

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94.533

REQUERENTE: CIBA-GEIGY AG., suíça, industrial, em
Klybeckstrasse 141, 4002 BASEL - SUÍÇA

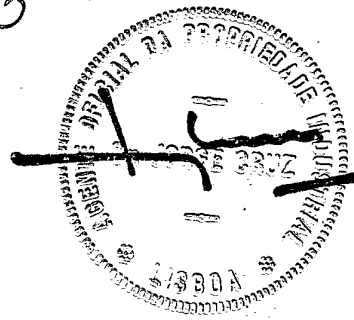
EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÉTERES
HETEROCICLILFENÍLICOS AMINOALIFÁTICOS,
UTEIS COMO MICROBICIDAS"

INVENTORES: PETER RIEBLI

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

Suíça, em 29 de Junho de 1989, sob o No.2411/89-0

94.533



CIBA-GEIGY AG

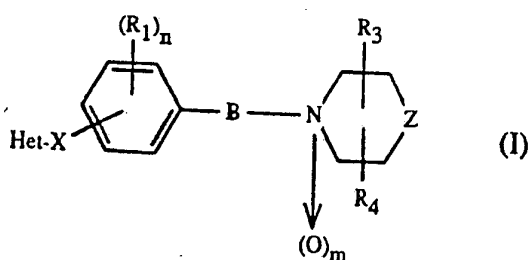
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÉTERES HETEROCICLILFENÍLICOS
AMINOALIFÁTICOS, ÚTEIS COMO MICROBICIDAS"

=====

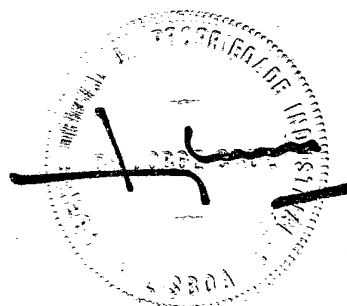
MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de compostos com a fórmula I e dos seus sais de adição de ácido, que são microbicidas importantes e podem ser usados sob a forma de composições na protecção de plantas para evitar ou controlar um ataque por microorganismos:



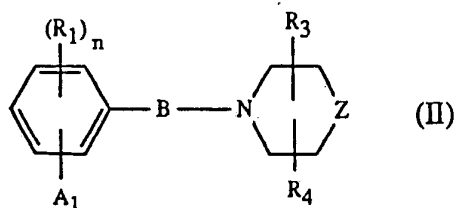
em que X é oxigénio ou enxofre; Het é um heterociclo com 5 ou 6 membros que tem de um a três heteroátomos idênticos ou diferentes seleccionados de entre azoto, oxigénio, e enxofre, e que é não substituído ou mono-, di- ou tri-substituído por substituintes



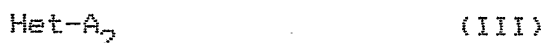
- 2 -

idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio, ciano, nitro, C_1-C_4 alquilo, C_3-C_6 cicloalquilo, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_3 haloalcoxi e trifluorometilo; B é $-CH_2-CH(R_2)-CH_2-$ ou $-CH=C(R_2)-CH_2$ ou $-CH_2-C(R_2)=CH-$; R_1 é halogénio, C_1-C_4 alquilo ou C_1-C_4 alcoxi; n varia entre 0 e 2; m é 0 ou 1; R_2 é hidrogénio ou C_1-C_4 alquilo; R_3 é hidrogénio ou C_1-C_3 alquilo; R_4 é hidrogénio, hidroxi, C_1-C_3 alcoxi ou C_1-C_4 alquilo não substituído ou C_1-C_4 alquilo substituído por hidroxi ou por C_1-C_3 alcoxi; e Z é oxigénio, enxofre ou $-CH_2-$.

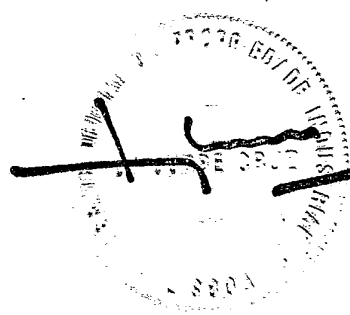
O referido processo de preparação consiste, por exemplo, na reacção de uma amina com a fórmula II:



a de 0° a 220°C com um heterociclo com a fórmula III:

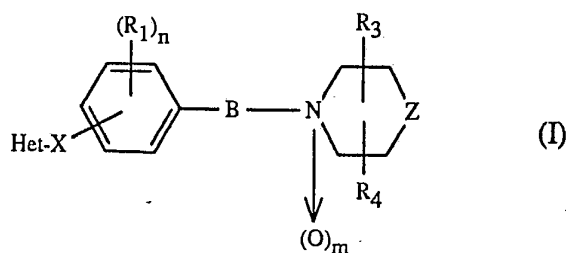


em que um dos radicais A_1 e A_2 é um grupo separável nucleóforo e o outro é o grupo $-XMe$, em que Me é hidrogénio ou um catião metálico.



O presente invento relaciona-se com éteres heterociclílfenílicos aminoalifáticos com a fórmula I indicada a seguir e com os seus sais de adição de ácido. O invento relaciona-se também com a preparação dessas substâncias e com composições microbicidas que contêm pelo menos um desses compostos como ingrediente activo. O invento relaciona-se também com a utilização dos compostos para o controlo de microorganismos nocivos, especialmente fungos fitopatogénicos.

Os compostos de acordo com o invento têm a fórmula



em que

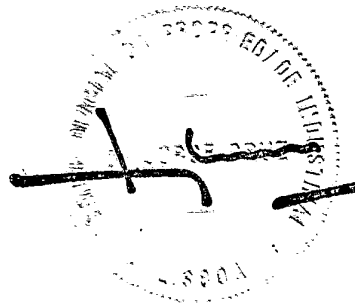
X é oxigénio ou enxofre, Het é um heterociclo com 5 ou 6 membros que tem de um a três hetero átomos idênticos ou diferentes seleccionados de entre oxigénio, e enxofre e que é não substituído ou mono-, di- ou tri-substituído por substituintes idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio, ciano, nitro, C₁-C₄ alquilo, C₃-C₆ cicloalquilo, C₁-C₄ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi e trifluorometilo,

B é -CH₂-CH(R₂)-CH₂- ou -CH=C(R₂)-CH₂ ou -CH₂-C(R₂)=CH-,

R₁ é halogénio, C₁-C₄ alquilo ou C₁-C₄ alcoxi,

n varia entre 0 e 2,

m é 0 ou 1,



R_2 é hidrogénio ou C_1-C_4 alquilo,

R_3 é hidrogénio ou C_1-C_3 alquilo,

R_4 é hidrogénio, hidroxí, C_1-C_3 alcoxi ou C_1-C_4 alquilo não substituído ou C_1-C_4 alquilo substituído por hidroxí ou por C_1-C_3 alcoxi,

e

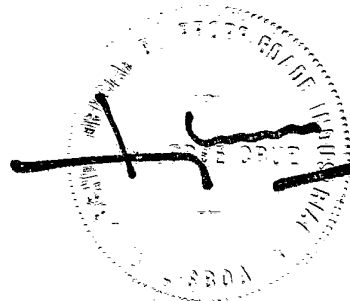
Z é oxigénio, enxofre ou $-CH_2$;

incluindo os sais de adição de ácido desses compostos.

Dependendo do número de átomos de carbono indicados, a expressão alquilo em si própria ou como parte de um outro substituinte, tal como alcoxi ou haloalcoxi, etc., deve ser considerada como significando, por exemplo, os seguintes grupos de cadeia linear ou ramificada: metilo, etilo, propilo, butilo e os seus isómeros, por exemplo isopropilo, isobutilo, terc.-butilo, etc. O halogénio e o halo são fluoro, cloro, bromo ou iodo. Haloalcoxi é assim um radical alcoxi mono- ou per-halogenado, por exemplo $OCHCl_2$, OCH_2F , $OCCl_3$, OCH_2Cl , $OCHF_2$, $OCHFCH_3$, OCH_2CH_2Br , OC_2Cl_5 , OCH_2Br , $OCHBrCl$, etc.. C_3-C_6 cicloalquilo é ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo ou ciclohexilo.

Exemplos de heterociclos com 5 ou 6 membros apropriados tendo um, dois ou três hetero átomos idênticos ou diferentes N, O e/ou S são piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina, tiazole, oxazole, tiadiazole, oxadiazole, triazole, imidazole, furano, tiofeno e os correspondentes heterociclos hidrogenados ou parcialmente hidrogenados, por exemplo piperidina, morfolino, tiomorfolino, pirano, tetrahidrofurano, etc. Esta lista não é limitativa.

Exemplos de ácidos formadores de sais são ácidos inorgânicos: ácido halídrico, tal como ácido fluorídrico, ácido clorídrico, ácido bromídrico ou ácido iodídrico, e também ácido



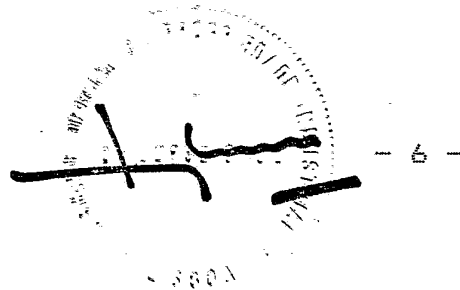
sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso e ácido nítrico, e ácidos orgânicos, tais como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético, ácido propiônico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido tiocianico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinâmico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido benzenessulfônico, ácido p-toluenessulfônico, ácido metanessulfônico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico ou ácido 2-acetoxibenzoico. Estes ácidos são adicionados a compostos livres com a fórmula I de acordo com métodos conhecidos per se.

Os compostos com a fórmula I são estáveis à temperatura ambiente. Podem ser usados no sector agrícola ou em campos afins preventivamente e curativamente para o controlo de microorganismos destrutores das plantas. Os compostos com a fórmula I de acordo com o invento distinguem-se pela sua acção fungicida muito boa e pela sua fácil aplicação numa grande variedade de concentrações.

Os grupos de substâncias que se seguem, incluindo sais de adição de ácido, são preferidos devido à sua acentuada actividade microbicida.

São preferidos compostos do sub-grupo com a fórmula I, em que o heterociclo Het com 5 ou 6 membros contém pelo menos um átomo de N, R_1 é halogénio, metilo ou metoxi, n é 0 ou 1, m é 0 e R_2 e R_3 são cada um deles independentemente um do outro hidrogénio ou metilo (sub-grupo 1a).

No sub-grupo 1a, os compostos preferidos são aqueles em que X é oxigénio e R_4 é hidrogénio, hidroxilo, metilo, metoxi, hidroximetilo, hidroxietilo, metoximetilo ou metoxietilo (sub-grupo 1aa).



Uma classe importante de compostos compreende os do sub-grupo 1aa em que Het é um radical piridilo não substituído ou substituído (sub-grupo 1b).

De entre estes compostos, é dada preferência àqueles em que B é a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical piridilo é não substituído ou substituído por não mais de dois substituintes idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio, NO_2 , $-\text{OCHF}_2$ e CF_3 (sub-grupo 1bb).

De entre os compostos mencionados por último, é dada preferência àqueles em que Z é oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

Uma outra classe importante de compostos é a do sub-grupo 1aa em que Het é um radical pirimidinil não substituído ou substituído (sub-grupo 1c).

De entre os compostos 1c, é dada preferência àqueles em que B é a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical pirimidinilo é não substituído ou mono- a tri-substituído por substituintes idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio, C_1-C_4 alquilo ou ciclopropilo (sub-grupo 1cc).

De entre os compostos mencionados por último, é dada preferência àqueles em que Z é oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

Uma outra classe importante de compostos é a do sub-grupo 1aa em que Het é um radical pirazinilo não substituído ou substituído (sub-grupo 1d).



De entre esses compostos 1d, é dada preferência àqueles em que B é a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical pirazinilo é não substituído ou substituído um máximo de duas vezes por C_1-C_4 alquilo e/ou halogênio (sub-grupo 1dd).

De entre os compostos mencionados por último, é dada preferência àqueles em que Z é oxigênio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogênio ou sendo ambos metilo.

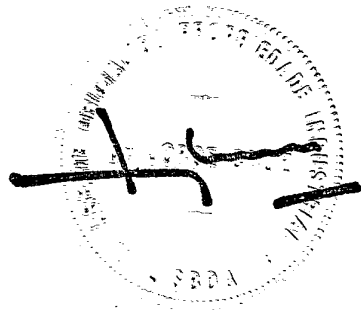
Uma outra classe importante de compostos é a do sub-grupo 1aa em que Het é um radical 1,3,5-triazinilo não substituído ou substituído (sub-grupo 1e).

De entre os compostos 1e, é dada preferência àqueles em que B é a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical 1,3,5-triazinilo é não substituído, substituído por alquilo e/ou substituído por halo (sub-grupo 1ee).

De entre os compostos mencionados por último, é dada preferência àqueles em que Z é oxigênio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogênio ou sendo ambos metilo.

Uma outra classe importante de compostos no sub-grupo 1aa compreende aqueles em que Het é um radical tiazolilo não substituído ou substituído (sub-grupo 1f).

De entre os compostos 1f, é dada preferência àqueles em que B é a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical tiazolilo é não substituído ou monossubstituído por NO_2 ou por halogênio (sub-grupo 1ff).



De entre os compostos mencionados por último, é dada preferência àqueles em que Z é oxigénio ou $-CH_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

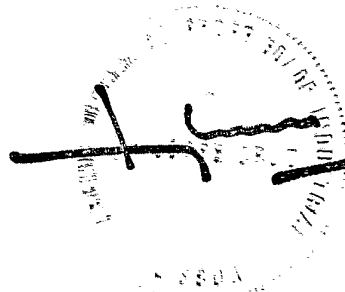
Uma outra classe importante de compostos no sub-grupo 1aa compreende aqueles em que Het é um radical oxazolilo (=sub-grupo 1g), especialmente aqueles em que Z é oxigénio ou $-CH_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

Uma outra classe importante de compostos no sub-grupo 1aa compreende compostos em que Het é um radical 1,2,4-triazolilo não substituído ou substituído por C_1-C_4 alquilo (=sub-grupo 1h), especialmente aqueles em que Z é oxigénio ou $-CH_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

Ainda uma outra classe importante de compostos no sub-grupo 1aa compreende compostos em que Het é um radical 1,2,4-imidazolil não substituído ou substituído por C_1-C_4 alquilo (=sub-grupo 1i), especialmente aqueles em que Z é oxigénio ou $-CH_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

Ainda uma outra classe de compostos no sub-grupo 1aa compreende compostos em que Het é uma radical oxadiazole (=sub-grupo 1j), especialmente aqueles em que Z é oxigénio ou $-CH_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

Ainda uma outra classe importante de compostos no sub-grupo 1aa compreende compostos em que Het é um radical



tiadiazole (=sub-grupo 1k), especialmente aqueles em que Z é oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

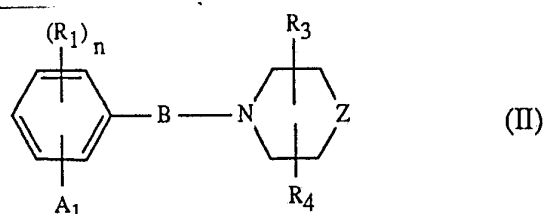
Ainda um outro sub-grupo importante de compostos compreende aqueles compostos com a fórmula I em que Het é um radical tienilo não substituído ou um radical tienilo substituído por não mais do que dois substituintes idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio e C_1 - C_4 alquilo (sub-grupo 1m).

De entre os compostos 1m, é dada preferência àqueles em que X é oxigénio, n é 0 ou 1, m é 0, R_1 é halogénio, metilo ou metoxi, R_2 é hidrogénio ou metilo e R_3 é hidrogénio ou metilo, e R_4 é hidrogénio, metilo, hidroxil, metoxil, hidroximetil ou metoximetil (sub-grupo 1mm).

De entre os compostos mencionados por último, é dada preferência àqueles em que Z é oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocupam as duas posições adjacentes a Z sendo ambos hidrogénio ou sendo ambos metilo.

Os novos compostos com a fórmula I podem ser preparados, se $m=0$, por

a) reacção de uma amina com a fórmula II



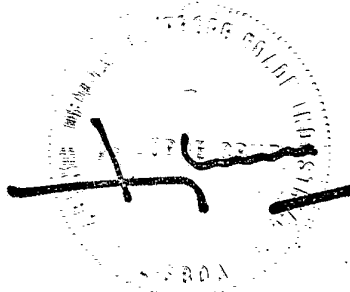
com um heterociclo com a fórmula III



em que um dos radicais A₁ e A₂ é um grupo separável nucleofugal e o outro é o grupo -XMe, em que Me é hidrogênio ou, de preferência, um catião metálico.

De preferência, A₁ = XMe. Os catiões metálicos Me são, por exemplo, catiões de metal alcalino, por exemplo catiões lítio, sódio ou potássio, ou catiões de metal terroso alcalino, por exemplo catiões magnésio, cálcio, estrôncio ou bário.

Grupos separáveis nucleofugais são, por exemplo, grupos hidroxí esterificados reativos esterificados por um ácido halídrico, por exemplo por ácido fluorídrico, clorídrico, bromídrico ou iodídrico, ou por um ácido alcano inferior sulfônico, ou por um benzeno- ou ácido halo-sulfônico não substituído ou substituído; por exemplo, grupos hidroxí esterificados por ácido metano-, etano-, benzene-, p-toluene- ou fluoro-sulfônico.



Alguns dos compostos com a fórmula II em que A_1 é OH ou SH são conhecidos, ou podem ser preparados pelo processo conhecido per se (por exemplo EP-A-262 870).

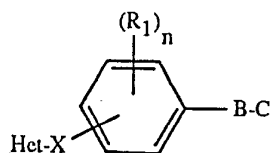
Os substituintes R_1 , R_3 , R_4 , B, X e Z e também n são tal como foram definidos para a fórmula I.

A reacção é realizada de preferência num solvente orgânico relativamente polar mas inerte, por exemplo N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetil sulfóxido, acetonitrilo, benzonitrilo, etc. Esses solventes podem ser usados em combinação com outros solventes inertes, tais como hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, por exemplo benzeno, tolueno, xileno, hexano, éter de petróleo, clorobenzeno, nitrobenzeno, etc.

São vantajosas temperaturas elevadas de 0 a 220°C, de preferência de 120 a 170°C. A mistura da reacção é vantajosamente aquecida sob refluxo.

Os compostos com a fórmula I em que $m=0$ podem também ser preparados por

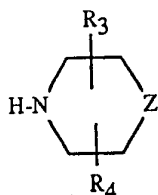
b) condensação de um éter difenílico heterocíclico com a fórmula IV



(IV),

~~SECRET~~

em que C é um grupo separável nucleofugal, com uma amina com a fórmula V

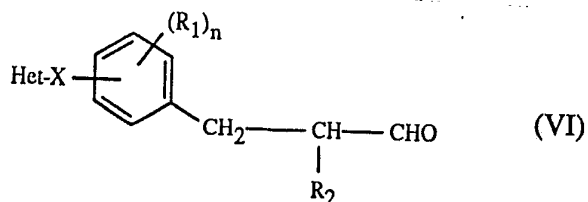


(V).

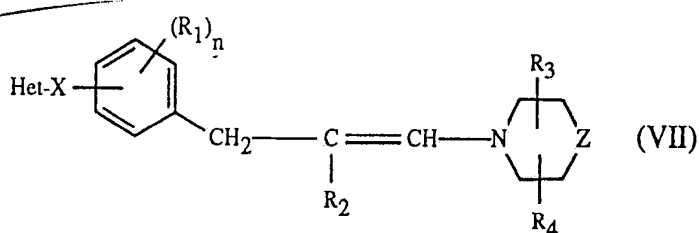
A reacção pode ser realizada sem solventes ou na presença de solventes a de 0° a 120°C.

Como solventes podem ser usados, se necessário, éteres (por exemplo éter dietílico, tetrahydrofurano, dioxano), alcoois (por exemplo etilene glicol, metanol, etanol), N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetil sulfóxido, etc, mas pode também ser usada amina com a fórmula V em excesso.

c) Compostos com a fórmula I em que m=0 e B é a cadeia -CH₂-C(R₂)=CH- ou -CH₂-CH(R₂)-CH₂- podem também ser obtidos fazendo reagir um aldeido com a fórmula VI



com uma amina com a fórmula V para dar origem a um composto com a fórmula VII



no âmbito da fórmula I e, se desejado, hidrogenando subsequente-
mente a dupla ligação.

A reação de um aldeído com a fórmula VI com uma amina com a fórmula V é realizada a temperaturas variando entre -25°C e $+300^{\circ}\text{C}$, de preferência entre $+10^{\circ}\text{C}$ e 200°C , vantajosamente usando um solvente inerte. Solventes inertes apropriados são hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e também hidrocarbonetos



clorinados, por exemplo éter de petróleo, hexano, tolueno, xileno, benzeno, clorobenzeno, cloreto de metileno, clorofórmio, dicloroetano, dibromoetano; e também éteres, tais como éter dietílico, éter metil terc.-butílico, dioxano, tetrahidrofurano (THF); e também alcoois, tais como metanol, etanol, etilene glicol, glicerol, ou ésteres, tais como acetato de metilo ou acetato de etilo.

É vantajosa a presença de agentes que removam a água. Pode-se usar, por exemplo, Na_2SO_4 anidro, MgSO_4 , CaCl_2 , gel de sílica, Al_2O_3 ou crivo molecular.

Os catalisadores ácidos aceleram a reacção, por exemplo cloreto de hidrogénio, brometo de hidrogénio, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido benzenessulfónico, ácido p-toluenessulfónico, ácido metanessulfónico, etc..

Se se pretender hidrogenar as enaminas não saturadas com a fórmula VII (no âmbito da fórmula I do presente invento) a fim de formar compostos saturados, poderão ser usados como agentes de redução para essa reacção, por exemplo hidreto de sódio, hidreto de potássio ou borohidreto de lítio.

Solventes ou misturas de solventes entre si apropriados que podem ser usados são os alcoois, éteres, ésteres e hidrocarbonetos aromáticos anteriormente referidos, assim como ácido acético ou água.

São também agentes redutores apropriados os hidretos de alumínio, tais como hidreto de alumínio e lítio ou hidreto diisobutílico de alumínio, os quais são vantajosamente utilizados nos éteres ou hidrocarbonetos anteriormente referidos ou misturas desses solventes.

A hidrogenação é realizada a uma temperatura variando entre -60° e $+200^{\circ}\text{C}$, de preferência entre -20° e $+120^{\circ}\text{C}$.

O ácido fórmico é também apropriado como agente redutor, e a reação é realizada de preferência na ausência de solvente. O ácido fórmico é adicionado gota a gota à enamina a uma temperatura variando entre 0° e 100°C , de preferência entre 50 e 70°C , se necessário com arrefecimento.

Os compostos com a fórmula VII podem também ser hidrogenados cataliticamente. Catalisadores apropriados são especialmente catalisadores de metais nobres, por exemplo platina, paládio - facultativamente depositados sobre carbono - e níquel de Raney. É preferido o paládio sobre carbono.

Os solventes inertes apropriados são hidrocarbonetos, tais como benzeno, tolueno ou xileno, e alcoois, tais como metanol ou etanol. É preferido o tolueno. A temperatura da reação escolhida varia vantajosamente entre 0° e $+50^{\circ}\text{C}$, de preferência à temperatura ambiente.

A partir dos compostos com a fórmula I em que $m=0$ obtidos de acordo com a), b) ou c) anteriormente referidas, é possível, se desejado, obter os correspondentes N-óxidos ($m=1$) com a fórmula I por oxidação.

Como agentes de oxidação podem ser usados, inter alia, peróxido de hidrogénio, ácido perbenzoico, ácido peracético e ácido m-cloroperbenzoico.

A reação é realizada a uma temperatura variando entre -20° e 200°C , de preferência entre 0 e 120°C , num solvente inerte. Exemplos de solventes são hidrocarbonetos clorinados (por



exemplo clorofórmio, diclorometano, dicloroetano), alcoóis (por exemplo metanol, etanol, etilene glicol), éteres (por exemplo éter dietílico, THF, dioxano), N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetil sulfóxido, etc.. Estes solventes podem ser usados isoladamente ou em combinação.

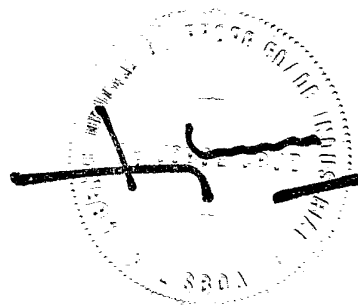
O presente invento relaciona-se com todos os processos anteriormente descritos a), b) e c), incluindo suas variantes e o passo de oxidação subsequente facultativo (para obter N-óxidos).

Os compostos com as fórmulas IV e VI são novos, mas podem ser preparados de acordo com os métodos habituais da química orgânica preparativa, por exemplo análogamente ao processo descrito em DE-OS 27 52 135.

Quando R_2 é alquilo, os derivados propano com a fórmula I possuem sempre um átomo *C assimétrico na posição-2 podendo assim apresentar-se sob duas formas enantioméricas. Em geral, uma mistura de ambos os enantiômeros é formada quando estas substâncias são preparadas. Esta mistura pode ser separada em antípodas ópticos puros de um modo habitual, por exemplo pela cristalização fraccionada de sais com ácidos fortes ópticamente activos. Os dois enantiômeros podem ter actividades biológicas diferentes. Sempre que ocorre o isomerismo cis/trans como resultado de uma dupla ligação na posição-2, são aplicáveis as mesmas considerações.

O presente invento relaciona-se com todos os enantiômeros e diastereoisômeros puros e suas misturas entre si.

Verificou-se, surpreendentemente, que os compostos com a fórmula I apresentam para finalidades de aplicação prática no campo, um espectro microbicida muito vantajoso contra fungos e

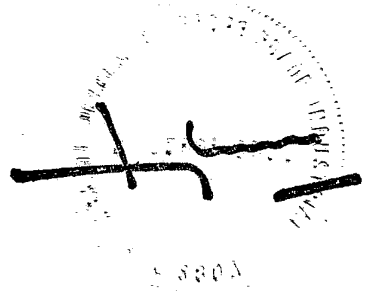


bactérias. Os compostos com a fórmula I apresentam propriedades curativas, preventivas e sistémicas muito vantajosas e podem ser utilizados para a protecção de plantas cultivadas. Com os compostos com a fórmula I é possível inibir ou destruir os microorganismos que ocorrem em plantas ou em partes de plantas (frutos, flores, folhas, caules, tubérculos, raízes) em diferentes colheitas de plantas úteis, enquanto que ao mesmo tempo as partes das plantas que crescem mais tarde são também protegidas do ataque desses microorganismos.

Os compostos são eficazes contra os fungos fitopatogénicos que pertencem às classes que se seguem: Ascomycetes (por exemplo Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Pyrenophora, Uncinula); Basidiomycetes (por exemplo Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia); Fungos imperfeitos (por exemplo Botrytis, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora, Colletotrichum, Rhynchosporium, Pseudocercospora e Alternaria). Além disso, os compostos com a fórmula I apresentam acção sistémica. Podem também ser utilizados como agentes de revestimento para a protecção de sementes (frutos, tubérculos, grãos) e estacas contra infecções por fungos assim como contra fungos patogénicos que podem ocorrer no solo. Os compostos de acordo com o invento distinguem-se pelo facto de serem particularmente bem tolerados pelas plantas.

O invento relaciona-se assim com composições microbicidas e com a utilização dos compostos com a fórmula I para o controlo de microorganismos patogénicos, especialmente fungos que destroem plantas, e para a protecção de plantas do ataque por esses microorganismos.

As colheitas alvo para as áreas de indicação aqui apresentadas a serem protegidas no âmbito do presente invento são, por exemplo, as seguintes espécies de plantas: cereais



(trigo, cevada, aveia, arroz, sorgo e colheitas afins), beterraba (beterraba do açúcar e beterraba para forragem), pomos, drupas e frutos moles (maçãs, peras, ameichas, pessegos, amendoas, cerejas, morangos, framboesas e amoras silvestres), plantas leguminosas (favas, lentilhas, ervilhas, soja), plantas oleosas (colza, mustarda, papoilas, azeitonas, girassois, côco, plantas do óleo de castor, grãos de cacau, amendoims), plantas da família do pepino (pepino, abóbora, melão), plantas fibrosas (algodão, linho, cânhamo, juta), frutos citrinos (laranjas, limões, toranjas, tangerinas), legumes (espinafres, alface, aspargos, couves, cenouras, cebolas, tomates, batatas, pimentões), lauráceas (abacates, canela, cânfora), ou plantas tais como milho, tabaco, noqueira, cafeeiro, cana do açúcar, chá, vinhas, lupulina, bananneiras e plantas da borracha naturais, assim como plantas ornamentais (flores, arbustos, árvores caducas e coníferas). Esta lista não implica qualquer limitação.

Os compostos com a fórmula I são normalmente aplicados sob a forma de composições e podem ser aplicados à área da colheita ou planta a ser tratada, simultaneamente ou em sucessão, com outros compostos. Estes outros compostos podem ser fertilizantes ou dadores de micronutrientes ou outras preparações que influenciem o crescimento da planta. Contudo, podem também ser herbicidas selectivos, insecticidas, fungicidas, bactericidas, nematocidas, moluscicidas ou misturas de várias destas preparações, se desejado juntamente com outros veículos, surfactantes ou outros adjuvantes que promovam a aplicação habitualmente utilizados na técnica da formulação.

Os veículos e adjuvantes apropriados podem ser sólidos ou líquidos e correspondem às substâncias habitualmente utilizadas na tecnologia da formulação, por exemplo substâncias minerais naturais ou regeneradas, solventes, dispersantes, agentes de

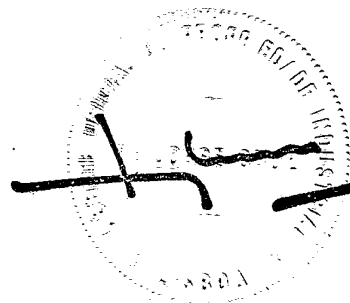


humidificação, agentes de viscosidade, agentes de espessamento, agentes de ligação ou fertilizantes.

Os compostos com a fórmula I são usados numa forma não modificada ou, de preferência, juntamente com os adjuvantes convencionalmente utilizados na técnica da formulação, sendo desse modo formulados de um modo conhecido por exemplo em concentrados emulsificáveis, pastas para revestimento, soluções directamente pulverizáveis ou diluíveis, emulsões diluídas, pós humidificáveis, pós solúveis, poeiras, granulados, e também encapsulações em por exemplo substâncias poliméricas. Tal como acontece com a natureza das composições, os métodos de aplicação são escolhidos de acordo com os objectivos pretendidos e com as circunstâncias prevaletentes. No sector agrícola, as taxas de aplicação vantajosas variam normalmente entre 50 g e 5 kg do ingrediente activo (a.i.) por hectare, de preferência entre 100 g e 2 kg a.i./ha, com a maior preferência entre 150 g e 800 g a.i./ha.

Os solventes apropriados são: hidrocarbonetos aromáticos, de preferência as fracções contendo 8 a 12 átomos de carbono, por exemplo misturas de xileno ou naftalenos substituídos, ftalatos tais como ftalato de dibutilo ou ftalato de dioctilo, hidrocarbonetos alifáticos tais como ciclohexano ou parafinas, alcoóis e glicóis e os seus éteres e ésteres, tais como etanol, etilene glicol, etilene glicol monometílico ou éter monoetilico, cetonas tais como ciclohexanona, solventes muito polares tais como N-metil-2-pirrolidona, dimetil sulfoxido ou dimetilformamida, tal como óleos vegetais ou óleos vegetais epoxidizados, tais como óleo de câco ou óleo de soja epoxidizado; ou água.

Adjuvantes promotores da aplicação particularmente vantajosos que são capazes de reduzir substancialmente a taxa de



aplicação são também fosfolípidos naturais (animais ou vegetais) ou sintéticos da série de cefalinas e lecitinas, tais como, por exemplo, fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina, fosfatidilglicerol ou lisolecitina.

Dependendo da natureza do composto com a fórmula I a ser formulado, os compostos tensio-activos apropriados são surfactantes não-iônicos, catiónicos e/ou aniônicos tendo boas propriedades de emulsificação, dispersão e de humidificação. A expressão "surfactantes" será também entendida como compreendendo misturas de surfactantes.

Os surfactantes habitualmente utilizados na técnica da formulação são descritos, inter alia, nas publicações que se seguem:

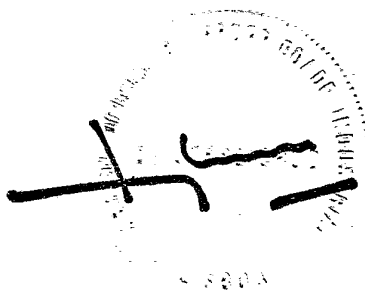
"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual"
BC Publishing Corp., Ringwood New Jersey, 1981;

Helmut Stache "Tensid-Taschenbuch" Carl Hanser-Verlag
Munich/Vienna 1981.

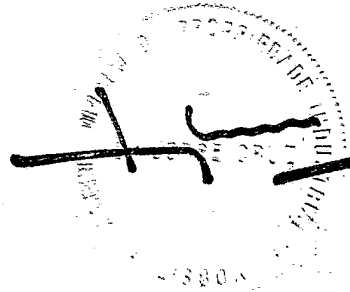
M. and J. Ash. "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III,
Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.

As composições agroquímicas contêm usualmente de 0,1 a 99%, de preferência de 0,1 a 95%, de um composto com a fórmula I, 99,9 a 1%, de preferência 99,8 a 5%, de um agente de extensão sólido ou líquido, e de preferência 0,1 a 25% de um surfactante.

Enquanto que os produtos comerciais são de preferência formulados como concentrados, o utilizador final utilizará normalmente formulações diluídas.

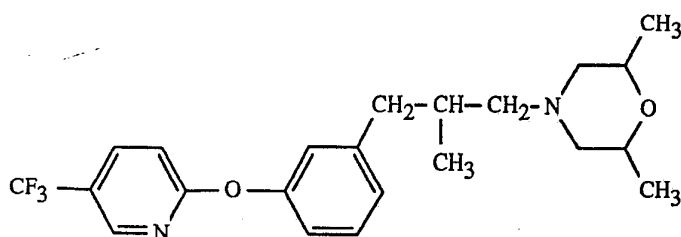


Os Exemplos que se seguem servem para ilustrar o invento mais detalhadamente, mas não constituem uma sua limitação. As temperaturas são indicadas em graus Celsius. As percentagens e partes são em peso.



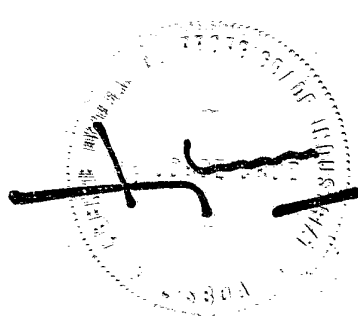
Exemplos de Preparações

Exemplo 1: Preparação de



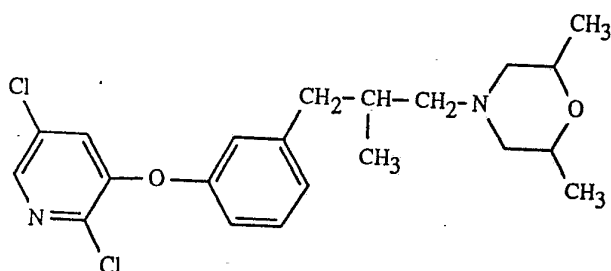
4-[3-{3-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenil}-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolino

2,7 g de 30% de metanolato de sódio são adicionados à temperatura ambiente a uma solução de 3,6 g de 4-[3-(3-hidroxifenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolino em 40 ml de metanol absoluto. A mistura é aquecida sob refluxo durante meia hora, sendo então o metanol removido num evaporador rotativo e sendo adicionados 50 ml de dimetilformamida absoluta ao sal de sódio cristalino. São-lhe adicionados 2,0 g de 2-cloro-5-trifluorometilpiridina e 0,3 g de iodeto de potássio cataliticamente activo. A mistura é então agitada a 100°C durante 18 horas sendo então arrefecida até à temperatura ambiente. A mistura da reacção é vertida para 150 ml de água e extraída três vezes com 50 ml de acetato de etilo de cada vez. As fases orgânicas combinadas são lavadas duas vezes com 100 ml de água de cada vez, secas sobre sulfato de sódio, filtradas e libertadas do solvente por evaporação. O resíduo oleoso castanho é purificado por cromatografia



sobre uma coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etilo (2:1). O título do composto é obtido sob a forma de um óleo amarelo; n_D^{23} : 1.5012.

Exemplo 2: Preparação de



4-[3-{3-(2,5-dicloro-3-piridiloxi)fenil}-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolino

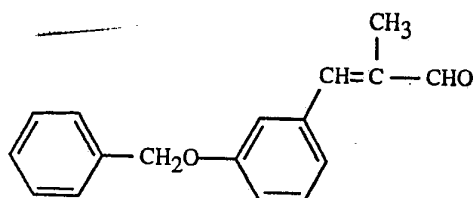
Adiciona-se 0,8 g de metanolato de sódio a uma solução de 3,6 g de 4-[3-(3-hidroxifenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolino em 40 ml de metanol absoluto, e a mistura é aquecida sob refluxo durante 30 minutos. O metanol é então removido num evaporador rotativo e adicionam-se ao sal de sódio cristalino 50 ml de dimetilacetamida absoluta, 2,5 g de 2,5-dicloro-3-fluoropiridina e 0,3 g de iodeto de potássio. Esta mistura é agitada a 120°C durante 20 minutos sendo então arrefecida até à temperatura ambiente e vertida para 250 ml de água. Após extracção três vezes com 100 ml de acetato de etilo de cada vez, as fases orgânicas são combinadas, lavadas duas vezes com 150 ml de água de cada vez, secas sobre sulfato de sódio, filtradas, e libertadas do

solvente num evaporador rotativo. O resíduo oleoso escuro é purificado por cromatografia sobre coluna de gel de sílica usando hexano/acetato de etilo (2:1). A evaporação da mistura de eluentes proporciona um óleo amarelo;

$n_D^{23} : 1.5508$

Síntese dos intermediários

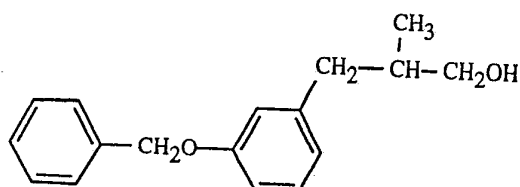
Exemplo 3: Preparação de



3-(3-benziloxifenil)-2-metacroleína

31,8 g de 3-benziloxibenzaldeído são dissolvidos em 200 ml de metanol, adicionando-se-lhes 0,5 g de hidróxido de potássio em pó, e sendo a mistura aquecida até 45°C. Adicionam-se 26,0 g de propionaldeído gota a gota a essa temperatura ($\pm 5^\circ\text{C}$) num período de uma hora, sendo a mistura agitada a 40-45°C durante 4 horas. O solvente é então separado por evaporação num evaporador rotativo e o resíduo oleoso é vertido para 500 ml de água e extraído três vezes com 150 ml de éter dietílico de cada vez. As fases orgânicas são combinadas, lavadas duas vezes com 200 ml de água de cada vez, secas sobre sulfato de sódio, filtradas e concentradas. O composto do título é obtido sob a forma de um óleo amarelo; $n_D^{20} : 1.6217$.

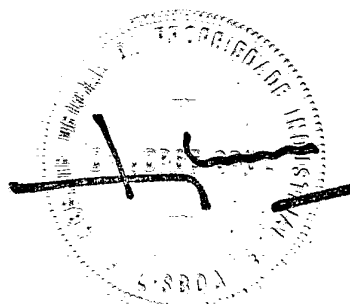
Exemplo 4: Preparação de



3-(3-benziloxifenil)-2-metilpropanol

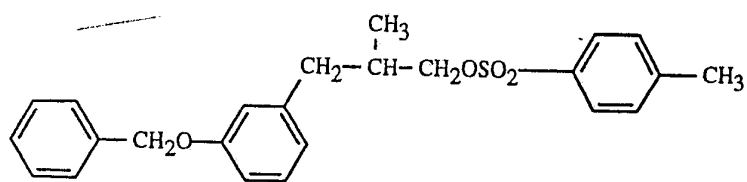
10,0 g de hidreto de alumínio e lítio são aquecidos sob refluxo em 350 ml de tetrahidrofurano absoluto com gaseificação com azoto. 44,2 g da 3-(3-benziloxifenil)-2-metilacroleína obtida no Exemplo 3, dissolvidos em 70 ml de tetrahidrofurano absoluto, são adicionados gota a gota sob refluxo durante um período de 2 horas, sendo a mistura aquecida sob refluxo durante mais 3 horas. Foi então arrefecida até à temperatura ambiente adicionando-se-lhe gota a gota, cuidadosamente, com arrefecimento, 250 ml de água-gelo. São então adicionados 300 ml de éter dietílico à mistura da reacção, a qual é então filtrada com sucção sobre Hyflo. A fase orgânica é separada do filtrado e a fase aquosa é extraída duas vezes com 250 ml de éter de cada vez. As fases orgânicas são combinadas, lavadas três vezes com 250 ml de água de cada vez, secas sobre sulfato de sódio, filtradas e libertadas do solvente por evaporação. O residuo oleoso é purificado por cromatografia sobre coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etilo (3:1).

A evaporação da mistura de eluentes proporciona um óleo amarelo;



n_D^{22} : 1.5624.

Exemplo 5: Preparação de

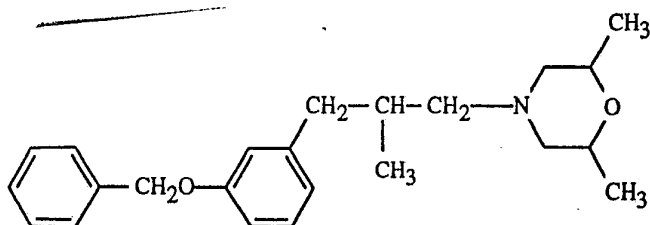


1-(p-tosiloxi)-2-metil-3-(3-benziloxifenil)-propano

21,0 g de 3-(3-benziloxifenil)-2-metilpropanol são introduzidos em 80 ml de piridina, e a mistura é arrefecida até -5°C. Adiciona-se então fraccionadamente durante um período de uma hora 17,2 g de cloreto de p-toluenessulfonilo, a uma temperatura variando entre -5°C e 0°C, sendo a mistura agitada a 0°C durante 4 horas. A mistura da reacção é então vertida para 300 ml de água-gelo e extraída três vezes com 200 ml de éter dietílico de cada vez. As fases orgânicas são combinadas, lavadas duas vezes com 150 ml de ácido clorídrico 2N de cada vez e três vezes com 200 ml de água de cada vez, secas sobre sulfato de sódio e filtradas. O solvente é então separado por evaporação.

O residuo oleoso é cromatografado sobre coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etilo (1:1). O composto do título é obtido sob a forma de um óleo amarelo; n_D^{22} : 1.5667.

Exemplo 6: Preparação de

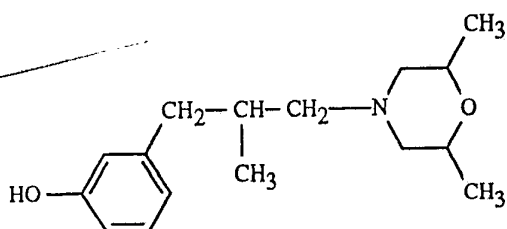
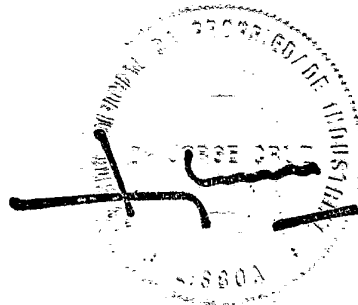


4-[3-(3-benziloxifenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolino

8,7 g do 1-(p-tosiloxi)-2-metil-3-(3-benziloxifenil)-propano obtido no Exemplo 5 e 5,6 g de dimetilmorfolino são agitados a 100°C durante 1 1/2 horas sendo então a mistura arrefecida até à temperatura ambiente sendo-lhe adicionados 50 ml de acetato de etilo. A fase orgânica é separada e a fase aquosa é extraída duas vezes com 50 ml de acetato de etilo de cada vez. As fases orgânicas são combinadas, lavadas três vezes com 150 ml de água de cada vez, secas sobre sulfato de sódio, filtradas e concentradas.

O resíduo oleoso é purificado por cromatografia sobre coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etilo (2:1). A evaporação da mistura de eluentes proporciona um óleo; n_D^{22} : 1.5381.

Exemplo 7: Preparação de

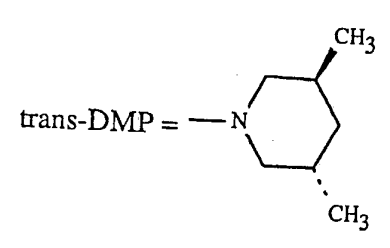
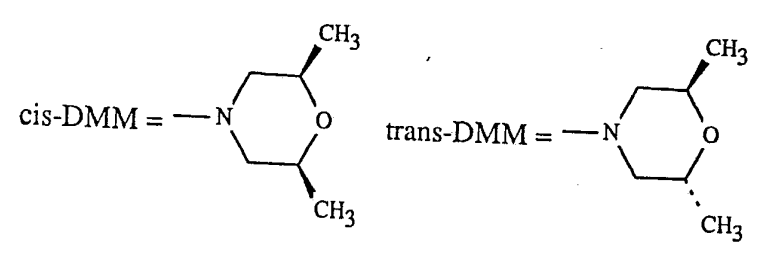
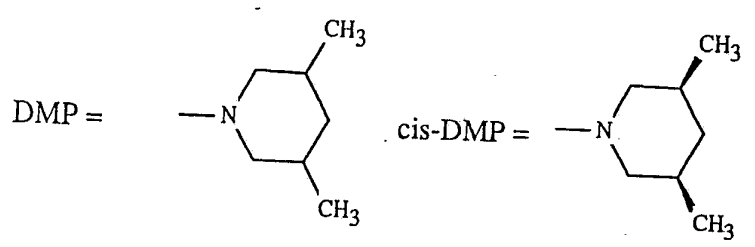
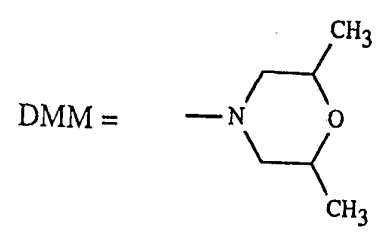
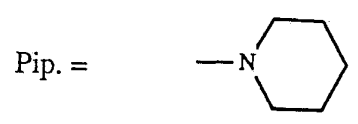
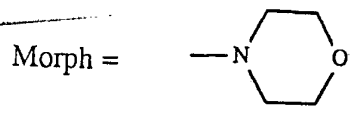
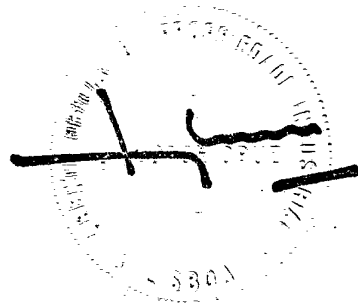


4-[3-(3-hidroxifenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolino

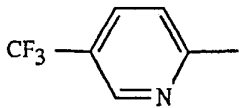
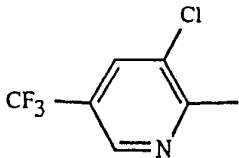
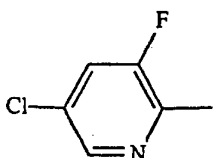
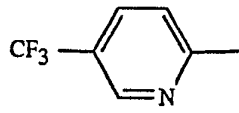
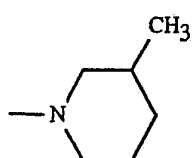
10,0 g de 4-[3-(3-benziloxifenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolino obtido no Exemplo 6 são hidrogenados à temperatura ambiente durante um período de 19 horas em 70 ml de acetato de etilo na presença de 1,0 g de paládio-sobre-carbono (5%). O catalisador é então separado por filtração e os solventes são removidos num evaporador rotativo. O composto do título é obtido sob a forma de um óleo amarelo viscoso;

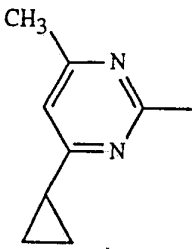
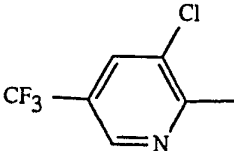
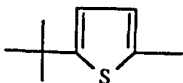
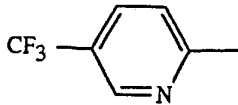
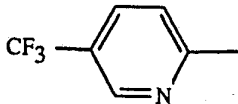
n_D^{55} : 1.5109.

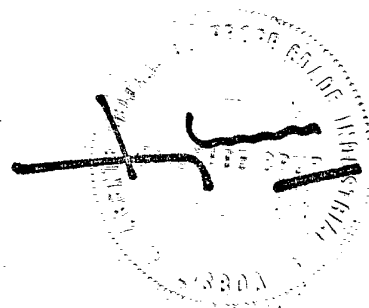
Os compostos que se seguem são preparados deste modo ou de acordo com um dos métodos indicados anteriormente. Nos que se seguem,

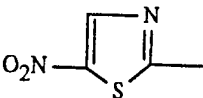
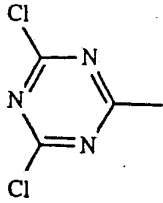
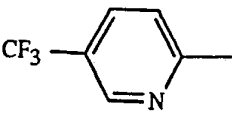


Quadro 1

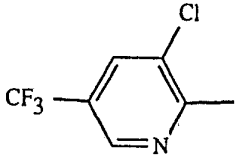
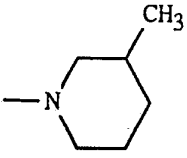
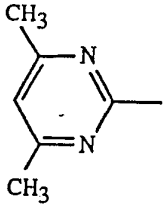
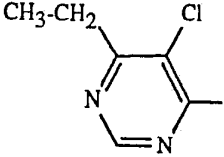
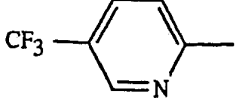
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{A} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $				
No.	Q	A	X	Dados Físicos
1.1.		DMM	O	$n_D^{23} : 1.5012$
1.2.a		cis-DMP	O	$n_D^{39} : 1.5083$
1.2.b		trans-DMP		$n_D^{39} : 1.5088$
1.3.	2,5-dicloro- -3-piridilo	Pip.	S	
1.4.		Pip.	O	
1.5.	2-tienilo	Morph	O	
1.6.	2-piridilo	DMM	O	
1.7.		tiomorfoliño	O	
1.8.	2-pirimidinilo		O	

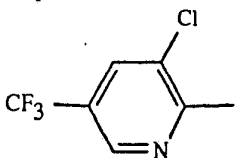
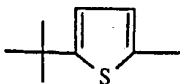
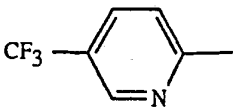
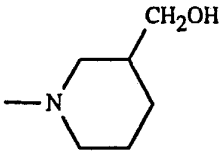
No.	Q	A	X	Dados físicos
1.9.	2-tiazolilo	Pip.	O	
1.10.		DMM	O	
1.11.		Morph	O	
1.12.		DMM	O	
1.13.	2-pirazinilo	Pip.	O	
1.14.		cis-DMM	O	$n_D^{25} : 1.5066$
1.15.		trans-DMM	O	
1.16.	2,5-diclorô- -3-piridilo	Pip.	O	
1.17.	3-fluoro-5- -cloro-2-piri- dilo	Morph	S	

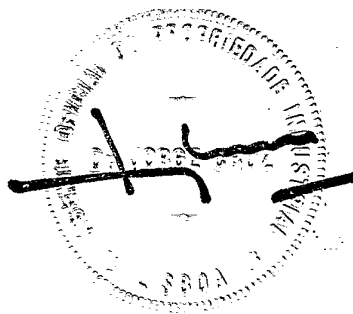


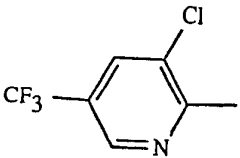
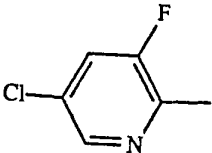
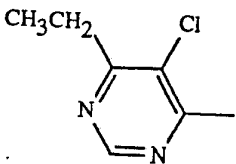
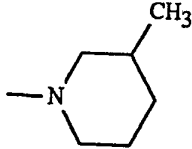
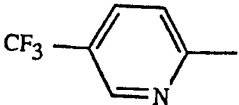
No.	Q	A	X	Dados físicos
1.18.	2-piridilo	Pip.	O	
1.19.	2-tienilo	DMM	O	
1.20.	3,5-dicloro DMM -2-piridilo		S	
1.21.		Pip.	O	
1.22.	3-fluoro-5- -cloro-2- -piridilo	DMM	O	$n_D^{25} : 1.5352$
1.23.	5-cloro-2-piridilo	Pip.	O	
1.24.		DMM	O	
1.25.		Pip.	S	
1.26.	2-pirimidinilo	DMM	O	
1.27.	5-bromo-2-piridilo	Pip.	O	

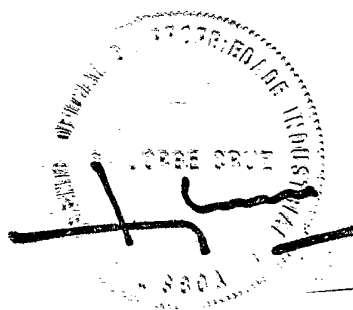
- 33 -

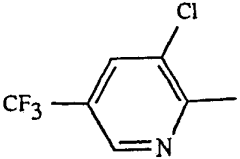
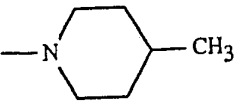
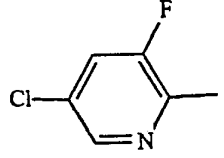
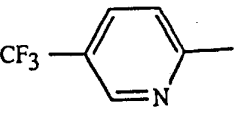
No.	Q	A	X	Dados fisicos
1.28.		cis-DMM	O	n_D^{40} :1.5090
1.29.	2-tienilo	Pip.	O	[$\bar{n}$ itrato : p.f 148°C]
1.30.	3-cloro-2-piridilo		O	
1.31.		Pip.	O	
1.32.		DMM	O	
1.33.	2-tiazolilo	DMM	O	
1.34.		DMP	O	
1.35.	3-fluoro-5-cloro- -2-piridilo	trans-DMM	O	
1.36.	3-fluoro-5-cloro- -2-piridilo	cis-DMM	O	n_D^{40} :1.5314 [$\bar{n}$ itrato p.f. 128°C]

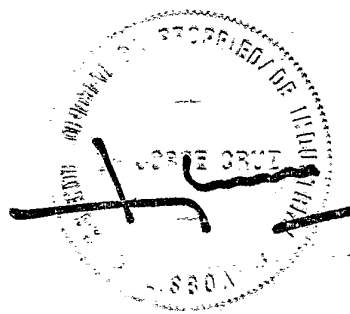
No.	Q	A	X	Dados físicos
1.37.	2-pirimidinilo	Pip.	O	
1.38.		(tiomorfolino	S	
1.39.	2,5-dicloro- -3-piridilo	DMM	O	$n_D^{25} : 1.5508$
1.40.	2-piridilo	Morph	O	
1.41.	3,5-dicloro- -2-piridilo	Pip.	O	
1.42.		Pip.	O	
1.43.	5-cloro-2-piridilo	tiomorfolino	O	
1.44.	3-cloro-2-piridilo	Morph	O	
1.45.	2,5-dicloro- -3-piridilo	DMP	O	
1.46.	2-pirazinilo	DMM	S	
1.47.			O	
1.48.	2-tienilo	cis-DMM	O	



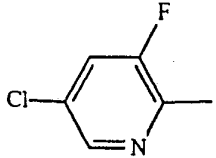
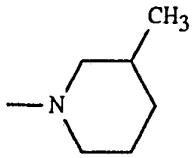
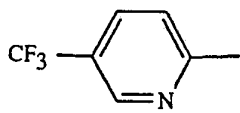
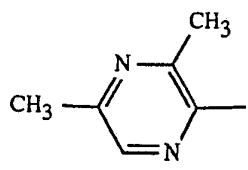
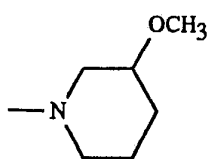
No.	Q	A	X	Dados físicos
1.49.	2-tienilo	trans-DMM	O	
1.50.		DMM	O	
1.51.	5-bromo-2-piridilo	DMM	O	$n_D^{42} : 1.5483$
1.52.		Morph	O	
1.53.		Pip.	O	
1.54.	2-piridilo	DMM	S	
1.55.	5-cloro-2-piridilo		O	
1.56.	4-pirimidinilo	DMM	O	
1.57.		cis-DMP	O	
1.58.	2-pirimidinilo	Morph	O	



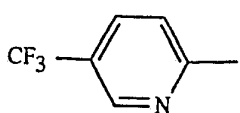
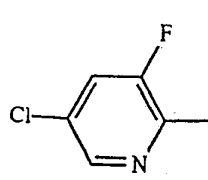
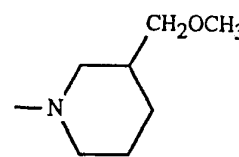
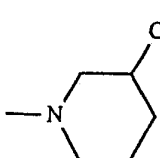
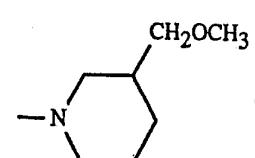
No.	Q	A	X	Dados físicos
1.59.	2,5-dicloro- -3-piridilo	Morph	O	
1.60.			O	
1.61.		DMP	O	$n_D^{35} : 1.5320$
1.62.	2-tienilo	DMM	S	
1.63.	3,5-dicloro- -2-piridilo	DMP	O	
1.64.	-cloro-2-piridilo	DMM	O	
1.65.	5-cloro-2-tienilo	Pip.	O	
1.66.	2-pirazinilo	DMM	O	
1.67.	5-cloro-2-piridilo	DMP	O	
1.68.	3-tienilo	Pip.	O	
1.69.		Morph	O	

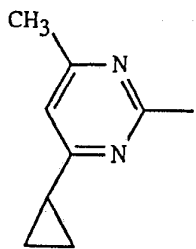
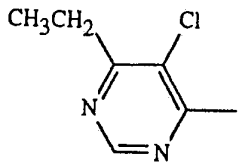
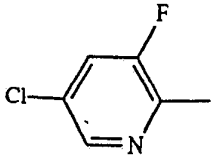
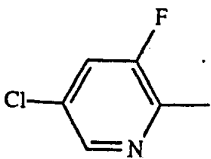
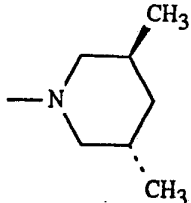
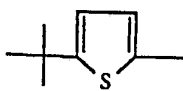
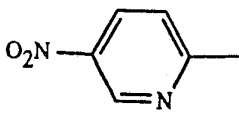


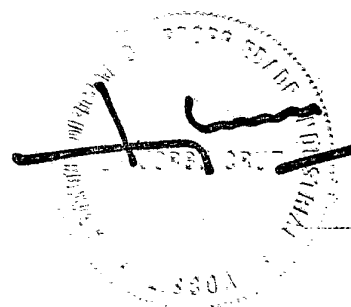
No.	Q	A	X	Dados fisicos
-----	---	---	---	------------------

1.70.			O	
1.71.	3,5-dicloro- -2-piridilo	Morph	O	
1.72.		Pip.	O	
1.73.	2,5-dicloro- -3-piridilo	cis-DMM	O	$n_D^{45} : 1.5428$
1.74.	2,5-dicloro- -3-piridilo	trans-DMM	O	
1.75.		Pip.	O	
1.76.	4,6-dimetil-2- -pirimidinilo	cis-DMM	O	$n_D^{34} : 1.5288$
1.77.	2-tienilo		O	
1.78.	2-pirimidinilo	cis-DMM	O	



No.	Q	A	X	Dados fisicos
1.79.		DMM	S	
1.80.	5-bromo-2-piridilo	DMP	O	
1.81.			O	
1.82.	3,5-dicloro- -2-piridilo	DMM	O	$n_D^{40} : 1.5458$
1.83.	2,5-dicloro- -3-piridilo		O	
1.84.	5-cloro-2-piridilo	DMM	S	
1.85.	5-cloro-2-tienilo		O	
1.86.	3-cloro-2-piridilo	DMP	O	

No.	Q	A	X	Dados físicos
1.87.		Pip.	O	
1.88.		DMP	O	
1.89.	6-metoxi-2-piridilo	Pip.	O	
1.90.		cis-DMP	O	
1.91.			O	
1.92.	3-nitro-2-piridilo	Pip.	O	
1.93.		DMM	S	
1.94.		Pip.	O	



No.	Q	A	X	Dados físicos
-----	---	---	---	---------------

1.95.		Pip.	O	
-------	--	------	---	--

1.96.	5-cloro-2-tienilo	DMM	O	
-------	-------------------	-----	---	--

1.97.	5-bromo-2-piridilo	trans-DMM	O	
-------	--------------------	-----------	---	--

1.98.	4-pirimidinilo	Pip.	O	
-------	----------------	------	---	--

1.99.	5-nitro-2-tiazolilo	DMM	O	
-------	---------------------	-----	---	--

1.100.	4-piridilo	Pip.	O	
--------	------------	------	---	--

1.101.			O	
--------	--	--	---	--

1.102.	5-cloro-2-piridilo	Morph	O	
--------	--------------------	-------	---	--

1.103.	2-pirazinilo	DMP	O	
--------	--------------	-----	---	--

1.104.	3,5-dicloro-2-piridilo	trans-DMM	O	
--------	------------------------	-----------	---	--

1.105.	3,5-dicloro-2-piridilo	cis-DMM	O	$n_D^{39} : 1.5454$ [nitrate: Smp. 146°C]
--------	------------------------	---------	---	--

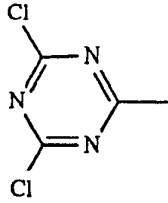
1.106.	5-cloro-2-tienilo	DMP	O	
--------	-------------------	-----	---	--

1.107.	3-tienilo	DMM	O	
--------	-----------	-----	---	--

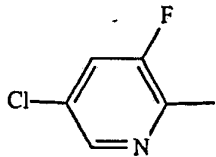
No.	Q	A	X	Dados físicos
-----	---	---	---	---------------

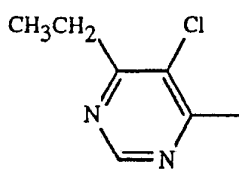
1.108.	3-cloro-2-piridilo	Pip.	O	
--------	--------------------	------	---	--

1.109.	5-nitro-2-piridilo	DMM	O	
--------	--------------------	-----	---	--

1.110.		Pip.	O	
--------	---	------	---	--

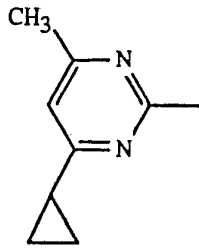
1.111.	3-piridilo	DMM	O	
--------	------------	-----	---	--

1.112.		DMM	S	
--------	---	-----	---	--

1.113.		cis-DMM	O	
--------	---	---------	---	--

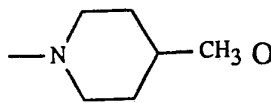
1.114.	5-cloro-2-piridilo	DMM	O	
--------	--------------------	-----	---	--

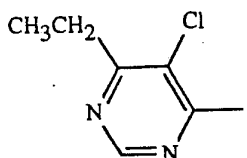
1.115.	4-metil-2-piridilo	Pip.	O	
--------	--------------------	------	---	--

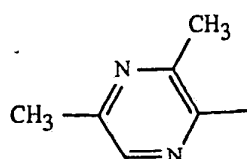
1.116.		tiomorfolino	O	
--------	---	--------------	---	--

No. Q A X Dados físicos

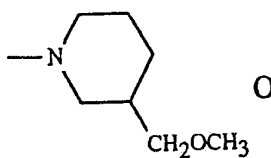
1.117 5-cloro-2-tienilo Morph O

1.118. 5-bromo-2-piridilo  O

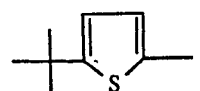
1.119.  cis-DMP O

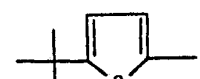
1.120.  DMM O

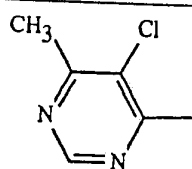
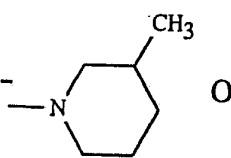
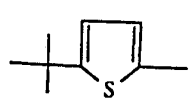
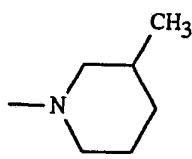
1.121. 4-piridilo DMM O

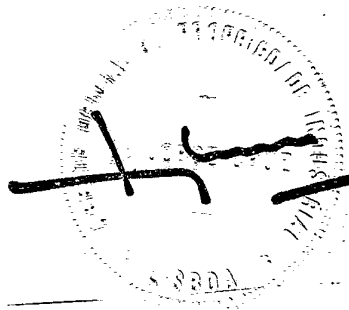
1.122. 3,5-dicloro-2-
-piridilo  O

1.123. 4-metil-2-piridilo DMM O

1.124.  cis-DMM O

1.125.  trans-DMM O

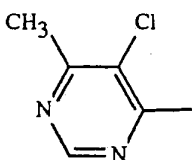
No.	Q	A	X	Dados físicos
1.126.		Pip.	O	
1.127.	5-cloro-2-tienilo	cis-DMP	O	
1.128.	5-pirimidinilo	DMM	O	
1.129.	3,5-dicloro-2- -piridilo 	O		
1.130	5-pirimidinilo	Pip.	O	
1.131.	4-pirimidinilo	DMP	O	
1.132.			O	
1.133.	3-cloro-2-piridilo	DMM	S	
1.134.	3-nitro-2-piridilo	DMM	O	
1.135.	3,5-dicloro- -2-piridilo	cis-DMP	O	
1.136.	5-cloro-2-tienilo	DMM	S	

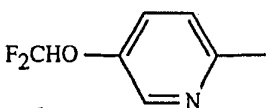


No.	Q	A	X	Dados fisicos
-----	---	---	---	------------------

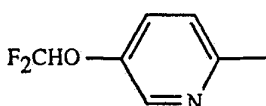
1.137.	5-cloro-2-piridilo	cis-DMM	O	n_D^{47} :1.5375
--------	--------------------	---------	---	--------------------

1.138.	5-cloro-2-piridilo	trans-DMM	O	
--------	--------------------	-----------	---	--

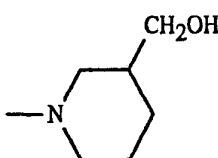
1.139.		DMM	O	
--------	---	-----	---	--

1.140.		Pip.	O	
--------	---	------	---	--

1.141.	6-metoxi-2-piridilo	DMM	O	
--------	---------------------	-----	---	--

1.142.		DMM	O	
--------	---	-----	---	--

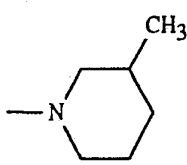
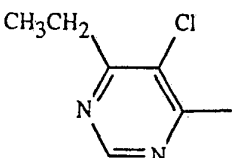
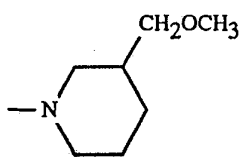
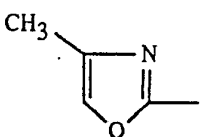
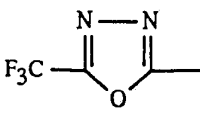
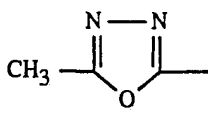
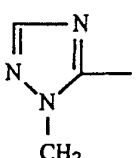
1.143.	3-piridilo	Pip.	O	
--------	------------	------	---	--

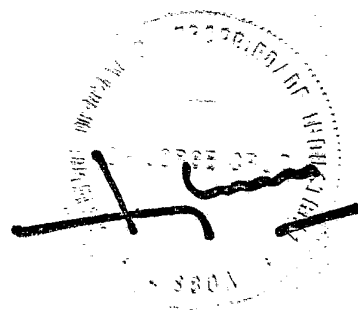
1.144.	5-cloro-2-piridilo		O	
--------	--------------------	--	---	--

1.145.	5-cloro-2-tienilo	trans-DMM	O	
--------	-------------------	-----------	---	--

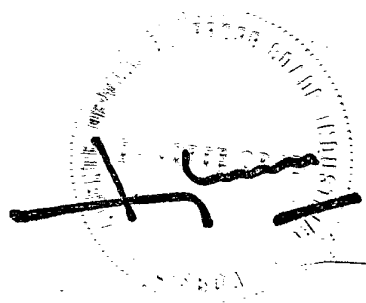
1.146.	5-cloro-2-tienilo	cis-DMM	O	
--------	-------------------	---------	---	--

No.	Q	A	X	Dados fisicos
-----	---	---	---	------------------

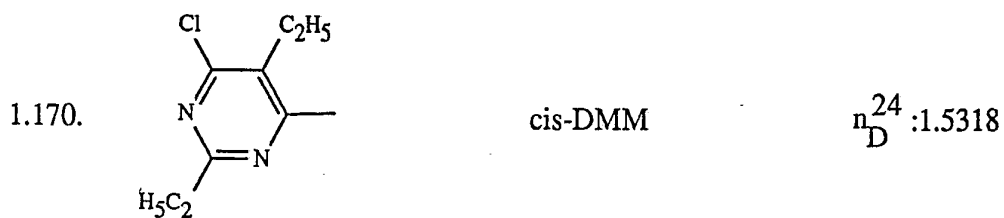
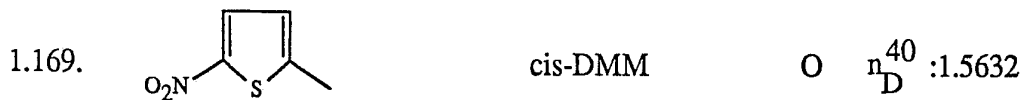
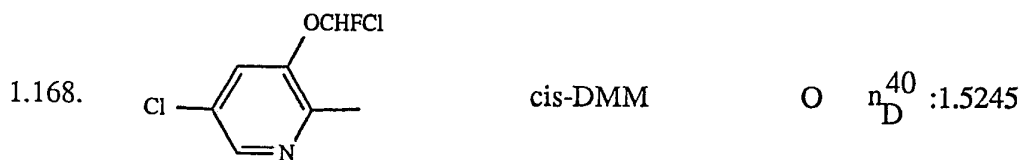
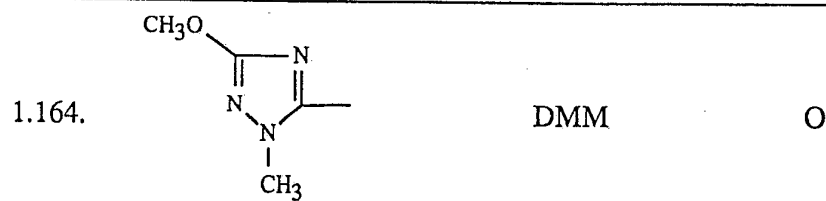
1.147.	5-bromo-2-piridilo		O	
1.148.	4-piridilo	DMP	O	
1.149.		trans-DMM	O	
1.150.	5-cloro-2-piridilo		O	
1.151.	3-cloro-2-piridilo	cis-DMM	O	
1.152.		DMM	O	
1.153.		DMM	O	
1.154.		Pip.	O	
1.155.		DMM	O	



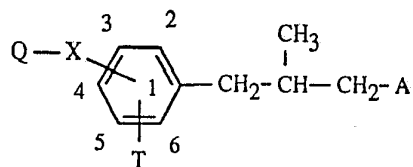
No.	Q	A	X	Dados fisicos
1.156.		DMM	O	
1.157.		DMM	O	
1.158.		DMM	O	
1.159.		DMM	O	
1.160.		Pip.	O	
1.161.		DMM	O	
1.162.		DMM	O	
1.163.		DMM	O	



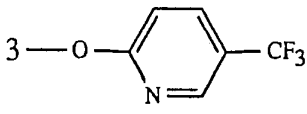
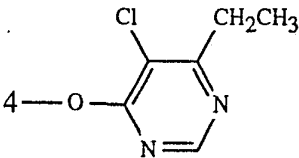
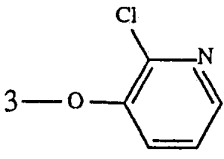
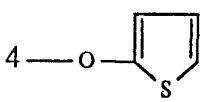
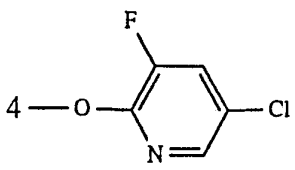
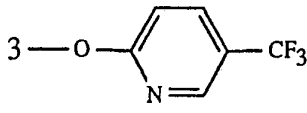
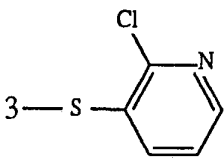
No.	Q	A	X	Dados fisicos
-----	---	---	---	------------------

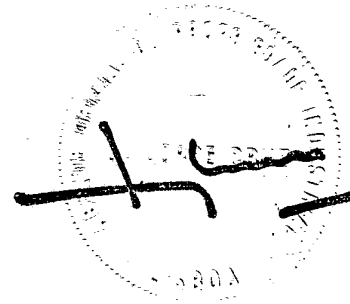


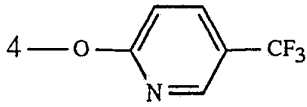
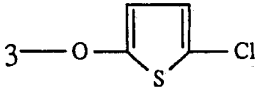
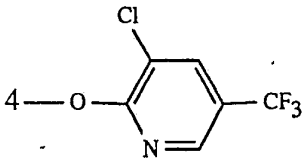
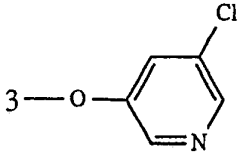
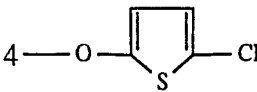
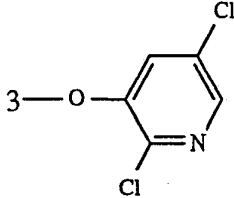
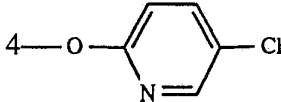
Quadro 2



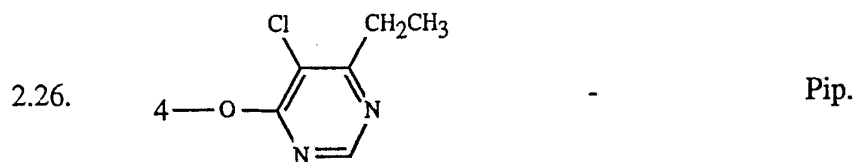
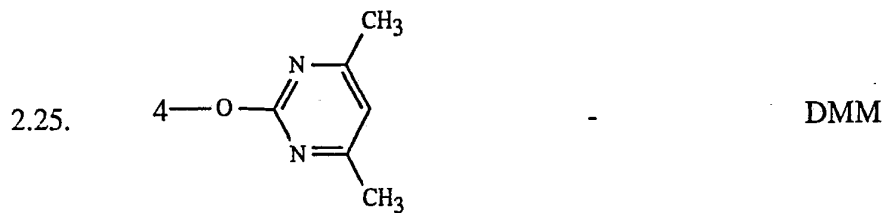
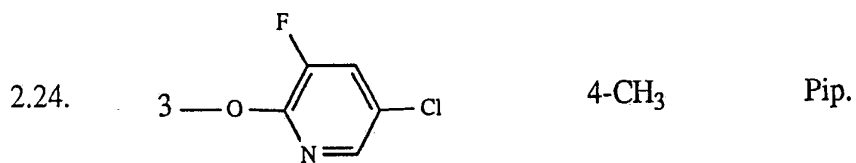
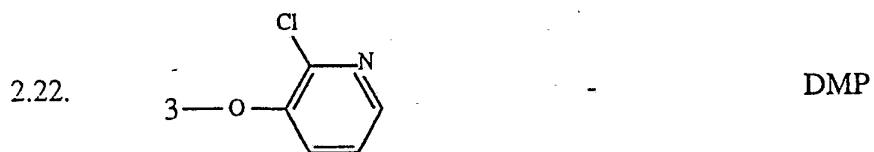
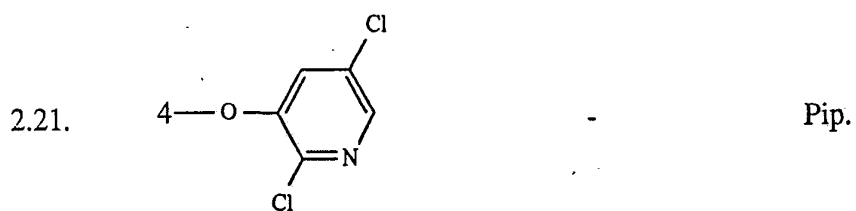
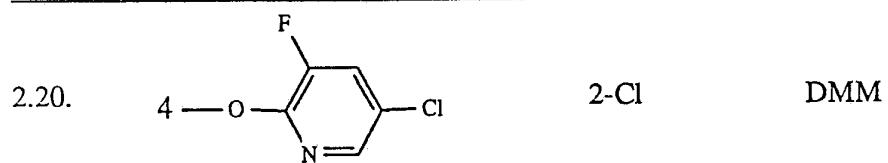
No.	-X-Q	T	A	Dados físicos
2.1		-	DMM	
2.2.		-	Morph	
2.3.		4-F	DMM	
2.4.		-	Pip.	
2.5.		-	DMP	

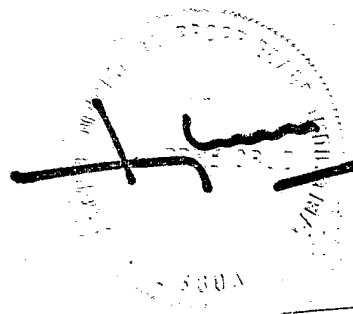
No.	-X-Q	T	A	Dados fisicos
2.6.		4-Cl	Pip.	
2.7.		-	DMM	
2.8.		-	Pip.	
2.9.		-	DMM	
2.10.		2-Cl	Pip.	
2.11.		4-Cl	DMM	
2.12.		-	DMM	



No.	-X-Q	T	A	Dados fisicos
2.13.		-	Pip.	
2.14.		4-Cl	DMM	
2.15.		-	DMM	
2.16		-	Pip.	
2.17.		-	DMM	
2.18.		4-F	Pip.	
2.19.		-	DMM	

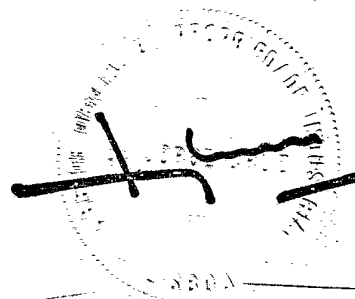
No.	-X-Q	T	A	Dados físicos
-----	------	---	---	---------------



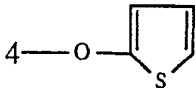
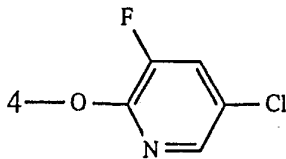
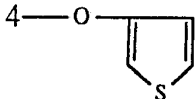
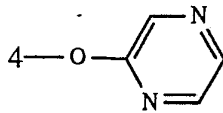
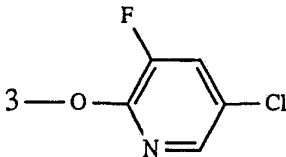
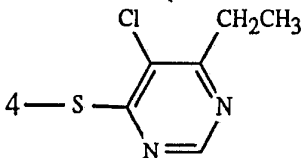
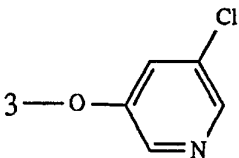


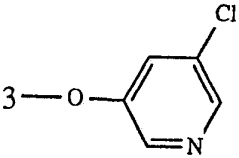
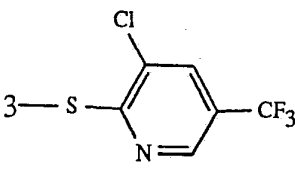
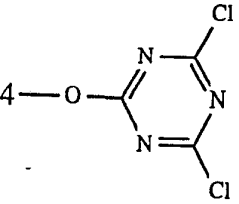
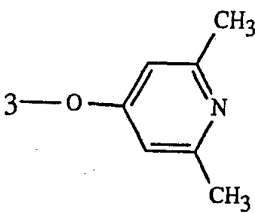
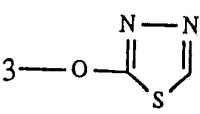
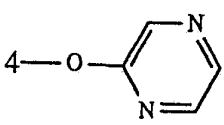
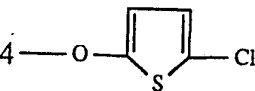
No.	-X-Q	T	A	Dados físicos
-----	------	---	---	---------------

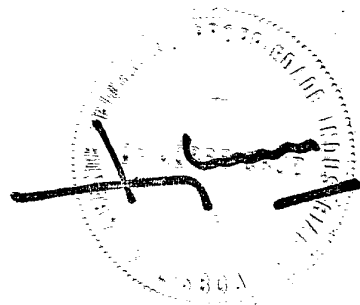
2.27.		-	DMM	
2.28.		-	Pip.	
2.29.		4-Cl	Pip.	
2.30.		-	trans-DMM	
2.31		-	cis-DMM	
2.32.		4-F	DMM	
2.33.		-	Pip.	



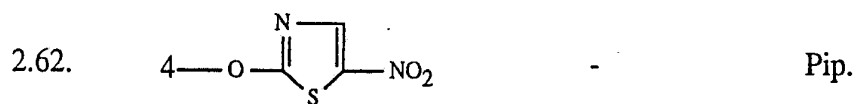
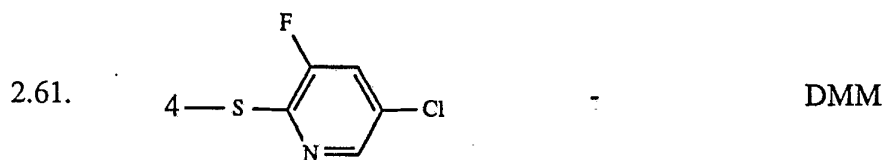
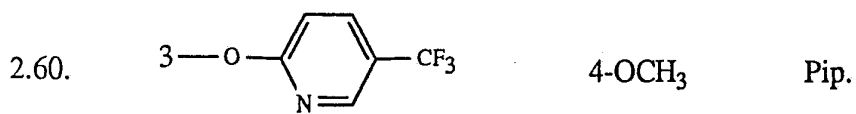
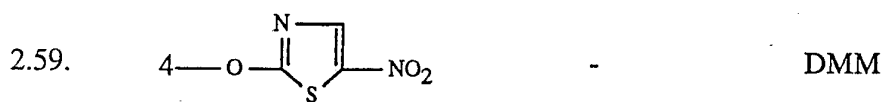
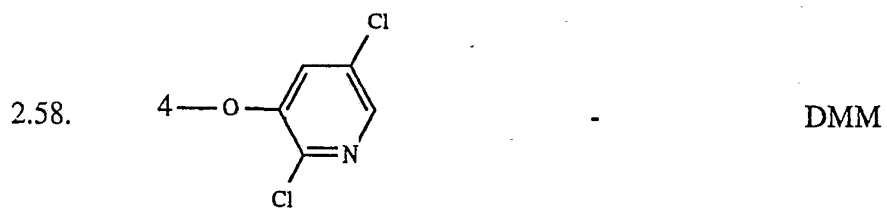
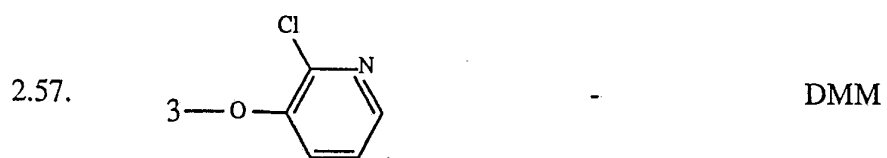
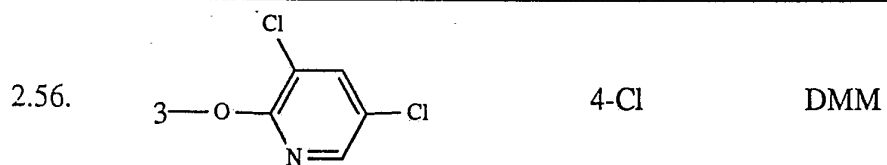
No.	-X-Q	T	A	Dados físicos
2.34.		-	DMM	
2.35.		4-Cl	Pip.	
2.36.		-	Pip.	
2.37.		-	DMM	
2.38.		4-F	Pip.	
2.39.		-	DMM	
2.40.		-	Pip.	
2.41.		4-OCH ₃	DMM	

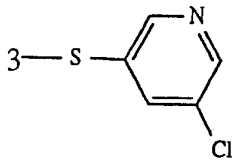
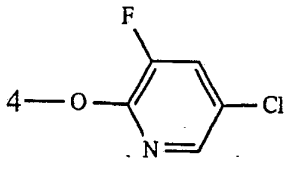
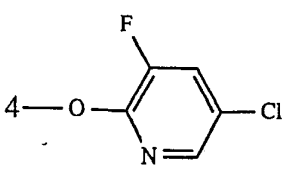
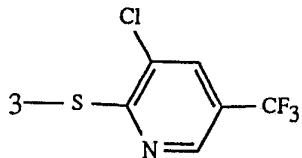
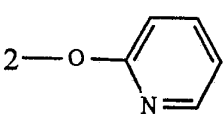
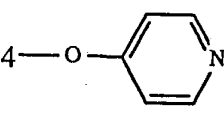
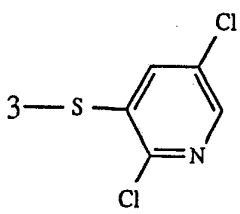
No.	-X-Q	T	A	Dados físicos
2.42.		-	Pip.	
2.43.		-	DMM	
2.44.		-	DMM	
2.45.		-	Pip.	
2.46.		4-CH ₃	DMM	
2.47.		-	DMM	
2.48.		-	cis-DMM	

No.	-X-Q	T	A	Dados fisicos
2.49.		-	trans-DMM	
2.50.		4-Cl	Pip.	
2.51.		-	DMM	
2.52.		-	Pip.	
2.53.		-	DMM	
2.54.		-	DMM	
2.55.		-	Pip.	



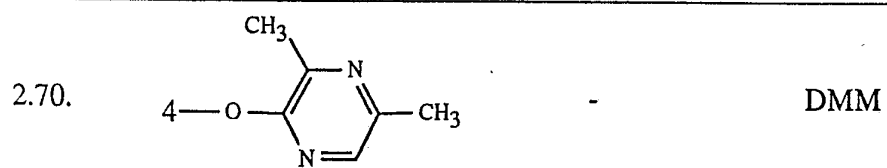
No.	-X-Q	T	A	Dados fisicos
-----	------	---	---	------------------



No.	-X-Q	T	A	Dados físicos
2.63.		-	DMM	
2.64.		-	trans-DMM	
2.65.		-	cis-DMM	
2.66.		4-Cl	DMM	
2.67.		-	DMM	
2.68.		-	DMM	
2.69.		-	DMM	



No.	-X-Q	T	A	Dados fisicos
-----	------	---	---	------------------



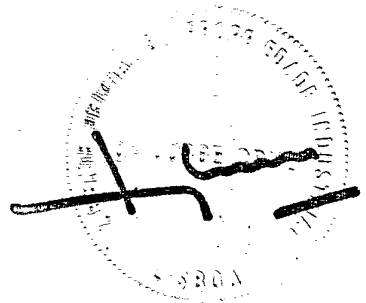
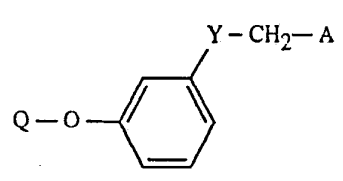


Tabela 3



No.	Q	Y	A	Dados físicos
3.1.		-CH ₂	DMM	
3.2.	3-piridazinilo		Pip.	
3.3.			DMM	
3.4.	2,5-dicloro-3-piridilo		Pip.	
3.5.		-CH=CH-	DMM	
3.6.			Pip.	
3.7.	2-pirimidinilo	-CH ₂ CH ₂ -	DMM	

No.	Q	Y	A	Dados físicos
-----	---	---	---	---------------

3.8.	3,5-dicloro-2-piridilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	Morph	
------	------------------------	---	-------	--

3.9.	3,5-dicloro-2-piridilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	DMM	
------	------------------------	---	-----	--

3.10.		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	Pip.	
-------	--	---	------	--

3.11.	5-cloro-2-tiazolilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	DMM	
-------	---------------------	---	-----	--

3.12.	2,5-dicloro-3-piridilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	DMM	
-------	------------------------	---	-----	--

3.13.	2-pirazinilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	DMM	
-------	--------------	---	-----	--

3.14.		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	DMM	
-------	--	---	-----	--

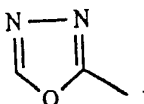
3.15.	5-cloro-2-piridilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	Pip.	
-------	--------------------	---	------	--

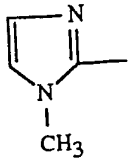
3.16.		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$	DMM	
-------	--	---	-----	--

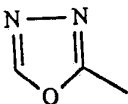
No.	Q	Y	A	Dados físicos
-----	---	---	---	---------------

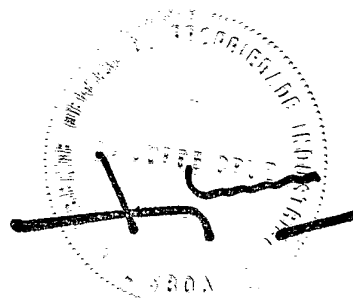
3.17.	5-cloro-2-piridilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH=C-} \end{array}$	DMM	
-------	--------------------	--	-----	--

3.18.	2-oxazolilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH}_2\text{-CH-} \end{array}$	DMM	
-------	-------------	--	-----	--

3.19.		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH}_2\text{-CH-} \end{array}$	DMM	
-------	---	--	-----	--

3.20.		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH}_2\text{-CH-} \end{array}$	Pip.	
-------	---	--	------	--

3.21.		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH}_2\text{-CH-} \end{array}$	Pip.	
-------	---	--	------	--



Exemplos de Formulação para ingredientes activos com a fórmula I
(neles, as percentagens são em peso)

F1. Soluções

	a)	b)	c)	d)
um composto dos Quadros	80%	10%	5%	95%
éter monometílico				
etilene glicol	20%	-	-	-
polietilene glicol(p.m. 400)	-	70%	-	-
N-metil-2-pirrolidona	-	20%	-	-
óleo de côco epoxidizado	-	-	1%	5%
ligroína(p.e. 160-190°C)	-	-	94%	-

Estas soluções são apropriadas para utilização sob a forma de micro-gotas.

F2. Granulados

	a)	b)
um composto dos Quadros	5%	10%
caolino	94%	-
ácido silícico altamente disperso	1%	-
atapulgite	-	90%

O ingrediente activo é dissolvido em cloreto de metileno, a solução é pulverizada para o veículo, sendo então o solvente eliminado por evaporação in vacuo.



F3. Poeiras

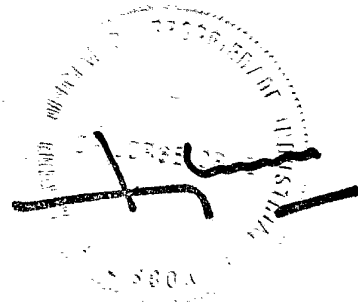
	a)	b)
um composto dos Quadros	2%	5%
ácido silícico altamente disperso	1%	5%
talco	97%	-
caolino	-	90%

Poeiras prontas para utilizar são obtidas por mistura íntima dos veículos com o ingrediente activo.

F4. Pós humidificáveis

	a)	b)	c)
um composto dos Quadros	25%	50%	75%
lignossulfonato de sódio	5%	5%	-
laurilsulfato de sódio	3%	-	5%
diisobutilnaftalenes-sulfonato de sódio	-	6%	10%
éter octilfenol polietilene glicólico(7-8 moles de óxido de etileno)	-	2%	-
ácido silícico altamente disperso	5%	10%	10%
caolino	62%	27%	-

O ingrediente activo é completamente misturado com os adjuvantes e a mistura é completamente moída num moinho apropriado, proporcionando pós humidificáveis que podem ser diluídos para dar origem a suspensões com a concentração desejada.



F5. Concentrado emulsificável

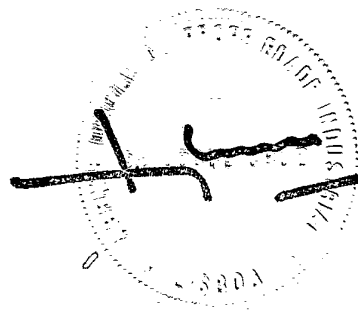
um composto dos Quadros	10%
éter octilfenol-polietileno- -glicólico (4-5 moles de óxido de etileno)	3%
dodecilbenzenossulfonato de cálcio	3%
éter poliglicólico de óleo de ricino (35 moles de óxido de etileno)	4%
ciclo-hexanona	30%
mistura de xilenos	50%

Emulsões com qualquer concentração requerida podem ser obtidas a partir deste concentrado por diluição com Água.

F6. Granulado revestido

um composto dos Quadros	3%
polietilene glicol (p.p. 200)	3%
caolino	94%

O ingrediente activo finamente moído é aplicado uniformemente, num misturador, ao caolino humidificado com polietilene glicol. Os granulados revestidos não poeirentos são obtidos deste modo.



Exemplos Biológicos:

Exemplo B1: Accção contra Puccinia graminis no trigo

a) Accção protectora residual

As plantas do trigo são pulverizadas 6 dias depois de serem sementeas com uma mistura para pulverização (0,02% de ingrediente activo) preparada a partir de uma formulação de pó humidificável do composto do teste. Após 24 horas as plantas tratadas são infectadas com uma suspensão uredóspora dos fungos. As plantas infectadas são incubadas durante 48 horas sob humidade relativa de 95-100% e a cerca de 20°C permanecendo então numa estufa a cerca de 22°C. A avaliação do desenvolvimento da pústula de ferrugem é feita 12 dias após a infecção.

b) Accção sistémica

As plantas de trigo são regadas 5 dias após terem sido sementeas com uma mistura para pulverização (0,006% de ingrediente activo, tendo como base o volume do solo) preparada a partir de uma formulação de pó humidificável do composto do teste. Após 48 horas as plantas tratadas são infectadas com uma suspensão uredóspora dos fungos. As plantas infectadas são então incubadas durante 48 horas sob humidade relativa de 95-100% e a cerca de 20°C permanecendo então numa estufa a 22°C. A avaliação do desenvolvimento da pústula de ferrugem é feita 12 dias após a infecção.

As plantas de controlo, não tratadas e infectadas apresentaram um ataque de 100% pela Puccinia. Os compostos dos Quadros apresentaram boa actividade (5-20% do ataque) contra os fungos Pccinia. Os compostos nos. 1.1, 1.1a, 1.2b, 1.10, 1.13,



1.14, 1.28, 1.29, 1.31, 1.36, 1.39, 1.42, 1.51, 1.61, 1.75, 1.87, 1.91, 1.105, 1.168, 1.170 inter alia inibiram o ataque em 0-5%.

Exemplo B2: Accção contra Cercospora arachidicola em plantas de amendoim

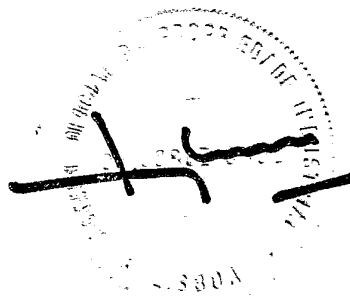
a) Accção protectora residual

Plantas do amendoim com 10-15 cm de altura são pulverizadas com uma mistura para pulverização (0,02% de ingrediente activo) preparada a partir de uma formulação de pó humidificável do composto do teste, e infectadas 48 horas mais tarde com uma suspensão conidia dos fungos. As plantas infectadas são incubadas durante 72 horas a cerca de 21°C e sob humidade elevada permanecendo então numa estufa até aparecerem manchas típicas nas folhas. A avaliação da accção fungicida é feita 12 dias após a infecção e baseia-se no número e tamanho das manchas.

b) Accção sistémica

Plantas do amendoim com 10-15 cm de altura são regadas com uma mistura para pulverização (0,06% de ingrediente activo, tendo como base o volume do solo) preparada a partir de uma formulação de pó humidificável do composto do teste. As plantas tratadas são infectadas 48 horas mais tarde com uma suspensão conidia dos fungos sendo então incubadas durante 72 horas a cerca de 21°C e humidade elevada. As plantas são então mantidas numa estufa e a avaliação do ataque pelos fungos é feita 11 dias mais tarde.

Em comparação com plantas de controlo não tratadas e infectadas (número e tamanho das manchas = 100%), o ataque pela Cercospora sobre as plantas do amendoim tratadas com compostos



dos Quadros foi substancialmente reduzido. Assim os compostos nos. 1.1, 1.6, 1.10, 1.12, 1.13, 1.14, 1.22, 1.24, 1.28, 1.29, 1.31, 1.32, 1.33, 1.36, 1.39, 1.40, 1.42, 1.43, 1.51, 1.57, 1.58, 1.61, 1.75, 1.82, 1.87, 1.91, 1.105, 1.113, 1.124, 1.126, 1.140, 1.143, 1.151, 1.168, 1.169, 1.170, 2.1, 2.2, 2.17, 2.62, 2.70, 2.71 e 3.2 inibiram quase completamente a ocorrencia de manchas (0-10%) nos testes anteriores.

Exemplo B3: Accção contra Erysiphae graminis sobre a cevada

a) Accção protectora residual

Plantas da cevada com cerca de 8 cm de altura são pulverizadas com uma mistura para pulverização (0,02% de ingrediente activo) preparada a partir de uma formulação de pó humidificável do composto do teste. As plantas tratadas são polvilhadas com conidia dos fungos após 3-4 horas. As plantas da cevada infectadas são mantidas numa estufa a cerca de 22°C. O ataque pelos fungos é avaliado após 10 dias.

b) Accção sistémica

Uma mistura para pulverizar (0,006% de ingrediente activo, tendo como base o volume do solo) preparada a partir de uma formulação de pó humidificável do composto do teste é usada para regar as plantas da cevada com cerca de 8 cm de altura. Tomam-se precauções para que a mistura para pulverizar não entre em contacto com as partes das plantas acima do solo. As plantas tratadas são pulverizadas 48 horas mais tarde com conidia dos fungos. As plantas da cevada infectadas são então mantidas numa estufa a cerca de 22°C e a avaliação do ataque pelos fungos é feita após 10 dias.



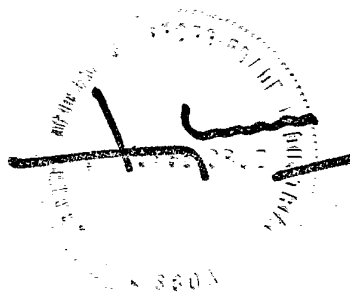
Os compostos com a fórmula I apresentam uma boa actividade contra os fungos Erysiphae. As plantas de controlo não tratadas e infectadas apresentam um ataque de 100% por Erysiphae. Os compostos nos. 1.1, 1.2a, 1.2b, 1.6, 1.14, 1.20, 1.24, 1.27, 1.28, 1.29, 1.36, 1.40, 1.43, 1.44, 1.61, 1.168, 1.169, 1.170, 2.5, 2.13, 2.14, 2.15, 2.20, 2.24, 2.41, 2.42, 3.1, 3.2 e 3.19, entre outros compostos dos Quadros, inibem o ataque pelos fungos sobre a cevada em 0 a 5%.

Exemplo B4: Accção protectora residual contra Venturia inaequalis sobre rebentos de macieira

Estacas de macieiras com 10-20 cm de comprimento com rebentos recentes são pulverizadas com uma mistura para pulverizar (0,06% a.i.) preparada a partir de uma formulação de pó humidificável do composto do teste. As plantas tratadas são infectadas 24 horas mais tarde com uma suspensão de conidia dos fungos. As plantas são então incubadas durante 5 dias sob uma humidade relativa de 90-100% e permanecem numa estufa durante mais dez dias a 20-24°C. A infestação pela sarna é avaliada 15 dias após a infecção. Os compostos dos Quadros inibiram acentuadamente o ataque pela doença. Assim compostos nos. 1.1, 1.2a, 1.2b, 1.24, 1.28, 1.40, 1.43, 1.168, 1.170, 2.15, 2.20, 2.24 e 3.2 inibiram quase completamente o ataque pelo fungo (0-5%). Os rebentos infectados não tratados apresentaram um ataque de 100% pela Venturia.

Exemplo B5: Accção contra Botrytis cinerea sobre feijoeiros
Accção protectora residual

Feijoeiros com cerca de 10 cm de altura são pulverizados com uma mistura para pulverizar (0,02% de ingrediente activo)



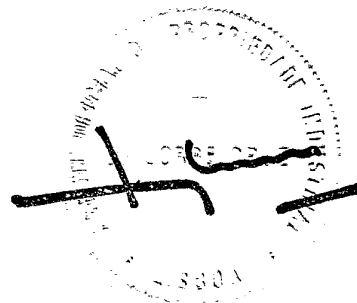
preparada a partir de uma formulação de pó humidificável do composto do teste. Após 48 horas as plantas tratadas são infectadas com uma suspensão de conidia dos fungos. As plantas infectadas são incubadas durante 3 dias sob uma atmosfera de humidade relativa de 95-100% e a 21°C sendo então avaliadas quanto ao ataque pelo fungo.

O ataque pelo Botrytis nos feijoeiros não tratados e infectados foi de 100%. O ataque após tratamento com um dos compostos com a fórmula I foi <20%; por tratamento com compostos nos. 1.1, 1.2a, 1.2b, 1.10, 1.14, 1.19, 1.22, 1.24, 1.26, 1.28, 1.32, 1.39, 1.51, 1.66, 1.78, 1.82, 1.93, 1.99, 1.120, 1.124, 1.152, 1.157, 1.158, 1.163, 1.165, 1.168, 1.169, 1.170, 2.1, 1.9, 2.14, 2.25, 2.53, 2.59, 3.3, 3.14 inter alia, não ocorreu qualquer ataque (0-5%).

Exemplo B6: Accção contra Rhizoctonia solani (fungo do solo nas plantas do arrôz)

a) Aplicação protectora ao solo local

Plantas do arroz com 12 dias são regadas com uma mistura para pulverizar (0,006% de ingrediente activo) preparada a partir de uma formulação do composto do teste, sem regar as partes das plantas acima do solo. A fim de infectar as plantas tratadas, é aplicada à superfície do solo uma suspensão de micélio e de esclerótica de R. solani. Após 6 dias de incubação numa câmara climatizada a 27°C (dia) e 23°C (noite) e uma humidade relativa de 100% (câmara de humidade), é avaliado o ataque pelo fungo sobre a bainha da folhagem, sobre as folhas e sobre o caule.



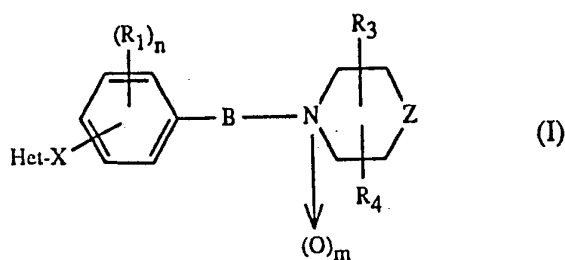
b) Aplicação protectora à folhagem local

Plantas de arroz com 12 dias são pulverizadas com uma mistura para pulverizar preparada a partir de uma formulação do composto do teste. Um dia mais tarde, as plantas tratadas são infectadas com uma suspensão de micélio e de esclerótica de *R. solani*. Após 6 dias de incubação numa câmara climatizada a 27°C (dia) e a 23°C (noite) e uma humidade relativa de 100% (câmara de humidade), é avaliado o ataque pelo fungo sobre a bainha da folhagem, sobre as folhas e sobre o caule.

Compostos dos Quadros apresentaram boa actividade ao inibirem o ataque por *Rhizoctonia*. Assim, por exemplo, compostos nos. 1.1, 1.2a, 1.2b, 1.14, 1.16, 1.17, 1.22, 1.28, 1.39, 1.82, 1.105, 1.168, 2.1, 2.3, 2.4, 2.14, 2.17, 3.1 e 3.3 inibiram o ataque pelo fungo a 0 a 5%. Por outro lado, as plantas de controlo não tratadas e infectadas apresentaram 100% de ataque.

REIVINDICAÇÕES:

12. - Processo para a preparação de compostos com a fórmula I



em que:

X é oxigénio ou enxofre,

Het é um heterociclo com 5 ou 6 membros que tem de um a três heteroátomos idênticos ou diferentes seleccionados de entre oxigénio, e enxofre e que é não substituído ou mono-, di- ou tri-substituído por substituintes idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio, ciano, nitro, C₁-C₄ alquilo, C₃-C₆ cicloalquilo, C₁-C₄ alcoxi, C₁-C₃ haloalcoxi e trifluorometilo,

B é -CH₂-CH(R₂)-CH₂- ou -CH=C(R₂)-CH₂ ou -CH₂-C(R₂)=CH-,

R₁ é halogénio, C₁-C₄ alquilo ou C₁-C₄ alcoxi,

n varia entre 0 e 2,

m é 0 ou 1,

R₂ é hidrogénio ou C₁-C₄ alquilo,

R₃ é hidrogénio ou C₁-C₃ alquilo,

R₄ é hidrogénio, hidroxí, C₁-C₃ alcoxi ou C₁-C₄ alquilo não substituído ou C₁-C₄ alquilo substituído por hidroxí ou por C₁-C₃ alcoxi,

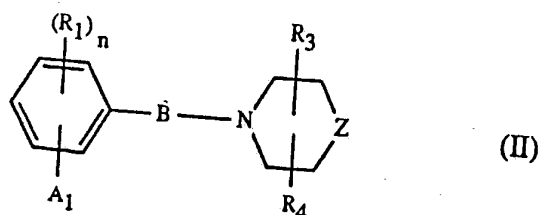
e

Z é oxigénio, enxofre ou -CH₂;

incluindo os sais de adição de ácido desses compostos;

caracterizado por compreender:

a) a reacção de uma amina com a fórmula II

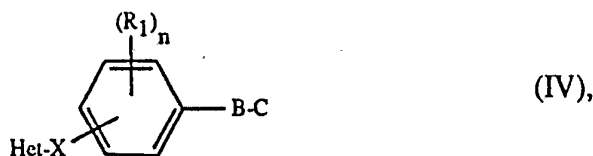


a de 0° a 220°C com um heterociclo com a fórmula III

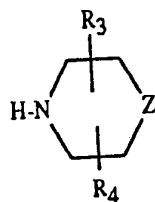


em que um dos radicais A₁ e A₂ é um grupo separável nucleóforo e o outro é o grupo -XMe, em que Me é hidrogénio ou um catião metálico, enquanto que os substituintes R₁, R₃, R₄, B, X, e Z e também n são tal como foram definidos para a fórmula I; ou

b) a condensação de um éter difenílico heterocíclico com a fórmula IV



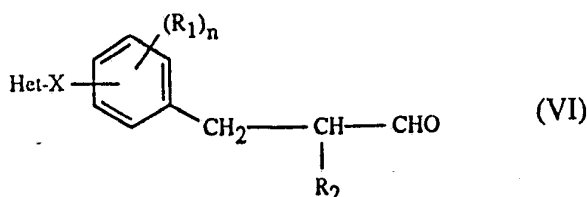
em que C é um grupo separável nucleóforo, a de 0° a 120°C com uma amina com a fórmula V



(V)

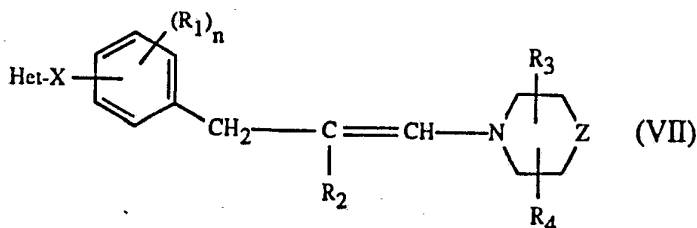
em que os substituintes R_1 , R_3 , R_4 , B, X, Het e Z e também n são tal como foram definidos na fórmula I; ou

c) se B é a cadeia $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}-$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_2)-\text{CH}_2-$, a reacção de um aldeído com a fórmula VI



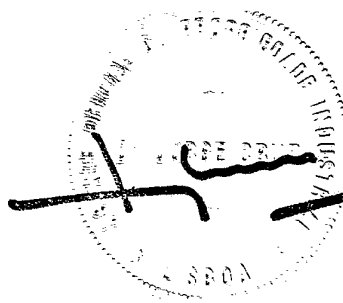
(VI)

a de -25°C a $+300^\circ\text{C}$ com uma amina com a fórmula V para dar origem a um composto com a fórmula VII



(VII)

no âmbito da fórmula I e, se desejado, a hidrogenação subsequente da dupla ligação, sendo os substituintes R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X, Het, n e Z tal como foram definidos na fórmula I; e se desejado, a



oxidação subsequente dos compostos resultantes com a fórmula I em que $m=0$ a fim de se obter os correspondentes N-óxidos ($m=1$) com a fórmula I.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o heterociclo Het com 5 ou 6 membros conter pelo menos um átomo N, R_1 ser halogénio, metilo ou metoxi, n ser 0 ou 1, m ser 0 e R_2 e R_3 serem cada um deles independentemente um do outro hidrogénio ou metilo.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por X ser oxigénio e R_4 ser hidrogénio, hidroxí, metilo, metoxi, hidroximetilo, hidroxietilo, metoximetilo ou metoxietilo.

4a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical piridilo não substituído ou substituído.

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por B ser a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical piridilo ser não substituído ou substituído por não mais do que dois substituintes idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio, NO_2 , $-\text{OCHF}_2$ e CF_3 .

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por Z ser oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogénio ou serem ambos metilo.

7a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical pirimidinilo não substituído ou substituído.

8a. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por B ser a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical pirimidinilo ser não substituído ou mono- a tri-substituído por substituintes idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio, C_1-C_4 alquilo e ciclopropilo.

9a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por Z ser oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogénio ou serem ambos metilo.

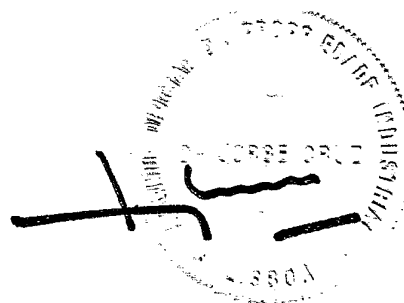
10a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical pirazinilo não substituído ou substituído.

11a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por B ser a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical pirazinilo ser não substituído ou substituído um máximo de duas vezes por C_1-C_4 alquilo e/ou halogénio.

12a. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por Z ser oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogénio ou serem ambos metilo.

13a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical 1,3,5-triazinilo não substituído ou substituído.

14a. - Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por B ser a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical 1,3,5-triazinilo ser não substituído, substituído por alquilo e/ou substituído por halo.



15a. - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por Z ser oxigênio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogênio ou serem ambos metilo.

16a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical tiazolilo não substituído ou substituído.

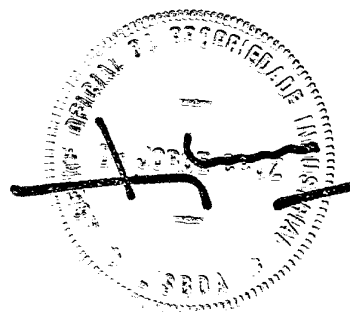
17a. - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por B ser a cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ e o radical tiazolilo ser não substituído ou mono-substituído por NO_2 ou por halogênio.

18a. - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por Z ser oxigênio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogênio ou serem ambos metilo.

19a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical oxazolilo, Z ser oxigênio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogênio ou serem ambos metilo.

20a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical 1,2,4-triazolilo não substituído ou substituído por C_1-C_4 alquilo, Z ser oxigênio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogênio ou serem ambos metilo.

21a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical 1,2,4-imidazolilo não substituído ou substituído por C_1-C_4 alquilo, Z ser oxigênio ou



$-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogénio ou serem ambos metilo.

22a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical oxadiazole, Z ser oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogénio ou serem ambos metilo.

23a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Het ser um radical tiadiazole, Z ser oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogénio ou serem ambos metilo.

24a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por Het ser um radical tienilo não substituído ou um radical tienilo substituído por não mais de dois substituintes idênticos ou diferentes seleccionados de entre halogénio e C_1 - C_4 alquilo.

25a. - Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado por X ser oxigénio, n ser 0 ou 1, m ser 0, R_1 ser halogénio, metilo ou metoxi, R_2 ser hidrogénio ou metilo e R_3 ser hidrogénio ou metilo, e R_4 ser hidrogénio, metilo, hidroxí, metoxi, hidroximetilo ou metoximetilo.

26a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por Z ser oxigénio ou $-\text{CH}_2-$ e R_3 e R_4 ocuparem as duas posições adjacentes a Z e serem ambos hidrogénio ou serem ambos metilo.

27a. - Processo para a preparação de composições microbicidas, caracterizado por se incluirna referida composição pelo menos um ingrediente activo de um composto com a fórmula I



de acordo com a reivindicação 1, juntamente com um veículo apropriado.

28a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por se incluir na referida composição como ingrediente activo um composto de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 26.

29a. - Método para o controlo ou prevenção de um ataque a plantas por microorganismos fitopatogénicos, caracterizado por compreender a aplicação de um composto com a fórmula I de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26 à planta, a partes da planta ou ao seu local, sendo a taxa de aplicação de 50 g a 5 kg de ingrediente activo por hectare.

30a. - Método de acordo com a reivindicação 31, caracterizado por as partes das plantas serem as sementes.

Lisboa, 28 de Junho de 1990

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.
1200 LISBOA