inoculação, a actividade das

substâncias. Uma evidente superioridade de actividade em relação ao estado da arte é mostrada pelos compostos, de acordo com os Exemplos n.ºs 1006, 1008, 1009, 1014, 1019, 1021, 1026, 1028, 1032, 1043, 1045, 1059, 1065, 1071, 1080, 1081, 1082, 1084, 1086, 1092, 1094, 1100, 1101, 1102, 1104, 1107, 1109, 1112, 1121, 1122, 1123, 1125, 1130, 1133, 1136, 1141, 1142, 1148, 1149, 1150, 1151, 1152, 1154, 1155, 1163, 1164, 1166, 1170, 1172, 1175, 1180, 1184, 1187, 1190, 1191, 1194, 1195, 1211, 1212, 1215.

Exemplo de Aplicação 3

Erysiphe graminis tritici (Míldio do trigo)

Pulverização curativa de plantas de trigo novas

Solvente: 10% de acetona em água.

Emulsionante: Triton X-155, 100 ppm

Para se preparar uma composição adequada de substância activa, a substância activa é dissolvida no referido solvente com o emulsionante até à concentração desejada. A diluição adicional é realizada através de uma solução contendo 10% de acetona em água e 100 ppm de Triton X-155.

Para testar a actividade curativa pulverizam-se plantas de trigo novas, até as folhas ficarem molhadas com a composição de substância activa, 24 horas depois das plantas terem sido inoculadas com conídios de míldio pelo método de escovagem. Depois da inoculação e até à pulverização as plantas são deixadas a 18°C e a 100% HR, depois de pulverizadas são deixadas numa câmara de crescimento à temperatura de 18°C e a 70-80% HR.

Avalia-se, oito dias após a inoculação, a actividade da substância. Uma evidente superioridade de actividade em relação ao estado da arte é mostrada pelos compostos, de acordo com os Exemplos n.ºs 1003, 1009, 1024, 1032, 1042, 1050, 1053, 1055, 1061, 1063, 1074, 1075, 1081, 1083, 1100, 1101, 1105, 1108,



1112, 1126, 1127, 1128, 1129, 1133, 1134, 1150, 1164, 1170,
1173, 1176, 1177, 1180, 1190, 1191, 1192, 1200, 1204, 1205,
1218, 1223, 1224, 1228.

O resultado dos testes (ED_{90}) obtidos de acordo com os
Exemplos de Aplicação 2 e 3 encontram-se sintetizados na Tabela
nº 2 seguinte

(Segue Tabela 2)

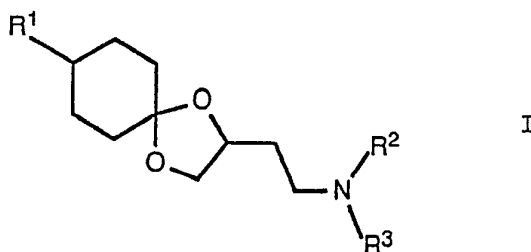


Tabela 2: TESTES BIOLÓGICOS

Comp. Nº	Puccinia recondita (trigo) ED ₉₀ (ppm)	Erysiphe graminis tritici (trigo) ED ₉₀ (ppm)	Comp. Nº	Puccinia recondita (trigo) ED ₉₀ (ppm)	Erysiphe graminis tritici (trigo) ED ₉₀ (ppm)
A	128	4	1125	64	-
B	128	4	1126	-	1
C	256	4	1127	-	1
1003	-	1	1128	-	< 2
1006	32	-	1129	-	1
1008	32	-	1130	32	-
1009	32	1	1133	64	< 2
1014	32	-	1134	-	1
1019	32	-	1136	64	-
1021	32	-	1141	128	-
1024	-	1	1142	64	-
1026	32	-	1148	64	-
1028	32	-	1149	64	-
1032	32	1	1150	32	2
1042	-	1	1151	64	-
1043	64	1	1152	16	-
1045	32	-	1154	64	-
1050	-	1	1155	64	-
1053	-	1	1163	32	-
1055	-	1	1164	32	0,5
1059	64	-	1166	32	-
1061	-	1	1170	32	1
1063	-	1	1171	32	-
1065	32	-	1172	64	-
1071	32	-	1173	-	0,5
1074	-	1	1175	32	-
1075	-	1	1176	-	4
1080	32	-	1177	-	1
1081	32	1	1180	64	2
1082	32	-	1184	64	-
1083	-	1	1187	64	-
1084	64	-	1190	32	< 2
1086	32	-	1191	16	0,5
1092	64	-	1192	-	1
1094	32	-	1194	32	-
1096	32	-	1195	64	-
1100	32	1	1200	-	1
1101	32	2	1204	-	2
1102	32	-	1205	-	2
1104	32	-	1206	32	-
1105	-	1	1211	32	-
1107	64	1	1212	32	-
1108	-	1	1215	32	-
1109	32	-	1218	-	2
1112	32	1	1223	-	1
1121	32	-	1224	-	< 2
1122	32	-	1228	-	< 2
1123	64	-			

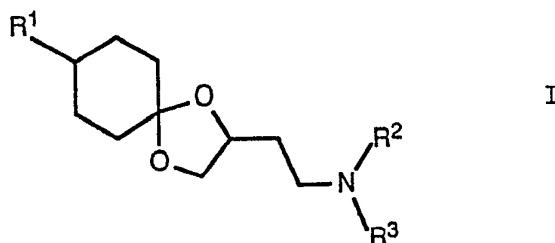
REIVINDICAÇÕES

1 - Aminoetilcetais, caracterizados por terem a fórmula geral I

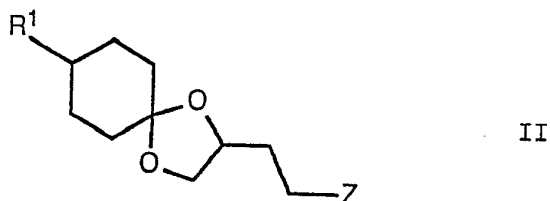


em que R¹ representa um substituinte seleccionado de entre alquilo de cadeia linear ou ramificada tendo até 10 átomos de carbono, cicloalquilo não substituído ou substituído com alquilo tendo até 6 átomos de carbono no anel e cicloalquilalquilo tendo até 10 átomos de carbono no total, R² e R³ representam, cada um independentemente do outro, hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada tendo até 10 átomos de carbono, cicloalquilo não substituído ou substituído com alquilo, alcenilo tendo até 10 átomos de carbono, alcinilo ou cicloalquilalquilo não substituído ou substituído com alquilo, ou R² e R³ quando tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão ligados formam um anel heterocíclico substituído ou não substituído que pode conter opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais seleccionados de entre O e N, com a excepção dos compostos que são abrangidos pela fórmula I que ocorrem na Tabela I, nas páginas 19-49 do Pedido de Patente Portuguesa N^o 92745.

2 - Processo de preparação de aminoetilcetais de fórmula geral I



em que R^1 , R^2 e R^3 têm os significados definidos na reivindicação 1, caracterizado por se fazer reagir um cetal com a fórmula geral II



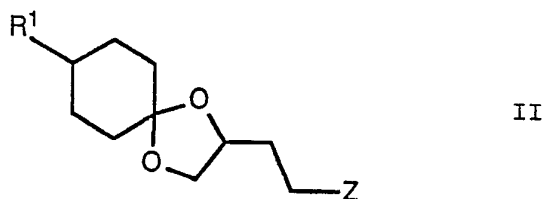
em que R^1 tem o significado definido anteriormente e em que Z representa um grupo atrator de electrões, permutável, com uma amina de fórmula geral III



em que R^2 e R^3 têm os significados definidos anteriormente, opcionalmente na presença de um solvente e opcionalmente na presença de um catalisador e opcionalmente na presença de um agente de ligação de ácido, para além de um possível excesso da amina III.

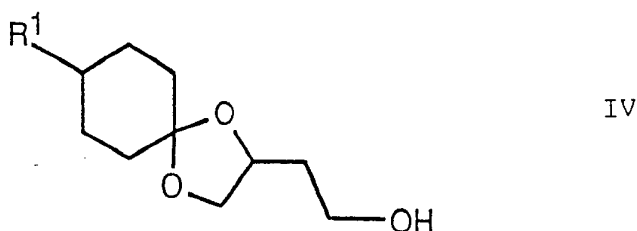
3 - Processo de acordo com a reivindicação 2 caracterizado por se utilizar um cetal de fórmula geral II em que Z representa um grupo metanossulfonilo ou um átomo de cloro ou de bromo.

4 - Produto intermediário para utilização no processo de acordo com a reivindicação 3 caracterizado por ter a fórmula geral II



em que R^1 tem o significado definido anteriormente e Z representa um grupo metanossulfoniloxi ou um átomo de cloro ou de bromo.

5 - Material de partida para a preparação de um produto intermediário de acordo com a reivindicação 4 de fórmula II em que Z representa um grupo metanossulfoniloxi, por reacção com cloreto de metanossulfoniloxi, caracterizado por ter a fórmula IV



em que R^1 tem o significado definido anteriormente.

6 - Composição fungicida, particularmente uma composição fungicida para plantas, e mais particularmente uma composição fungicida para cereais para combate do míldio, ferrugem e outras doenças significativas da folhagem, caracterizada por conter como um componente activo pelo menos um composto seleccionado de entre os aminoetilcetais de fórmula I, tal como definido na reivindicação 1.

7 - Uso de um aminoetilcetal de fórmula I, tal como definido na reivindicação 1, caracterizado por ser no combate de fungos, particularmente fungos fitopatogénicos e mais particularmente de míldio, ferrugem e outras doenças significativas da folhagem de cereais.

8 - Processo de preparação de uma composição fungicida, particularmente uma composição fungicida para plantas e mais particularmente uma composição fungicida para cereais, para o combate ao míldio, ferrugem e outras doenças significativas da folhagem, caracterizado por se misturar um aminoetilcetal de fórmula I, tal como definido na reivindicação I, com um ou mais

73 697

Nor/JF/20609

-60-

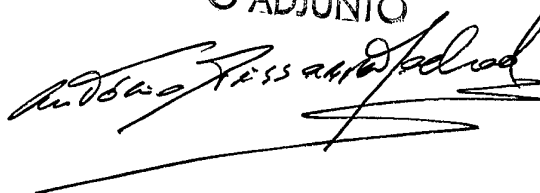
agentes seleccionados de entre agentes de diluição, agentes tensioactivos e outros agentes auxiliares convencionais.

Lisboa, 20. MAR. 1992

Por CHEMINOVA AGRO A/S

=O AGENTE OFICIAL=

O ADJUNTO

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'António F. S. S. Almeida', is written over the typed text 'O ADJUNTO'. The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke extending to the right.