

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

(11) **PI 0209050-3 B1**

(22) Data de Depósito: 16/04/2002
(45) Data da Concessão: 27/11/2012
(RPI 2186)



(51) *Int.Cl.:*
C07D 513/04
A01N 43/90

(54) Título: **AZÓIS DE AÇÃO INSETICIDA, PROCESSO PARA PRODUÇÃO E USO DOS MESMOS, BEM COMO AGENTES PARA COMBATE DE PRAGAS ANIMAIS E PRODUÇÃO DOS REFERIDOS AGENTES.**

(30) Prioridade Unionista: 20/04/2001 DE 101 19 422.6

(73) Titular(es): Bayer CropScience AG

(72) Inventor(es): Andreas Turberg, Christoph Erdelen, Detlef Wollweber, Hans-Dieter Martin, Michael Beck, Olaf Hansen, Peter Jeschke, Piet Sauer, Wolfgang Kraemer

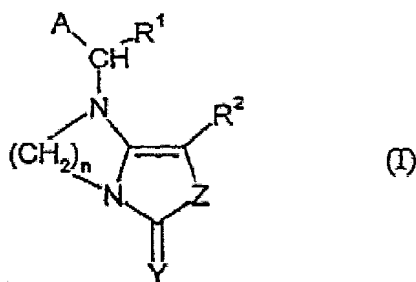
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**AZÓIS DE
AÇÃO INSETICIDA, PROCESSO PARA PRODUÇÃO E USO DOS MES-
MOS, BEM COMO AGENTES PARA COMBATE DE PRAGAS ANIMAIS E
PRODUÇÃO DOS REFERIDOS AGENTES**".

5 A presente invenção refere-se a novos compostos heterocíclicos, a processos para produção dos mesmos e ao uso dos mesmos como defensivos para plantas, particularmente, para combate de pragas animais.

Diversos imino-biciclenos substituídos, tal como, por exemplo, o cloridrato de 6-(2-metilaminoetilimino)-2,3,4,8-tetrahidro-6H-tiazolo[3,4-a]piri-
10 midina já se tornaram conhecidos como compostos farmacologicamente eficazes, com atividade redutora da pressão sanguínea alta. Mas sobre sua utilização como defensivo para plantas e, particularmente, para o combate de pragas animais, nada ficou conhecido (compare Patente US 3.578.666).

Outros imino-biciclenos substituídos, tal como, por exemplo, os
15 5-imino-2,3-dihidroimidazo[1,2-c]tiazóis são conhecidos (compare Patente US 3.555.039). Determinados imino-biciclenos com esse tipo de estrutura, tal como, por exemplo, o cloridrato de 7-fenil-5-imino-2,3-dihidro-1H,5H-imidazo[1,2-c]tiazol, apresentam atividade redutora de pressão sanguínea alta e estimulante do sistema nervoso central. Porém, sobre a utilização co-
20 mo defensivo para plantas, particularmente, para combate de pragas animais, nada tornou-se conhecido.

Foram agora encontrados novos compostos heterocíclicos da fórmula (I)



na qual

25 A representa arila ou hetarila ou heterociclila, opcionalmente, respectivamente, substituída,

R¹ representa hidrogênio ou C₁-C₃-alquila,

R² representa hidrogênio, C₁-C₃-alquila ou arila ou hetarila,

opcionalmente, respectivamente substituída,

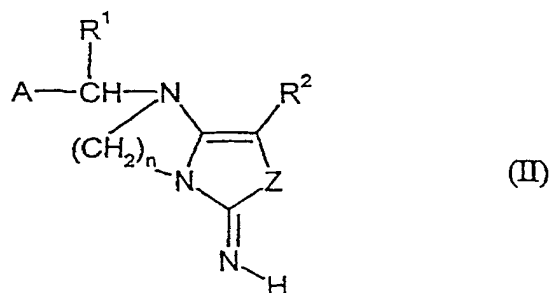
n representa 2, 3 ou 4,

Y representa N-CN ou N-NO₂,

Z representa S, SO, SO₂ ou NR³ e

5 R³ representa hidrogênio ou C₁-C₃-alquila.

Além disso, foi descoberto que compostos da fórmula (I) são obtidos quando se reagem compostos da fórmula (II)



com reagentes de cianização apropriados (para obtenção de compostos da fórmula (I), nos quais Y representa N-CN) ou com reagentes de nitração
10 apropriados (para obtenção de compostos da fórmula (I), nos quais Y representa N-NO₂).

Finalmente, foi descoberto que os novos compostos da fórmula (I) possuem propriedades biológicas fortemente acentuadas e são apropriados, sobretudo, para combate de pragas animais, particularmente, de insetos, aracnídeos e nematóides, que ocorrem na agricultura, na silvicultura, na
15 proteção de mercadorias armazenadas e de materiais, bem como no setor de higiene.

Os compostos de acordo com a invenção estão definidos, em geral, pela fórmula (I).

20 Substituintes ou âmbitos preferidos dos radicais apresentados nas fórmulas citadas acima e abaixo são explicados a seguir.

A representa, preferivelmente, fenila, opcionalmente substituída por halogênio, ciano, nitro, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-halogenoalquila, C₁-C₄-alcóxi ou C₁-C₄-halogenoalcóxi.

25 A representa ainda, preferivelmente, pirazolila, 1,2,4-triazolila, oxazolila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, 1,2,5-tiadiazolila, piridila, pirazinila

ou pirimidinila, que estão opcionalmente substituídas por flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, C₁-C₂-alquila (que está opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro), C₁-C₂-alcóxi (que está opcionalmente substituído por flúor e/ou cloro), C₁-C₂-alquiltio (que está opcionalmente substituído por flúor e/ou cloro) ou C₁-C₂-alquilsulfonila (que está opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro).

A representa, ainda, um radical C₅-C₆-cicloalquila saturado, opcionalmente substituído por halogênio ou C₁-C₃-alquila, no qual um grupo metileno está substituído por O ou S.

R¹ representa, preferivelmente, hidrogênio, metila, etila, n-propila ou i-propila.

R² representa, preferivelmente, hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, representa fenila, opcionalmente substituída por halogênio, ciano, nitro, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-halogenoalquila, C₁-C₄-alcóxi ou C₁-C₄-halogenoalcóxi ou representa pirazolila, 1,2,4-triazolila, oxazolila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, 1,2,5-tiadiazolila, piridila, pirazinila ou pirimidinila, que estão opcionalmente substituídas por flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, C₁-C₂-alquila (que está opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro), C₁-C₂-alcóxi (que está opcionalmente substituído por flúor e/ou cloro), C₁-C₂-alquiltio (que está opcionalmente substituído por flúor e/ou cloro) ou C₁-C₂-alquilsulfonila (que está opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro).

n representa, preferivelmente, 2, 3 ou 4 (particularmente 2 ou 3).

Y representa, preferivelmente, N-CN ou N-NO₂.

Z representa, preferivelmente, S ou NR³.

R³ representa, preferivelmente, hidrogênio, metila, etila, n-propila ou i-propila.

A representa, de modo particularmente preferido, tiazolila ou piridila, que estão opcionalmente, respectivamente, substituídas por halogênio (particularmente, cloro) ou C₁-C₃-alquila (particularmente, metila).

A representa, ainda, de modo particularmente preferido, um radical tetrahydrofurila, opcionalmente substituído por halogênio (particularmente, cloro) ou C₁-C₃-alquila (particularmente, metila).

R¹ representa, de modo particularmente preferido, hidrogênio ou

metila.

R^2 representa, de modo particularmente preferido, hidrogênio, metila, ou representa fenila, opcionalmente substituída por halogênio, ciano ou representa metila, etila, metóxi ou etóxi, respectivamente, opcionalmente substituído por flúor ou cloro, ou representa tiazolila, piridila ou pirazinila.

n representa, de modo particularmente preferido, 2 ou 3.

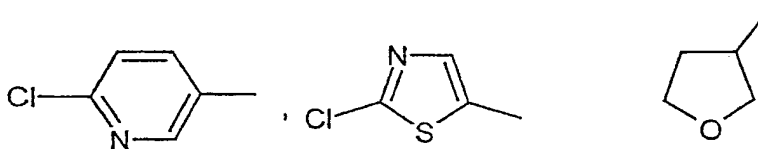
Y representa, de modo particularmente preferido, NCN ou NO_2 .

Z representa, de modo particularmente preferido, S ou NR^3 .

R^3 representa, de modo particularmente preferido, hidrogênio ou

metila.

A representa, de modo especialmente preferido, um dos radicais



R^1 representa, de modo especialmente preferido, hidrogênio ou metila, particularmente, hidrogênio.

R^2 representa, de modo especialmente preferido, hidrogênio ou

metila.

n representa, de modo especialmente preferido, 2 ou 3.

Y representa, de modo especialmente preferido, NCN.

Y representa, ainda, de modo especialmente preferido, NO_2 .

Z representa, de modo especialmente preferido, S ou NR^3 .

R^3 representa, de modo especialmente preferido, hidrogênio ou metila.

Em um grupo destacado de compostos da fórmula (I), n representa 2.

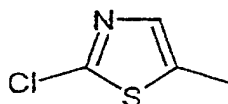
Em um outro grupo destacado de compostos da fórmula (I), n representa 3.

Em um outro grupo destacado de compostos da fórmula (I), Y representa N-CN.

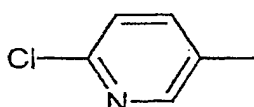
Em um outro grupo destacado de compostos da fórmula (I), Y

representa N-NO₂.

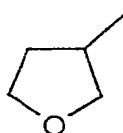
Em um outro grupo destacado de compostos da fórmula (I), A representa



5 Em um outro grupo destacado de compostos da fórmula (I), A representa



Em um outro grupo destacado de compostos da fórmula (I), A representa



10 As definições ou explicações de radicais gerais apresentadas acima ou apresentadas em âmbitos preferidos valem correspondentemente para os produtos finais e para os produtos básicos e intermediários. Essas definições de radicais podem ser combinadas de qualquer modo desejado entre si, portanto, também entre os respectivos âmbitos preferidos.

15 De acordo com a invenção, são preferidos os compostos da fórmula (I), nos quais existe uma combinação dos significados apresentados acima como preferidos.

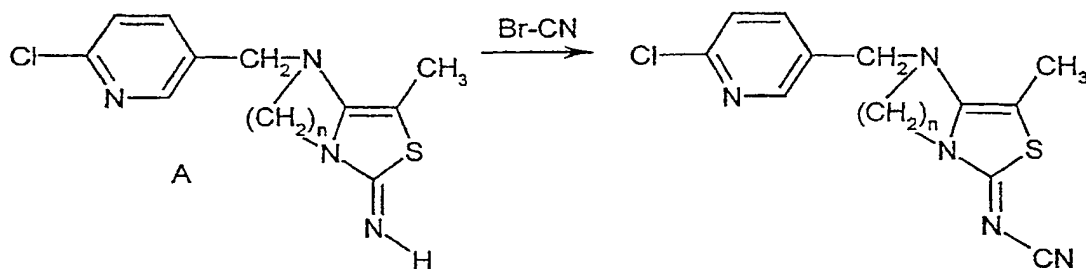
De acordo com a invenção, são particularmente preferidos os compostos da fórmula (I), nos quais existe uma combinação dos significados apresentados acima como particularmente preferidos.

20 De acordo com a invenção, são especialmente preferidos os compostos da fórmula (I), nos quais existe uma combinação dos significados apresentados acima como especialmente preferidos.

Nas definições de radicais apresentadas acima e abaixo, os radicais hidrocarboneto, tal como alquila - também em associação com hete-

roátomos, tal como em alcóxi - são, tanto quanto possível, respectivamente lineares ou ramificados.

- Se forem usados, por exemplo, os compostos da estrutura A mostrados abaixo e bromociano como materiais básicos, então a seqüência do processo de acordo com a invenção pode ser reproduzida pelo seguinte esquema de reação:

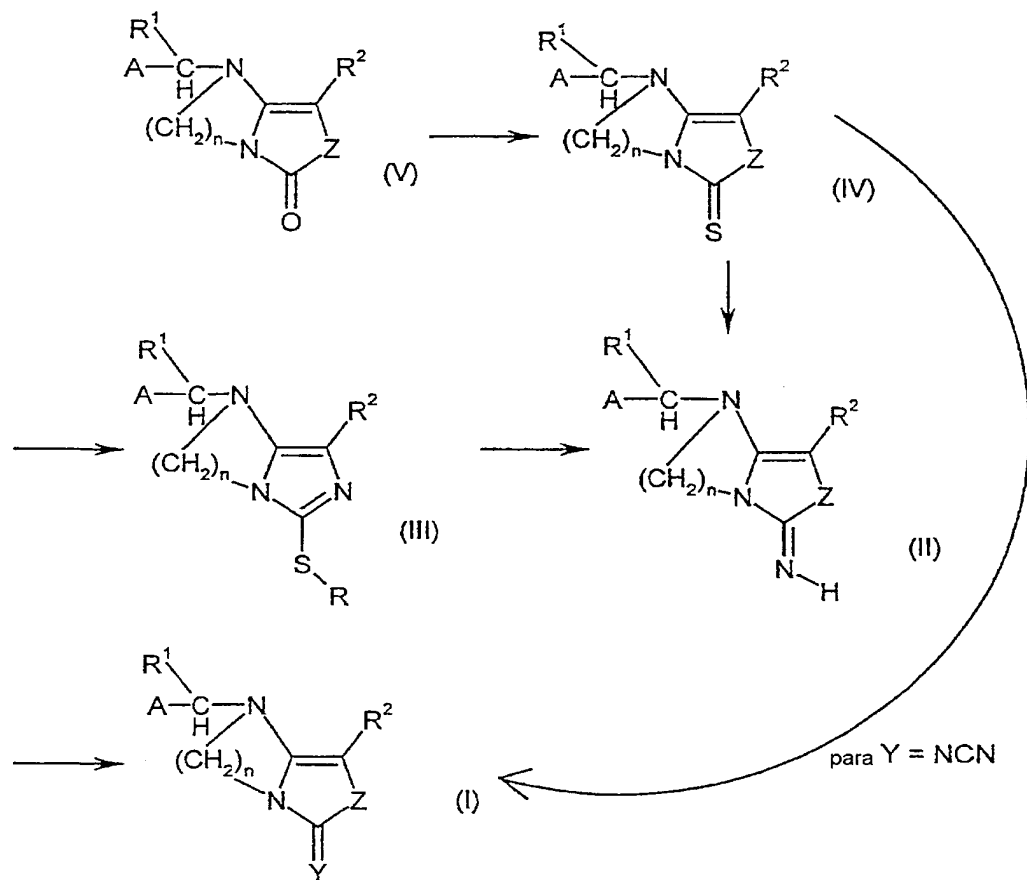


Os compostos da fórmula (II) são novos e também são objeto da presente invenção.

- Na dependência, particularmente, do significado da variável Z, são de interesse métodos diferentes para a produção dos compostos da fórmula (II). Também alguns compostos da fórmula (I) podem ser produzidos de acordo com outros métodos.

Para explicação, deve servir, inicialmente, o seguinte esquema de fórmulas 1.

Esquema de fórmulas 1



As reações descritas no esquema de fórmulas 1 podem ser executadas de modo em geral conhecido.

Os compostos da fórmula (V) podem ser transformados nos compostos da fórmula (IV) por reação com reagentes de enxofre.

Uma pluralidade de reagentes de enxofre diferentes está descrita na literatura, tal como, por exemplo, ácido sulfídrico (H_2S), ácido sulfídrico/ácido clorídrico ($\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$), persulfeto de hidrogênio/ácido clorídrico ($\text{H}_2\text{S}_2/\text{HCl}$), di-(dietilalumínio)-sulfeto [$(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{S}$], polímeros de sulfeto de etilalumínio [$(\text{EtAlS})_n$], dissulfeto de silício (SiS_2), diborotrissulfeto (B_2S_3), pentacloreto de fósforo/trissulfeto de dialumínio/sulfato de sódio ($\text{PCl}_5/\text{Al}_2\text{S}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$), sulfeto de sódio/ácido sulfídrico ($\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{SO}_4$), pentassulfeto de difósforo (P_2S_5), pentassulfeto de difósforo/piridina ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{Py}$), cloreto de dietiltiocarbamoila, pentassulfeto de difósforo/trietilamina ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{NEt}_3$), pentassulfeto de difósforo/n-butil-lítio ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{n-BuLi}$), pentassulfeto de difósfo-

ro/hidrogenocarbonato de sódio ($P_2S_5/NaHCO_3$; "Reagente de Scheeren", formação de $Na^{2+}[P_4S_{10}O]^{2-}$), pentassulfeto de difósforo/metanol ($P_2S_5/MeOH$), $SCN-CO-OEt$, $PSCl_X \cdot (NMe_2)_{3-X}$ ($X = 0-3$), bis(triciclohexilestano)sulfeto/trihalogeneto de boro $[(C_6H_{11})_3Sn]S_2+BX_3$ ($X = Cl, F$), EP 0 280 5 867 (1988), bis(1,5-ciclooctanodiilborila)sulfeto $[(9-BBN)_2S]$ como reagente de enxofre ou como substituição de pentassulfeto de fósforo 2,4-bis-(metiltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano-2,4-dissulfeto "Reagente de Davy-Metila" (DR-Me), 2,4-bis-(etiltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano-2,4-dissulfeto "Reagente de Davy-Etila" (DR-Et), 2,4-bis-(p-toliltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano-2,4-dissulfeto 10 Reagente de Davy-p-tolila ou Reagente de Heimgartner" (DR-T), 2,4-bis-(4-fenoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Reagente de Belleau (BR)", 2,4-bis-(4-feniltiofenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano, 2,4-bis-(4-metoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Reagente de Lawesson (LR)" (compare Davy-Reagens: H. Heimgartner et al., *Helv. Chim. Acta* 70, 1987, p. 15 1001; Belleau's Reagens: *Tetrahedron* 40, 1984, p. 2047; *Tetrahedron* 40, 1984, p. 2663; *Tetrahedron Letters* 24, 1983, p. 3815; I. Thomson et al., *Org. Synth.* 62, 1984, p. 158, bem como literatura ali citada; D. Brillon *Synthetic Commun.* 20 (19), 1990, p. 3085 e literatura ali citada; tionização seletiva de oligopeptídios: K. Clausen et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* 1984, 785; 20 O.E. Jensen et al., *Tetrahedron* 41, 1985, p. 5595; Reviews sobre "Lawesson's Reagens (LR)": R.A. Cherkasov et al., *Tetrahedron* 41, 1985, p. 2567, M.P. Cava et al., *Tetrahedron* 41, 1985, p. 5061; diborilsulfeto: *Liebigs Ann. Chem.* 1992, p. 1081 e literatura ali citada; Metzner et al. em *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, B. Harcourt: London 1984, Academic Press, p. 25 44-45).

Alternativamente, também são possíveis seqüências de reações, tal como, por exemplo, uma O-alkilação com $R_3O^+BF_4^-$ (R: -metila, etila) (H. Meerwein et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641, (1961) p. 1) e subsequente reação dos intermediários com NaSH isento de água (R.E. Eibeck, *Inorg. Syn.* 7 (1963), p. 128), a formação *in situ* de sais de cloro-imínio e subsequente reação com tetratiomolibdatos, particularmente, benziltriethylamoniotetramolibdato $[(Ph-CH_2-NEt_3)_2MoS_4]$ (*Tetrahedron Lett.* 36 (45), 1995, p. 30

8311) ou hexametildissilano (TMS_2S) (TMS: trimetilsilila; P.L. Fuchs et al., J. Org. Chem. 59, 1994, p. 348).

Para realização, são usados como reagentes de sulfuretação, preferivelmente, reagentes de fósforo, tal como, por exemplo, pentassulfeto de difósforo (P_2S_5), pentassulfeto de difósforo/piridina ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{Py}$), pentassulfeto de difósforo/trietilamina ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{NEt}_3$), pentassulfeto de difósforo/hidrogenocarbonato de sódio ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{NaHCO}_3$ "Reagente de Scheeren") ou, de modo particularmente preferido, o 2,4-bis-(4-metoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano, livre de racemização (LR: Reagente de Lawesson) (K. Clausen, M. Thorsen, S.-O. Lawesson Tetrahedron 37, 1981, p. 3635), 2,4-bis-(4-fenoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Reagente de Belleau (BR)" ou 2,4-bis-(4-feniltiofenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano.

Em geral, é vantajoso realizar esse processo na presença de diluentes. Os diluentes são vantajosamente usados em uma quantidade tal que a mistura de reação permaneça agitada durante todo o processo. Como diluentes para realização do processo de acordo com a invenção são de interesse todos os solventes orgânicos, inertes.

Como exemplos podem ser citados: hidrocarbonetos de halogênio, particularmente, hidrocarbonetos de cloro, tal como tetracloreto, dicloropropano, cloreto de metileno, diclorobutano, clorofórmio, tetracloreto, tricloroetano, tricloroetileno, pentacloroetano, difluorbenzeno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno, diclorobenzeno, clorotolueno, triclorobenzeno; álcoois, tal como metanol, etanol, isopropanol, butanol; éteres, tal como etilpropiléter, metil-terc-butiléter, n-butiléter, anisol, fenetol, ciclohexilmetiléter, dimetiléter, dietiléter, dipropiléter, diisopropiléter, di-n-butiléter, diisobutiléter, diisoamiléter, etilenoglicoldimetiléter, tetrahidrofurano, dioxano, diclorodietiléter e poliéter dos óxidos de etileno e/ou óxidos de propileno; aminas, tal como trimetil- trietil- tripropil- tributilamina, N-metil-morfolina, piridina e tetrametilenodiamina, nitrohidrocarbonetos, tal como nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobenzeno, cloronitrobenzeno, o-nitrotolueno; nitrilas, tal como acetonitrila, propionitrila, butironitrila, isobutironitrila, benzonitrila, m-clorobenzenonitrila, bem como compostos, tal como

dióxido de tetrahidrotiofeno e sulfóxido de dimetila, sulfóxido de tetrametila, sulfóxido de dipropila, sulfóxido de benzilmetila, sulfóxido de diisobutila, sulfóxido de dibutila, sulfóxido de diisoamila; sulfonas, tal como sulfona de dimetila, dietila, dipropila, dibutila, difenila, dihexila, metiletila, etilpropila, etil-sobutila e pentametileno; hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, tal como pentano, hexano, heptano, octano, nonano e hidrocarbonetos técnicos, por exemplo, os chamados ("White Spirits") com componentes com pontos de fusão na faixa de, por exemplo, 40°C a 250°C, cimol, frações de benzina, dentro de um intervalo de ponto de fusão de 70°C a 190°C, ciclohexano, metilciclohexano, éter de petróleo, ligroína, octano, benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno, xileno; ésteres, tal como acetato de metila, etila, butila, isobutila, bem como carbonato de dimetila, dibutila, etileno; amidas, tal como hexametilenofosforotriamida, formamida, N-metil-formamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dipropilformamida, N,N-dibutilformamida, N-metil-pirrolidina, N-metil-caprolactama, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pirimidina, octilpirrolidona, octilcaprolactama, 1,3-dimetil-2-imidazolinadiona, N-formil-piperidina, N,N'-1,4-diformilpiperazina; cetonas, tal como acetona, acetofenona, metiletilcetona, metilbutilcetona.

Naturalmente, o processo de acordo com a invenção também pode ser realizado em misturas dos solventes e diluentes citados.

Os diluentes a serem utilizados dependem do reagente de enxofre respectivamente usado.

Diluentes preferidos para a tionização são, no entanto, hidrocarbonetos aromáticos, tal como benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno ou xileno, éteres, tal como etilpropiléter, metil-terc-butiléter, anisol, fenetol, ciclohexilmetiléter, tetrahydrofurano ou dioxano.

Os compostos da fórmula (IV) podem ser transformados diretamente por reação com $\text{HgCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}/\text{H}_2\text{NCN}$ em compostos da fórmula (I), nos quais Y representa CN (compare Can. J. Chem. 1985, 63, 3089 e também J. Med. Chem. 1988, 31, 264).

Os compostos da fórmula (IV) podem ainda ser transformados em compostos da fórmula (II) por aminólise com amoníaco, na presença de

sais de mercúrio, por aquecimento com solução de amoníaco etanólica ou por reação com amoníaco aquoso, na presença de agentes de oxidação apropriados, tal como, por exemplo, terc-butilhidroperóxido (TBHP) (compare M.G. Bock et al., J. Med. Chem. 1988, 31, 264-268; N.W. Jacobsen et al., Aust. J. Chem. 1987, 40, 491-499; T. Lindel et al., Tetrahedron Lett. 1997, 38(52), 8935-8938).

A reação dos compostos da fórmula (IV) ($Z = NH$) com iodetos de alquila, na presença de bases, leva a compostos da fórmula (III) (veja, a respeito, as seguintes referências de literatura: T. Lindel et al., Tetrahedron Lett. 1997, 38(52), 8935-8938, M.G.Bock et al., J. Med. Chem. 1988, 31, 264-268). Nos compostos da fórmula (III), R representa, por exemplo, alquila, preferivelmente, metila ou etila. Os compostos da fórmula (III), por sua vez, podem ser transformados em compostos da fórmula (II) de maneira em princípio conhecida, por reação com uma mistura de amoníaco/cloreto de amoníaco (compare T. Lindel et al., Tetrahedron Lett. 1997, 38(52), 8935-8938).

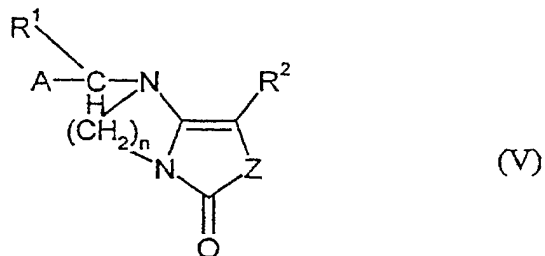
Os compostos da fórmula (II) podem ser transformados em compostos da fórmula (I) com reagentes de cianização ou reagentes de nitratação.

Como reagente de cianização é de interesse, por exemplo, bromociano (BrCN). A reação é realizada de maneira em geral conhecida (compare também os documentos US 4 098 791 e DE 29 16 140).

As nitrações podem ser realizadas de acordo com processos usuais, tal como são descritos, por exemplo, em Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XI/2 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958), p. 99-116. Como reagentes de nitratação são citados ácido nítrico fumante ou com concentração de 100% (preparação de ácido nítrico isento de água, compare F.D. Chattaway, Soc. 97, 2100 (1910)), opcionalmente na presença de ácido sulfúrico (W.J. Middleton et al., J. Heterocyclic Chem. 7, 1045-1049 (1970); L.W. Deady et al., Aust. J. Chem. 35 (10), 2025-2034 (1982); EP 0 192 060) ou o uso de ésteres de ácido nítrico, nitrato de acetila ou tetrafluorborato de nitrônio. Preferivelmente, a reação é realizada com nitrato de

acila de maneira em geral conhecida.

Compostos da fórmula (V)



na qual

A, Z, n, R¹ e R² têm os significados indicados acima,

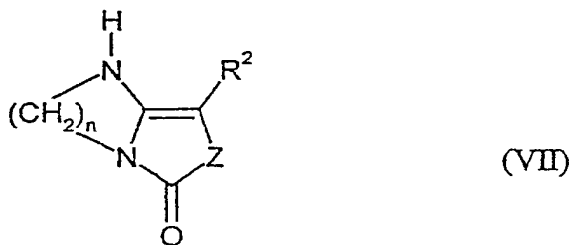
5 são obtidos, por exemplo, reagindo-se compostos da fórmula (VI)



na qual

A e R¹ têm os significados indicados acima e

E representa um grupo de saída, tal como, por exemplo, Cl,
com compostos da fórmula (VII)



10 na qual

R², n e Z têm os significados indicados acima,

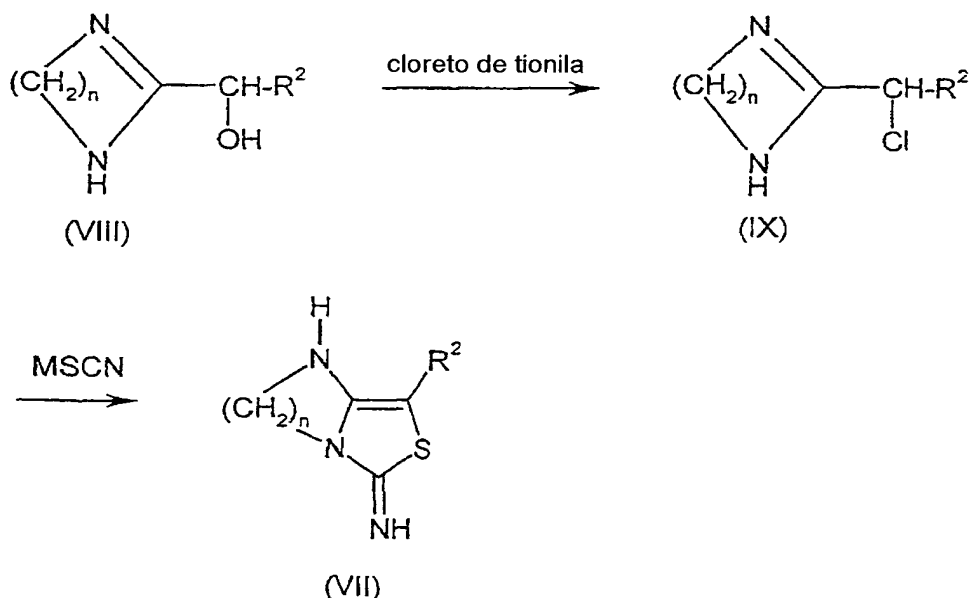
na presença de um diluente, tal como, por exemplo, N,N-dimetilformamida,
N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona ou acetonitrila e na presença de
aceitantes de ácido, a temperaturas entre 0°C e 200°C, preferivelmente, a

15 temperaturas entre 20°C e 150°C.

Como aceitantes de ácido podem ser usados no processo de
acordo com a invenção todos os aceitantes de ácido utilizáveis usualmente
para essas reações.

São preferivelmente de interesse hidretos de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos, tal como hidreto de lítio, sódio, potássio e cálcio, hidróxidos de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos, tal como hidróxido de lítio, sódio, potássio e cálcio, carbonatos e hidrogenocarbonatos de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos, tal como carbonato ou hidrogenocarbonato de sódio e potássio bem como carbonato de cálcio, acetatos de metais alcalinos, tal como acetato de sódio e potássio, alcoólatos de metais alcalinos, tal como metilato, etilato, propilato, isopropilato, butilato, isobutilato e terc-butilato de sódio e potássio, ainda, compostos de nitrogênio básicos, tal como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, diisobutilamina, diciclohexilamina, etildiisopropilamina, etildiciclohexilamina, etildiisopropilamina, etildiciclohexilamina, N,N-dimetilbenzilamina, N,N-dimetil-analina, piridina, 2-metil-, 3-metil-, 4-metil-, 2,4-dimetil-, 2,6-dimetil-, 2-etil-, 4-etil- e 5-etil-2-metil-piridina, 1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-eno (DBU e 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano (DABCO).

Os compostos da fórmula (VII), com Z = S, podem ser produzidos, por exemplo, de compostos da fórmula (VIII) (compare R.C.F. Jones, J.R. Nichols, Tetrahedron Lett. 31 (12), 1771-1774, 1990), da seguinte maneira (compare Patente US 3,555,039).

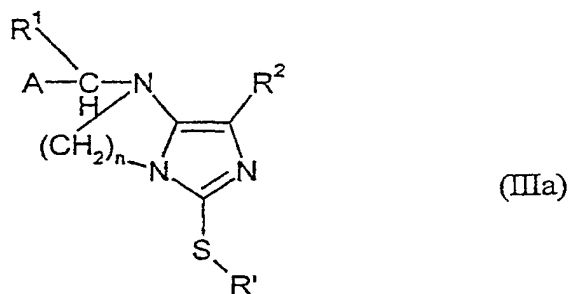


nas quais

R^2 tem o significado indicado acima e

M representa um cátion monovalente, tal como, por exemplo, Na ou K.

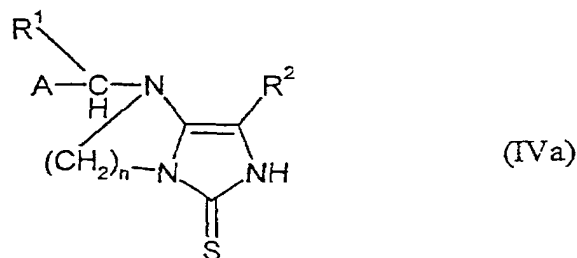
5 São obtidos compostos da fórmula (IIIa)



na qual

A, R^1 e R^2 têm os significados indicados acima e

R' representa alquila, preferivelmente, metila ou etila, por exemplo, reagindo-se compostos da fórmula (IVa)



10 na qual

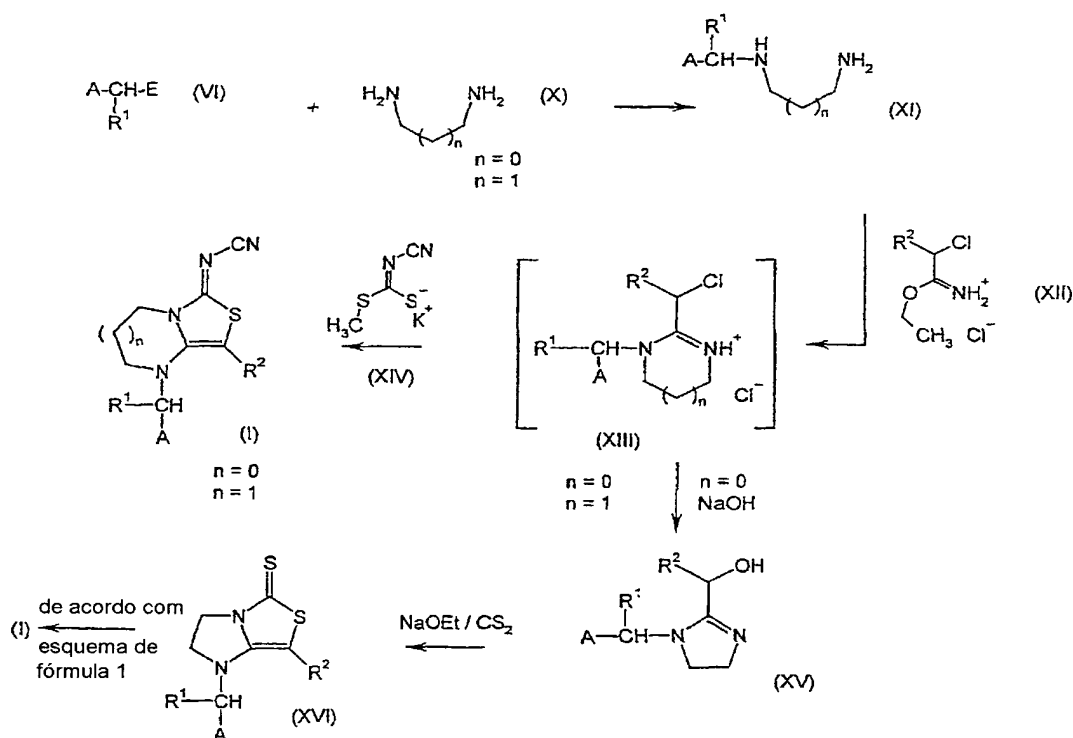
A, R^1 e R^2 têm os significados indicados acima,

primeiramente, com um halogeneto de alquila, preferivelmente, um iodeto de alquila, particularmente iodeto de metila ou iodeto de etila, na presença de um diluente, tal como acetona, e, depois, liberando-se com uma base, tal como carbonato de sódio, na presença de um diluente, tal como acetona, o produto final da fórmula (IIIa).

Os compostos da fórmula (III) também podem ser transformados diretamente nos compostos da fórmula (I), nos quais Y representa CN. Métodos apropriados são indicados, por exemplo, no documento JP 7126483 e Arch. Pharm. 303(8), 625-633 (1970), cujo conteúdo deve ser expressa-

mente parte integrante do presente pedido.

Os compostos da fórmula (I) também podem ser produzidos de acordo com o seguinte esquema de reação (compare os exemplos de produção):



- 5 Os compostos da fórmula (I), nos quais Z representa SO ou SO₂, podem ser obtidos de compostos da fórmula (I), nos quais Z representa S, por oxidação, de acordo com processos usuais, por exemplo, com agentes de oxidação apropriados, tal como peróxidos, por exemplo, peróxido de hidrogênio, peróxido de terc-butila, peróxidos orgânicos e inorgânicos ou sais
- 10 dos mesmos, tal como ácido 3-cloroperbenzóico, ácido peracético, ácido perfórmico, peróxido de di-benzoíla, permanganato ou com mistura de peroxomonossulfato de potássio, 2 KHSO₅, KHSO₄ e um solvente ou mistura de solventes (por exemplo, água, ácido acético, metanol, cloreto de metileno). O peróxido também pode ser produzido in situ, de um outro peróxido, por
- 15 exemplo, ácido peracético de ácido acético e peróxido de hidrogênio (compare também A.R. Katritzky, C.W. Rees em Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol. 3, p. 96; O.

J. Brown et al. Chem. Soc. (C), 1971, p. 256).

A oxidação também pode ser iniciada ou acelerada por meio de catalisadores apropriados.

5 A uma boa compatibilidade com as plantas e toxicidade favorável para animais de sangue quente, as substâncias ativas são apropriadas para combater pragas animais, particularmente insetos, aracnídeos e nematóides, que ocorrem na agricultura, na silvicultura, na proteção de mercadorias armazenadas e materiais. Elas são eficazes contra espécies normalmente sensíveis e resistentes, bem como contra todos os estágios de desenvolvimento ou estágios de desenvolvimento individuais. Às pragas acima mencionadas pertencem:

Da ordem dos Isopoda, por exemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Da ordem dos Diplopoda, por exemplo, *Blaniulus guttulatus*.

15 Da ordem dos Chilopoda, por exemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.

Da ordem dos Symphyla, por exemplo, *Scutigera* spp.

Da ordem dos Thysanura, por exemplo, *Lepisma saccharina*.

Da ordem dos Collembola, por exemplo, *Onychiurus armatus*.

20 Da ordem dos Orthoptera, por exemplo, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Da ordem dos Blattaria, por exemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

25 Da ordem dos Dermaptera, por exemplo, *Forficula auricularia*.

Da ordem dos Isoptera, por exemplo, *Reticulitermes* spp..

Da ordem dos Phthiraptera, por exemplo, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damallinia* spp..

30 Da ordem dos Thysanoptera, por exemplo, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

Da ordem dos Heteroptera, por exemplo, *Eurygaster* spp., *Dys-*

dercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

Da ordem dos Homoptera, por exemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne*
 5 *brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*,
Hyalopterus arundinis, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum*
avenae, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca*
 spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia*
oleae, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidi-*
 10 *otus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

Da ordem dos Lepidoptera, por exemplo, *Pectinophora gossypi-*
ella, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,
Hyponomeuta padella, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis*
chrysorrhoea, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*,
 15 *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Ma-*
mestra brassicae, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carmo-*
capsa pomonella, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia*
kuehniella, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Ho-*
fmannophila pseudospretella, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristo-*
 20 *neura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*,
Cnaphalocerus spp., *Oulema oryzae*.

Da ordem dos Coleoptera, por exemplo, *Anobium punctatum*,
Rhizopertha dominica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylo-*
trupes bajulus, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochlea-*
 25 *riae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atoma-*
ria spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Oti-*
orrhynchus sulcatus, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hi-*
pera postica, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus*
 spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gi-*
 30 *bbium psyllioides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus*
 spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*,
Lissorhoptrus oryzophilus.

Da ordem dos Hymenoptera, por exemplo, *Diprion* spp., *Hoplomachia* spp., *Lasius* spp. *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Da ordem dos Diptera, por exemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp..

Da ordem dos Siphonaptera, por exemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Da ordem dos Arachnida, por exemplo, *Scorpio maurus*, *Latreutes mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp..

Aos nematóides parasitários de plantas pertencem, por exemplo, *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp..

Os compostos da fórmula (I) distinguem-se, particularmente, pelo efeito contra insetos sugadores.

Em determinadas concentrações ou quantidades de aplicação, os compostos de acordo com a invenção também podem ser usados como herbicidas e microbicidas, por exemplo, como fungicidas, antimicóticos e bactericidas. Opcionalmente, eles podem ser usados também como produtos intermediários ou precursores para a síntese de outras substâncias ativas.

De acordo com a invenção, podem ser tratadas todas as plantas e partes de plantas. Por plantas são entendidas, nesse caso, todas as plan-

tas e populações de plantas, tal como plantas silvestres desejáveis e indesejáveis ou plantas de cultura (inclusive plantas de cultura de ocorrência natural). Plantas de cultura podem ser plantas que podem ser obtidas por métodos de cultivo e de otimização convencionais, ou por métodos de biotecnologia ou tecnologia genética ou combinação desses métodos, inclusive plantas transgênicas e, inclusive espécies de plantas protegidas ou não protegidas por direitos de proteção de espécies. Por partes de plantas devem ser entendidas todas as partes e órgãos das plantas, aéreos e subterrâneos, tal como broto, folha, flor e raiz, sendo que, exemplificadamente, são relacionados, folhas, agulhas, hastes, troncos, flores, corpos de frutas, frutos e sementes, bem como raízes, tubérculos e rizomas. Às partes de plantas também pertencem material de colheita, bem como material de propagação vegetativo e generativo, por exemplo, estacas, tubérculos, rizomas, mudas e sementes.

O tratamento de acordo com a invenção das plantas e partes de plantas com as substâncias ativas se dá diretamente ou por ação sobre o entorno das mesmas, habitat ou local de armazenamento, de acordo com os métodos de tratamento usuais, por exemplo, por imersão, pulverização, vaporização, nebulização, aspersão, aplicação por pintura, e, no caso de material de propagação, particularmente em sementes, ainda, por revestimento com uma ou mais camadas.

As substâncias ativas podem ser transformadas nas formulações usuais, tal como soluções, emulsões, pós para pulverização, suspensões, pós, agentes de polvilhamento, pastas, pós solúveis, granulados, concentrados de suspensão-emulsão, materiais naturais e sintéticos impregnados com substância ativa, bem como encapsulamento fino em materiais poliméricos.

Essas formulações são produzidas de modo conhecido, por exemplo, por mistura das substâncias ativas com diluentes, portanto, solventes líquidos e/ou veículos sólidos, opcionalmente, sob uso de tensoativos, portanto, agentes de emulsificação e/ou agentes de dispersão e/ou agentes formadores de espuma.

No caso do uso de água como diluente, também podem ser

usados, por exemplo, solventes orgânicos como solventes auxiliares. Como solventes líquidos são substancialmente de interesse: aromáticos, tal como xileno, tolueno ou alquilnaftalenos, aromáticos clorados e hidrocarbonetos alifáticos, clorados, tal como clorobenzenos, cloroetilenos ou cloreto de metileno, hidrocarbonetos alifáticos, tal como ciclohexano ou parafinas, por exemplo, frações de petróleo, óleos minerais e vegetais, álcoois, tal como butanol ou glicol, bem como éteres e ésteres dos mesmos, cetonas, tal como acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona ou ciclohexanona, solventes fortemente polares, tal como dimetilformamida e dimetilsulfóxido, bem como água.

Como veículos sólidos são de interesse: por exemplo, sais de amônio e farinhas de pedra naturais, tal como caulins, terras argilosas, talco, carbonato de cálcio, quartzo, atapulguita, montmorilonita ou diatomita, e farinhas de pedra sintéticas, tal como ácido silícico altamente disperso, óxido de alumínio e silicatos; como veículos sólidos para granulados são de interesse: por exemplo, pedras naturais trituradas e fracionadas, tal como calcita, mármore, pedra-pomes, sepiolita, dolomita, bem como granulados sintéticos de farinhas inorgânicas e orgânicas, bem como granulados de material orgânico, tal como pó de serragem, cascas de coco, espigas de milho e hastes de tabaco; como emulsificantes e/ou agentes formadores de espuma são de interesse: por exemplo, emulsificantes não-ionógenos e aniônicos, tal como ésteres de ácido graxo de polioxietileno, éteres de álcool graxo de polioxietileno, por exemplo, alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, bem como hidrolisados de proteína; como agentes de dispersão são de interesse: por exemplo, lixívia de sulfito-lignina e metilcelulose.

Podem ser usados nas formulações agentes de adesividade, tal como carboximetilcelulose, polímeros naturais e sintéticos, em forma de pó, de grão ou látex, tal como goma arábica, polivinilálcool, polivinilacetato, bem como fosfolipídios naturais, tal como cefalinas e lecitinas e fosfolipídios sintéticos. Outros aditivos podem ser óleos minerais e vegetais.

Podem ser usados corantes, tal como pigmentos inorgânicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de titânio, azul de cianeto de ferro, e co-

rantes orgânicos, tal como corantes de alizarina, azóicos e ftalocianina metálica e nutrientes de vestígio, tal como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.

5 As formulações contêm, em geral, entre 0,1 e 95% em peso de substância ativa, preferivelmente entre 0,5 e 90%.

A substância ativa de acordo com a invenção pode apresentar-se em suas formulações comerciais, bem como nas formas de aplicação preparadas dessas formulações, em mistura com outras substâncias ativas, tal como inseticidas, iscas, agentes esterilizantes, bactericidas, acaricidas, 10 nematocidas, fungicidas, substâncias reguladoras de crescimento ou herbicidas. Entre os inseticidas incluem-se, por exemplo, ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, ésteres de ácido carboxílico, hidrocarbonetos clorados, feniluréias, substâncias produzidas por microorganismos entre outros.

15 Parceiros de reação particularmente favoráveis são, por exemplo, os seguintes:

Fungicidas

Aldimorph, Ampropilfos, Ampropilfos-potássio, Androprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxistrobin,

20 Benalaxil, Benodanil, Benomil, Benzamacril, Benzamacrilisobutyla, Bialaphos, Binapacril, Bephenil, Bitertanol, Blastocidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

25 Polissulfeto de cálcio, Capsimicin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinometionato), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cimoxanil, Ciproconazol, Ciprodinil, Ciprofuram,

Debacarb, Diclorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Difenilamina, Dipirithione, Ditalimfos, Ditiannonna, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

30 Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetato, Fentihi-

- dróxido, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamida, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetil-Alumínio, Fosetil-Sódio, Ftalida, Fuberidazol, Furalaxil, Furametpir, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmeciclox,
- 5 Guazatin,
Hexaclorobenzeno, Hexaconazol, Himexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadina, Iminoctadinealbesilato, Iminoctadinetriacetato, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iru-
mamicin, Isoprothiolan, Isovaledione,
- 10 Kasugamicin, Kresoxim-metila, preparações de cobre, tal como, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, cobre de oxina e mistura de Bordeaux,
Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxil, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomicin, Miclobutanil, Miclozolin,
15 Dimetilditiocarbamato de níquel, Nitrothal-isopropila, Nuarimol,
Ofurace, Oxadixil, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxicarboxima, Oxifenthiina,
Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencicuron, Phosdiphen,
20 Pimaricin, Piperalin, Polioxin, Polioxorim, Probenazol, Prochloraz, Procimidon, Propamocarb, Propanosine-sódio, Propiconazol, Propineb, Pirazophos, Pirifenox, Pirimethanil, Piroquilon, Piroxifur,
Quinconazol, Quintozen (PNCB),
Enxofre e preparações de enxofre,
- 25 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetciclakis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thiclofen, Thifluzamide, Thiophanato-metila, Thiram, Tioximida, Tolclofos-metila, Tolilfluana, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutila, Triazoxid, Trichlamida, Triciclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
Uniconazol,
- 30 Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
Zarilamida, Zineb, Ziram, bem como
Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

- α -(1,1,-dimetiletil)- β -(2-fenoxietil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
 α -(2,4-diclorofenil)- β -flúor-b-propil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
 5 α -(2,4-diclorofenil)- β -metóxi-a-metil-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
 α -(5-metil-1,3-dioxan-5-il)- β -[[4-(trifluormetil)-fenil]-metileno]-1H-1,2,4-triazol-1-etanol,
 (5RS,6RS)-6-hidróxi-2,2,7,7,-tetrametil-5-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona,
 (E)-a-(metoxiimino)-N-metil-2-fenóxi-fenilacetamida,
 10 {2-metil-1-[[[1-(4-metilfenil)-etil]-amino]-carbonil]-propil}-ácido carbamínico-1-isopropiléster,
 1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H—1,2,4-triazol-1-il)-etanona-O-(fenilmetil)-oxima,
 1-(2-metil-1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona,
 1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-pirrolidindiona,
 15 1-[(diiodometil)-sulfonil]-4-metil-benzeno,
 1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]-metil]-1H-imidazol,
 1-[[2-(4-clorofenil)-3-feniloxiranil]-metil]-1H-1,2,4-triazol,
 1-[1-[2-[(2,4-diclorofenil)-metóxi]-fenil]-etenil]-1H-imidazol,
 1-metil-5-nonila-2-(fenilmetil)-3-pirrolidinol,
 20 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluormetóxi-4'-trifluór-metil-1,3-tiazol-5-carboxanilida,
 2,2-dicloro-N-[1-(4-clorofenil)-etil]-1-etil-3-metil-ciclopropanocarboxamida,
 2,6-dicloro-5-(metiltio)-4-pirimidinil-tiocianato,
 2,6-dicloro-N-(4-trifluormetilbenzil)-benzamida,
 25 2,6-dicloro-N-[[4-(trifluormetil)-fenil]-metil]-benzamida,
 2-(2,3,3-triiodo-2-propenil)-2H-tetrazol,
 2-[(1-metiletil)-sulfonil]-5-(triclorometil)-1,3,4-tiadiazol,
 2-[[6-deóxi-4-O-(4-O-metil- β -D-glicopiranosil)-a-D-glucopiranosil]-amino]-4-metóxi-1H-pirrolo[2,3-d]pirimidin-5-carbonitrila,
 30 2-aminobutano,
 2-bromo-2-(bromometil)-pentanodinitrila,
 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridinacarboxamida,

- 2-cloro-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(isotiocianatometil)-acetamida,
 2-fenilfenol (OPP),
 3,4-dicloro-1-[4-(difluormetóxi)-fenil]-1H-pirrol-2,5-diona,
 3,5-dicloro-N-[ciano[(1-metil-2-propinil)-óxi]-metil]-benzamida,
 5 3-(1,1-dimetilpropil-1-oxo-1H-inden-2-carbonitrila,
 3-[2-(4-clorofenil)-5-etóxi-3-isoxazolidinil]-piridina,
 4-cloro-2-ciano-N,N-dimetil-5-(4-metilfenil)-1H-imidazol-1-sulfonamida,
 4-metil-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-ona
 8-(1,1-dimetiletil)-N-etil-N-propil-1,4-dioxaspiro[4.5]decano-2-metanamina;
 10 8-hidroxiquinolinassulfato,
 9H-xanteno-9-ácido carboxílico-2-[(fenilamino)-carbonil]-hidrazida,
 bis-(1-metiletil)-3-metil-4-[(3-metilbenzoil)-óxi]-2,5-tiofenodicarboxilato,
 cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol,
 cloridrato de cis-4-[3-(4-(1,1-dimetilpropil)-fenil-2-metilpropil)]-2,6-dir
 15 morfolina
 etil-[(4-clorofenil)-azo]-cianoacetato,
 hidrogenocarbonato de potássio,
 metanotetratiol-sal de sódio,
 metil-1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato,
 20 metil-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(5-isoxazolilcarbonil)-DL-alaninato,
 metil-N-(cloroacetil)-N-(2,6-dimetilfenil)-DL-alaninato,
 N-(2,3-dicloro-4-hidroxifenil)-1-metil-ciclohexanocarboxamida,
 N-(2,6-dimetilfenil)-2-metóxi-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanil)-acetamida,
 N-(2,6-dimetilfenil)-2-metóxi-N-(tetrahydro-2-oxo-3-tienil)-acetamida,
 25 N-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitro-benzenossulfonamida,
 N-(4-ciclohexilfenil)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pirimidinamina,
 N-(4-hexilfenil)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pirimidinamina,
 N-(5-cloro-2-metilfenil)-2-metóxi-N-(2-oxo-3-oxazolidinil)-acetamida,
 N-(6-metóxi)-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida,
 30 N-[2,2,2-tricloro-1-[(cloroacetil)-amino]etil]-benzamida,
 N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propinilóxi)-fenil]-N'-metóxi-metanimidamida,
 N-formil-N-hidróxi-DL-alanina-sal de sódio,

O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilfosforoamidotioato,
 O-metil-S-fenil-fenilpropilfosforoamidotioato,
 S-metil-1,2,3-benzotiadiazol-7-carbotioato,
 espiro[2H]-1-benzopiran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-ona,

5 **Bactericidas:**

Bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, casugamicina, octilinona, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomicina, tecloftalamo, sulfato de cobre e outras preparações de cobre.

10 **Inseticidas / Acaricidas / Nematicidas**

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanicarb, Aldicarb, Aldoxicarb, Alpha-cipermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

15 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculovírus, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacifluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butilpiridaben,

20 Cadusafos, Carbaril, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxifos, Chlorfenapir, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpirifos, Chlorpirifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocithrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cianophos, Cicloprene, Cicloprothrin, Cifluthrin, Cihalothrin, Cihexatin, Cipermethrin, Ciromazine,

25 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-metila, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimetoato, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sódio, Dofenapin,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftthor spp., Eprinomectin, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, 30 Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin óxido, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxicarb, Fenpropathrin, Fenpirad, Fenpirithrin,

- Fenpiroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocithrinat, Flucicloخور, Flucithrinat, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinat, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,
- Granulosevírus,
- 5 Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexithiazox, Hidroprene,
- Imidaclopid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Poliedervírus de núcleo,
- Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,
- 10 Malathion, Mecarbam, Metaldehíd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomil, Methoxifenozone, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,
- Naled, Nitenpiram, Nithiazine, Novaluron,
- 15 Omethoat, Oxamil, Oxidemethon M
- Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum,
- 20 Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
- Quinalfos,
- Ribavirin,
- Salithion, Sebufos, Silamectin, Silfluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,
- 25 Tau-fluvalinat, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivínphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thetacypermethrin, Tiamethoxam, Tiapronil, Thiatriphos, Thio-cyclam oxalato de hidrogênio, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Triclo-
- 30 phenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
- Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii
- YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

- (1R-cis)-[5-(fenilmetil)-3-furanil]-metil-3-[(dihidro-2-oxo-3(2H)-furanilideno)-metil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato
 (3-fenoxifenil)-metil-2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato
- 5 1-[(2-cloro-5-tiazolil)metila]tetrahydro-3,5-dimetil-N-nitro-1,3,5-triazina-2(1H)-imino
 2-[(2-cloro-6-fluorfenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-4,5-dihidro-oxazol
 2-(acetilóxi)-3-dodecil-1,4-naftalindiona
 2-cloro-N-[[[4-(1-feniletóxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida
- 10 2-cloro-N-[[[4-(2,2-dicloro-1,1-difluoretóxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida
 3-metilfenil-propilcarbamato
 4-[4-(4-etoxifenil)-4-metilpentil]-1-flúor-2-fenóxi-benzeno
 4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-[[2-(2,6-dimetil-4-fenoxifenóxi)etil]tio]-3(2H)-piridazinona
- 15 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-iodo-3-piridinil)metóxi]-3-(2H)-piridazinona
 4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metóxi]-2-(3,4-diclorofenil)-3(2H)-piridazinona
 Bacillus thuringiensis linhagem EG-2348
 Ácido benzóico [2-benzoil-1-(1,1-dimetiletil)]-hidrazida
- 20 Ácido butânico 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-2-oxo-1-oxaspiro[4,5]dec-3-en-4-il-éster
 [3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidinilideno]-cianamida
 dihidro-2-(nitrometileno)-2H-1,3-tiazina-3(4H)-carboxaldeído
 etil-[2-[[1,6-dihidro-6-oxo-1-(fenilmetil)-4-piridazinil]óxi]etil]-carbamato
- 25 N-(3,4,4-triflúor-1-oxo-3-butenil)-glicina
 N-(4-clorofenil)-3-[4-(difluorometóxi)fenil]-4,5-dihidro-4-fenil-1H-pirazol-1-carboxamida
 N-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-N'-metil-N"-nitro-guanidina
 N-metil-N'-(1-metil-2-propenil)-1,2-hidrazindicarbotioamida
- 30 N-metil-N'-2-propenil-1,2-hidrazinadicarbotioamida
 O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etilfosforamidotioato

Também é possível uma mistura com outras substâncias ativas

conhecidas, tal como herbicidas, ou com fertilizantes e reguladores de crescimento.

As substâncias ativas de acordo com a invenção, no uso como inseticidas, podem apresentar-se, ainda, em suas formulações correntes no comércio, bem como nas formas de aplicação preparadas dessas formulações, em mistura com agentes de sinergia. Agentes de sinergia são compostos pelos quais o efeito das substâncias ativas é aumentado, sem que o agente de sinergia adicionado precise ser, ele próprio, ativamente eficaz.

O conteúdo de substância ativa das formas de aplicação preparadas das formulações, correntes no comércio, pode variar em amplos limites. A concentração de substâncias ativas das formas de aplicação pode situar-se de 0,0000001 a 95% em peso de substância ativa, preferivelmente, entre 0,0001 e 1% em peso.

A aplicação se dá de uma maneira usual, adaptada às formas de aplicação.

Na aplicação contra pragas no setor de higiene e de mercadorias armazenadas, a substância ativa distingue-se por um efeito residual excepcional sobre madeira e argila, bem como por uma boa resistência a álcalis em substratos caídos.

As substâncias ativas de acordo com a invenção não atuam apenas contra pragas em plantas, no setor de higiene e de armazenamento, mas também no setor da medicina veterinária, contra parasitas animais (ectoparasitas), tais como carrapatos de carapaça, carrapatos de couro, ácaros da sarna, ácaros de corrida (Laufmilben), moscas (que picam e lambem), larvas de moscas parasitárias, piolhos, piolhos de pêlo, piolhos de penas e pulgas. A esses parasitas pertencem:

Da ordem dos Anoplurida, por exemplo, *Haematopinus* spp., *Linnognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..

Da ordem dos Mallophagida e das sub-ordens Amblycerina, bem como Ischnocerina, por exemplo, *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..

Da ordem dos Diptera e das sub-ordens dos Nematocerina, bem como Brachycerina, por exemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfhartia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..

Da ordem dos Siphonaptera, por exemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

Da ordem dos Heteroptera, por exemplo, *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Da ordem dos Blattaria, por exemplo, *Blattella orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..

Da subclasse dos Acaria (Acarida) e das ordens dos Meta- bem como Mesostigmata, por exemplo, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemaphysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Penumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..

Da ordem dos Actiniedida (Prostigmata) e Acaridida (Astigmata), por exemplo, *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp..

Por exemplo, elas mostram uma boa eficácia contra *Aphis* spp. e *Myzus* spp..

As substâncias ativas da fórmula (I) de acordo com a invenção também são apropriadas para combater artrópodes, que atacam animais agrícolas economicamente úteis, tais como, por exemplo, bois, ovelhas, cabras, cavalos, porcos, burros, camelos, búfalos, coelhos, galinhas, perus,

patos, gansos, abelhas, outros animais domésticos, tais como, por exemplo, cães, gatos, pássaros de gaiola, peixes de aquário, bem como cobaias, tais como, por exemplo, hamsters, porquinhos-da-índia, ratos e camundongos. Pelo combate desses artrópodes, devem ser reduzidos casos de morte e quedas de rendimento (em carne, leite, lã, peles, ovos, mel etc.), de modo que pelo uso das substâncias ativas de acordo com a invenção, é possível uma criação de animais mais econômica e simples.

A aplicação das substâncias ativas de acordo com a invenção no setor veterinário se dá de modo conhecido, por administração enteral, na forma de, por exemplo, comprimidos, cápsulas, impregnação, administração forçada, granulados, pastas, glóbulos, do processo de feed-through, de supositórios, por administração parenteral, tal como, por exemplo, por injeções (por via intramuscular, subcutânea, intravenosa, intraperitoneal, entre outras), implantes, por aplicação nasal, por aplicação dérmica, na forma, por exemplo, da imersão ou banho (dipping), pulverização (spraying), derramamento (pour-on e spot-on), da lavagem, do polvilhamento, bem como com ajuda de corpos moldados contendo substância ativa, tal como coleiras, marcas de orelha, marcas de cauda, tiras para membros, cabrestos, dispositivos de marcação etc.

Na aplicação para gado, aves, animais domésticos etc., pode-se usar as substâncias ativas da fórmula (I) como formulações (por exemplo, pós, emulsões, agentes fluidos), que contêm as substâncias ativas em uma quantidade de 1 a 80% em peso, diretamente ou após diluição de 100 a 10.000 vezes, ou utilizar as mesmas como banho químico.

Além disso, foi descoberto que os compostos da fórmula (I) de acordo com a invenção mostram uma alta eficácia contra insetos, que destroem materiais técnicos.

Exemplificadamente e preferivelmente - mas não restritivamente - podem ser citados os seguintes insetos:

Besouros, tais como

Hylotrupes bajulus, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius*

mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec., Tryptodendron spec., Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec., Dinoderus minutus.

5 Himenópteros, tais como

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Cupins, tais como

10 Kaloterms flavicollis, Cryptoterms brevis, Heteroterms indicola, Reticuliterms flavipes, Reticuliterms santonensis, Reticuliterms lucifugus, Mastoterms darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterms formosanus.

Candas de pêlo (Borstenschwänze), tais como Lepisma saccharina.

15 Por materiais técnicos são entendidos no presente contexto materiais não-vivos, tais como, preferivelmente, matérias sintéticas, adesivos, colas, papéis e papelões, couro, madeira, produtos processados de madeira e agentes de pintura.

20 De modo particularmente preferido, no caso do material a ser protegido contra ataque de insetos, trata-se de madeira e produtos processados de madeira.

Por madeira e produtos processados de madeira, que podem ser protegidos pelo agente de acordo com a invenção ou por misturas que contêm o mesmo, deve ser entendido, exemplificadamente:

25 madeira de construção, vigas de madeira, dormentes de vias férreas, peças de pontes, pranchas para barcos, veículos de madeira, caixas, estrados para carga, contêineres, postes telefônicos, revestimentos de madeira, janelas e portas de madeira, compensado, placas de compensado, trabalhos de marcenaria ou produtos de madeira, que encontram utilização, em geral, na construção de casas ou na carpintaria de construção.

30 As substâncias ativas podem ser usadas como tais, na forma de concentrados ou formulações em geral usuais, tais como pós, granulados, soluções, suspensões, emulsões ou pastas.

As formulações citadas podem ser preparadas de modo em si conhecido, por exemplo, por mistura das substâncias ativas com pelo menos um solvente ou diluente, emulsificante, agente de dispersão e/ou aglutinante ou fixador, agentes repelentes de água, opcionalmente, agentes secantes e
5 estabilizadores de UV e, opcionalmente, corantes e pigmentos, bem como outros adjuvantes de processamento.

Os agentes inseticidas ou concentrados, usados para proteção de madeira e materiais de madeira, contêm a substância ativa de acordo com a invenção em uma concentração de 0,0001 a 95% em peso, particu-
10 larmente, 0,001 a 60% em peso.

A quantidade dos agentes ou concentrados a ser usada depende da espécie e da ocorrência dos insetos e do meio. A quantidade de carga ótima pode ser determinada na aplicação, respectivamente por séries de testes. Em geral, porem, é suficiente usar 0,0001 a 20% em peso, preferi-
15 velmente, 0,001 a 10% em peso, da substância ativa, com relação ao material a ser protegido.

Como solventes e/ou diluentes, serve um solvente orgânico-químico ou misturas de solventes e/ou um solvente orgânico-químico oleoso ou semelhante a óleo, de difícil volatilidade, ou mistura de solventes e/ou um
20 solvente orgânico-químico polar ou mistura de solventes e/ou água e, opcionalmente, um emulsificante e/ou reticulador.

Como solventes orgânico-químicos, são usados, preferivelmente, solventes oleosos ou semelhantes a óleo, com um índice de evaporação acima de 35 e um ponto de inflamação acima de 30°C, preferivelmente, aci-
25 ma de 45°C. Como solventes dessa espécie, oleosos e semelhantes a óleo, não-solúveis em água, de difícil volatilidade, são usados óleos minerais correspondentes ou frações de aromatos dos mesmos ou misturas de solventes contendo óleo mineral, preferivelmente, benzina de teste, petróleo e/ou alquilbenzeno.

30 Vantajosamente, são utilizados óleos minerais com uma faixa de ebulição de 170 a 220°C, benzina de teste, com uma faixa de ebulição de 170 a 220°C, óleo fino para fusos, com uma faixa de ebulição de 250 a

350°C, petróleo ou aromatos, com uma faixa de ebulição de 160 a 280°C, óleo de terpentina e similar.

Em uma forma de realização preferida, são usados hidrocarbonetos alifáticos, líquidos, com uma faixa de ebulição de 180 a 210°C ou
5 misturas de alta ebulição de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, com uma faixa de ebulição de 180 a 220°C e/ou óleo fino para fusos e/ou monocloronaftalina, preferivelmente, α -monocloronaftalina.

Os solventes orgânicos, oleosos ou semelhantes a óleo, de difícil volatilidade, com um índice de evaporação acima de 35 e um ponto de
10 inflamação acima de 30°C, preferivelmente, acima de 45°C, podem ser parcialmente substituídos por solventes orgânico-químicos, de volatilidade fácil ou média, com a condição de que a mistura de solvente apresente igualmente um índice de evaporação acima de 35 e um ponto de inflamação acima de 30°C, preferivelmente, acima de 45°C, e que a mistura de inseticida-
15 fungicida seja solúvel ou emulsificável nessa mistura de solvente.

De acordo com uma forma de realização preferida, uma parte do solvente orgânico-químico ou mistura de solventes ou um solvente orgânico-químico polar, alifático, ou mistura de solventes é substituída. Preferivelmente, são utilizados solventes orgânico-químicos alifáticos, que contêm
20 grupos hidroxila e/ou éster e/ou éter, tal como, por exemplo, glicoléteres, ésteres ou similar.

Como aglutinantes orgânico-químicos são usados no âmbito da presente invenção as resinas sintéticas e/ou óleos de secagem aglutinante, em si conhecidos, diluíveis ou solúveis em água, dispersáveis ou emulsificá-
25 veis nos solventes orgânico-químicos usados, particularmente aglutinantes, que consistem em ou contêm uma resina de acrilato, uma resina vinílica, por exemplo, polivinilacetato, resina de poliéster, resina de policondensação ou poliadição, resina de poliuretano, resina alquídica ou resina alquídica modificada, resina fenólica, resina de hidrocarboneto, tal como resina de indeno-cumarona, resina
30 de silicone, óleos secantes vegetais e/ou óleos secantes e/ou aglutinantes de secagem física, na base de uma resina natural e/ou sintética.

A resina sintética utilizada como aglutinante pode ser usada na

forma de uma emulsão, dispersão ou solução. Como aglutinante, também podem ser usados betume ou substâncias betuminosas, até 10% em peso. Adicionalmente, podem ser usados corantes, pigmentos, agentes repelentes de água, corretores de odor e inibidores ou agentes de proteção contra corrosão, em si conhecidos, ou similares.

Preferivelmente, estão contidos, de acordo com a invenção, como aglutinante orgânico-químico, pelo menos uma resina alquídica ou resina alquídica modificada e/ou um óleo vegetal secante, no agente ou no concentrado. Preferivelmente, são usadas de acordo com a invenção, resinas alquídicas com um conteúdo de óleo de mais de 45% em peso, preferivelmente, 50 a 68% em peso.

O aglutinante citado pode ser substituído totalmente ou parcialmente por um agente (mistura) de fixação ou um agente (mistura) plastificante. Esses aditivos devem prevenir uma volatilização das substâncias ativas, bem como uma cristalização ou precipitação. Preferivelmente, eles substituem 0,01 a 30% do aglutinante (com relação a 100% do aglutinante usado).

Os plastificantes originam-se das classes químicas dos ésteres de ácido ftálico, tais como dibutil-, dioctil- ou benzilbutilftalato, ésteres de ácido fosfórico, tais como tributilfosfato, ésteres de ácido adípico, tais como di-(2-etilhexil)-adipato, estearatos, tais como butilestearato ou amilestearato, oleatos, tais como butiloleato, glicerinaéteres ou glicoléteres de alta molecularidade, glicerinaésteres, bem como ésteres de ácido p-toluenossulfônico.

Agentes de fixação baseiam-se quimicamente em polivinilalquiléteres, tais como, por exemplo, polivinilmetiléter ou cetonas, tal como benzofenona, etilenbenzofenona.

Como solventes ou diluentes, também água é particularmente de interesse, opcionalmente em mistura com um ou mais dos solventes orgânicos ou diluentes, emulsificantes e agentes de dispersão citados acima.

Uma proteção de madeira particularmente eficaz é obtida por processos de impregnação de tecnologia industrial, por exemplo, vácuo, vácuo duplo ou processos de pressão.

Os agentes prontos para aplicação ainda podem conter, opcionalmente, inseticidas e, opcionalmente, ainda um ou mais fungicidas.

Como parceiros de mistura adicionais, são de interesse, preferivelmente, os inseticidas e fungicidas citados no documento WO 94/29 268.

- 5 Os compostos citados nesse documento são parte integrante expressa da presente invenção.

Como parceiros de mistura particularmente preferidos podem ser citados inseticidas, tais como Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-
 10 25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Metoxifenóxido e Triflumuron,
 bem como fungicidas, tais como epoxiconazóis, hexaconazóis, propiconazóis, tebuconazóis, ciproconazóis, metconazóis, imazalila, diclorofluanida, tolilfluanida, 3-iodo-2-propinil-butilcarbanto, N-octil-isotiazolin-3-ona e 4,5-
 15 dicloro-N-octil-isotiazolin-3-ona.

Ao mesmo tempo, os compostos de acordo com a invenção podem ser usados para proteção contra as incrustações em objetos, particularmente em corpos de navios, peneiras, redes, obras, cais e sinalizações, que entram em contato com água do mar ou água salobra.

20 Incrustações por oligoquetos sésseis, tais como vermes dos tubos de cal (Kalkröhrenwürmer), bem como por conchas e espécies do grupo dos Ledamorpha (mariscos), tal como diversas espécies de Lepas e Scalpellum, ou por espécies do grupo dos Balanomorpha bexigas do mar (Seepocken), tal como espécies de Balanus ou Pollicipes, aumentam a resistência
 25 ao atrito de navios e, em consequência, por consumo de energia mais alto e, além disso, por freqüentes permanências em estaleiro seco, levam a um nítido aumento dos custos operacionais.

Além das incrustações por algas, por exemplo, Ectocarpus sp. e Ceramium sp., uma importância especial é atribuída às incrustações por
 30 grupos de entomóstracos sésseis, que são englobados sob o nome de Cirripedia caranguejos de água doce (Rankenflussskrebse).

Surpreendentemente, foi descoberto agora que os compostos de

acordo com a invenção, sozinhos ou em combinação com outras substâncias ativas, apresentam um efeito antifouling (antiincrustações) excepcional.

Pelo uso dos compostos de acordo com a invenção, sozinhos ou em combinação, pode ser dispensado o uso de metais pesados, tais como, por exemplo, sulfetos de bis(trialquilestanho), laurato de tri-n-butilestanho, cloreto de tri-n-butilestanho, óxido de cobre(I), cloreto de trietilestanho, tri-n-butil(2-fenil-4-clorofenóxi)-estanho, óxido de tributilestanho, dissulfeto de molibdênio, óxido de antimônio, butiltitanato polimérico, cloreto de fenil-(bispíridin)-bismuto, fluoreto de tri-n-butilestanho, bistiocarbamato de manganês-etileno, dimetilditiocarbamato de zinco, etilenobistiocarbamato de zinco, sais de zinco e cobre de 2-piridintiol-1-óxido, etilenobistiocarbamato de bisdimetilditiocarbamoílozinco, óxido de zinco, bisditiocarbamato de cobre(I)-etileno, tiocianato de cobre, naftenato de cobre e halogenetos de tributilestanho, ou a concentração desses compostos pode ser decisivamente reduzida.

As tintas antifouling, prontas para aplicação, ainda podem conter, opcionalmente, outras substâncias ativas, preferivelmente, algicidas, fungicidas, herbicidas, moluscicidas ou outras substâncias ativas antifouling.

Como parceiros de combinação para os agentes antifouling de acordo com a invenção, são preferivelmente apropriados:

Algicidas, tais como

2-terc.-butilamino-4-ciclopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, diclorofeno, diurona, endotal, fentinacetato, isoproturona, metabenzotiazurona, oxifluorfenol, quinoclamina e terbutrina;

Fungicidas, tais como

benzo[b]ácido tiofenocarboxílico-ciclohexilamida-S,S-dióxido, diclofluanida, fluorofolpet, 3-iodo-2-propinil-butylcarbamato, tolilfluanida e azóis, tais como azaconazóis, ciproconazóis, epoxiconazóis, hexaconazóis, metconazóis, propiconazóis e tebuconazóis;

Moluscicidas, tais como

fentinacetato, metaldeído, metiocarb, niclosamida, tiodicarb e trimetacarb;

ou substâncias ativas antifouling convencionais, tais como

4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona, diiodometilparatrilsulfona, 2-(N,N-dimetiltiocarbamoilto)-5-nitrotiazila, sais de potássio, cobre, sódio e zinco de 2-piridintiol-1-óxido, piridin-trifenilborano, tetrabutildistannoxano, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2,4,5,6-tetracloroisofalonnitrila, disulfeto de tetrametiltiuramo e 2,4,6-triclorofenilmaleinimida.

Os agentes antifouling usados contêm a substância ativa de acordo com a invenção dos compostos de acordo com a invenção em uma concentração de 0,001 a 50% em peso, particularmente, de 0,01 a 20% em peso.

Os agentes antifouling de acordo com a invenção contêm, além disso, os componentes usuais, tais como descrito, por exemplo, em Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 e Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973.

Agentes de pintura antifouling contêm, além das substâncias ativas algicidas, fungicidas, moluscicidas e das substâncias ativas inseticidas de acordo com a invenção, particularmente, aglutinantes.

Exemplos de aglutinantes reconhecidos são cloreto de polivinila em um sistema de solvente, borracha clorada em um sistema de solvente, resinas acrílicas em um sistema de solvente, particularmente, em um sistema aquoso, sistemas de copolímero de cloreto de vinila/acetato de vinila, na forma de dispersões aquosas ou na forma de sistemas de solvente orgânicos, borrachas de butadieno/estireno/acrilnitrila, óleos secantes, tais como óleo de semente de linho, éster de resina ou resinas duras modificadas, em combinação com alcatrão ou betume, asfalto, bem como compostos de epóxi, pequenas quantidades de borracha de cloro, polipropileno clorado e resinas vinílicas.

Opcionalmente, os agentes de pintura também contêm pigmentos inorgânicos, pigmentos ou corantes orgânicos, que são preferivelmente não-solúveis em água do mar. Além disso, os agentes de pintura podem conter materiais, tais como colofônio, para possibilitar uma liberação controlada das substâncias ativas. Os agentes de pintura podem conter, ainda, plastificantes, agentes modificadores, que influenciam as propriedades reo-

lógicas, bem como outros componentes convencionais. Também em sistemas de autopolimento (self-polishing) e antifouling, podem ser incorporados os compostos de acordo com a invenção ou as misturas citadas acima.

As substâncias ativas de acordo com a invenção também são
 5 apropriadas para combate de pragas animais, particularmente, de insetos, aracnídeos e ácaros, que ocorrem em espaços fechados, tais como, por exemplo, residências, galpões de fábricas, escritórios, cabines de veículos e similar. Elas podem ser usadas para combate dessas pragas em produtos de inseticidas domésticos, sozinhos ou em combinação com outras substân-
 10 cias ativas e adjuvantes. Elas são eficazes contra espécies sensíveis e resistentes, bem como contra todos os estágios de desenvolvimento. A essas pragas pertencem:

Da ordem dos Scorpionidea, por exemplo, *Buthus occitanus*.

Da ordem dos Acarina, por exemplo, *Argas persicus*, *Argas re-*
 15 *flexus*, *Bryobia ssp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Tribicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Da ordem dos Araneae, por exemplo, *Aviculariidae*, *Araneidae*.

20 Da ordem dos Opiliones, por exemplo, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Da ordem dos Isopoda, por exemplo, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

25 Da ordem dos Diplopoda, por exemplo, *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus spp.*

Da ordem dos Chilopoda, por exemplo, *Geophilus spp.*

Da ordem dos Zygentoma, por exemplo, *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

30 Da ordem dos Blattaria, por exemplo, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora spp.*, *Parcoblatta spp.*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Da ordem dos Saltatoria, por exemplo, *Acheta domesticus*.

Da ordem dos Dermaptera, por exemplo, *Forficula auricularia*.

Da ordem dos Isoptera, por exemplo, *Kalotermea spp.*, *Reticulitermes spp.*.

5 Da ordem dos Psocoptera, por exemplo, *Lepidopterus spp.*, *Liposcelis spp.*.

Da ordem dos Coleoptera, por exemplo, *Anthonomus spp.*, *Attageus spp.*, *Dermestes spp.*, *Latheticus oryzae*, *Necrobia spp.*, *Ptinus spp.*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Da ordem dos Diptera, por exemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Chrysobothris pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila spp.*, *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus spp.*, *Sarcophaga carnaria*, *Simulium spp.*, *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Da ordem dos Lepidoptera, por exemplo, *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Da ordem dos Siphonaptera, por exemplo, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Da ordem dos Hymenoptera, por exemplo, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula spp.*, *Tetramorium caespitum*.

25 Da ordem dos Anoplura, por exemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Da ordem dos Heteroptera, por exemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma infestans*.

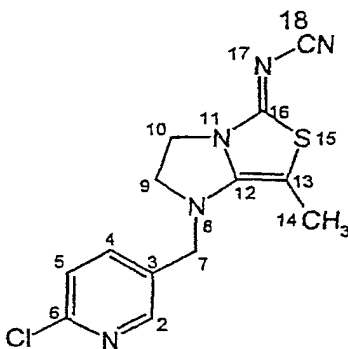
A aplicação no setor dos inseticidas domésticos dá-se sozinha ou em combinação com outras substâncias ativas, tais como ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, piretróides, reguladores de crescimento ou substâncias ativas de outras classes de inseticidas conhecidas.

A aplicação se dá em aerossóis, agentes de pulverização sem pressão, por exemplo, sprays de bomba e pulverização, dispositivos automáticos de nebulização, de fogo, de espuma, géis, produtos de evaporação com pastilhas de evaporação de celulose ou matéria sintética, evaporadores de líquido, evaporadores de gel e membrana, evaporadores acionados por hélices, sistemas de evaporação sem energia ou passivos, papéis para traças, saquinhos para traças e géis para traças, como granulados ou pós, em iscas de aspersão ou estações de iscas.

EXEMPLOS DE PRODUÇÃO

10 Exemplo I-1

1-[6-Cloro-3-piridilmetil]-5-cianimino-7-metil-4,5-dihidro-[1,3]-(diazolano-[1,2-c][1,3]-tiazolina



Em um balão de duas bocas de 100 ml são carregados 10,0 mmoles de N-(6-cloro-3-piridilmetil)-etano-1,2-diamina (XI-1) em 25 ml de etanol abs. e à temperatura ambiente são adicionados, em gotas, 1,89 g (11,0 mmoles) de cloreto de 2-cloropropanoetilesterimínio (XII) em 20 ml de etanol abs. Após adição concluída, agita-se por uma hora à temperatura ambiente. Subseqüentemente, são adicionados, em porções, sob forte agitação, 1,70 g (10,0 mmoles) do N-cianiminometilsulfanilmetanotiolato de potássio (XIV), que são agitados por uma hora à temperatura ambiente e aquecidos por 90 minutos sob refluxo. A mistura de reação é filtrada quente - diretamente em 60 ml de água. O produto de filtração é guardado por uma noite no refrigerador, com o que os produtos se cristalizam ou se apresentam como óleo. Nos dois casos, a precipitação é recristalizada de etanol.

Ponto de fusão : 130°C

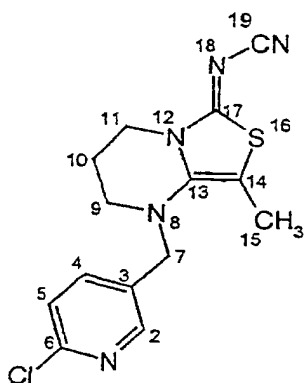
Rendimento: 0,82 g (27% da teoria)

$^1\text{H-RMN}_{300}$ (DMSO- d_6 / TMS)

- 5 δ / ppm = 2,04 (s, 3 H, H-14), 3,71 (m, 2 H, H-9), 3,87 (m, 2 H, H-10), 4,49 (s, 2H, H-7), 7,56 (d, 1 H, H-5, $J = 8,2$ Hz), 7,87 (dd, 1 H, H-4, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,5$ Hz), 8,43 (d, 1H, H-2, $J = 2,5$ Hz).

Exemplo I-2

1-[6-Cloro-3-piridilmetil-6-cianimino-8-metil-1,2,3,4,5,8a,5,6-octahidro-[1.3]-tiazolino-[3.4- α]-pirimidina



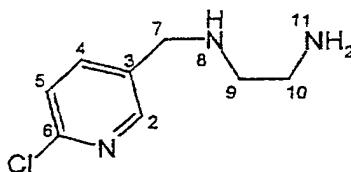
- 10 é produzida analogamente ao Exemplo I-1, sob uso de N-(6-cloro-3-piridilmetil)-propano-1,2-diamina (XI-2).

Ponto de fusão: 153°C

Rendimento: 1,09 g (34% da teoria)

$^1\text{H-RMN}_{300}$ (DMSO- d_6 / TMS)

- 15 δ / ppm = 1,92 (qui, 2 H, H-10, $^3J = 5,9$ Hz), 2,06 (s, 3 H, H-15), 3,05 (t, 2 H, H-9, $^3J = 5,6$ Hz), 3,77 (t, 2 H, H-11, $^3J = 6,3$ Hz), 4,40 (s, 2 H, H-7), 7,55 (d, 1 H, H-5, $J = 8,2$ Hz), 7,88 (dd, 1H, H-4, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,5$ Hz), 8,41 (d, 1 H, H-2, $J = 2,5$ Hz).

Exemplo (XI-1)

Em 100 ml de acetonitrila abs. 0,06 mol de etano-1,2-diamina (3,61 g) são misturados à temperatura ambiente com 2,6 ml de trietilamina abs. No espaço de duas horas são adicionados em gotas, muito lentamente,

5 3,24 g (0,02 mol) de 6-cloro-3-clorometil-piridina (CCMP) em 100 ml de acetonitrila abs. e agitados por 20 horas. Depois, a mistura de reação é filtrada, liberada do solvente no evaporador de rotação, sob pressão reduzida, e destilada de modo fracionado no alto vácuo.

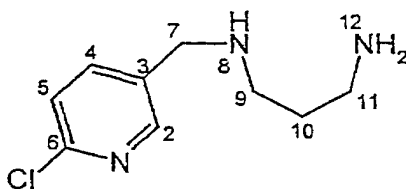
Ponto de ebulição : 120°C / 0,05 mbar

10 Rendimento: 2,45 g (65% da teoria)

$^1\text{H-RMN}_{300}$ (CDCl_3 / TMS)

δ / ppm = 1,41 (br, 3 H, H-8 u. H-11), 2,68 (m, 2 H, H-10), 2,83 (m, 2 H, H-9), 3,80 (s, 2 H, H-7), 7,29 (d, 1 H, H-5, $J = 8,1$ Hz), 7,68 (dd, 1 H, H-4, $J = 8,1$ Hz, $J = 2,5$ Hz), 8,34 (d, 1 H, H-2, $J = 2,5$ Hz).

15 **Exemplo (XI-2)**



é obtido analogamente ao Exemplo (XI-1), sob uso de propano-1,2-diamina (4,45 g).

Ponto de ebulição : 125°C / 0,05 mbar

Rendimento: 2,48 g (62% da teoria)

20 $^1\text{H-RMN}_{300}$ (CDCl_3 / TMS)

δ / ppm = 1,38 (br, 3 H, H-8 u. H-12), 1,65 (qui, 2 H, H-10, $^3J = 6,8$ Hz), 2,69 (t, 2 H, H-11, $^3J = 6,8$ Hz), 2,78 (t, 2 H, H-9, $^3J = 6,8$ Hz), 3,79 (s, 2 H, H-7),

7,29 (d, 1 H, H-5, $J = 8,1$ Hz), 7,68 (dd, 1 H, H-4, $J = 8,1$ Hz, $J = 2,4$ Hz), 8,34 (d, 1 H, H-2, $J = 2,4$ Hz).

Exemplo (XIV)

Potássio-N-cianiminometilsulfanilmetanotiolato

- 5 a) Produção do sal dipotássico de ácido cianimidoditiocarbônico

Em um balão de quatro bocas com agitador de KPG, funil de gotejamento, termômetro e refrigerador de refluxo, 21,0 g (0,50 mol) de cianamida em 40 ml de etanol são levados a 0°C, sob atmosfera de nitrogênio. Nessa temperatura, são adicionados em gotas, sucessivamente, 41,9 g
10 (0,55 mol) de sulfeto de carbono e, depois, 56,1 g (1,00 mol) de hidróxido de potássio em 180 ml de etanol, de tal modo que a temperatura interna não ultrapassa 5°C (aproximadamente quatro horas). Após adição concluída, o banho de refrigeração é removido e durante a noite agita-se à temperatura ambiente. O sólido formado é filtrado (precipitação muito fina, entope rapi-
15 damente os poros das fritas), lavado com etanol e secado no vácuo. O sal formado é higroscópico e na filtração, só deve entrar em contato com ar/umidade do ar por pouco tempo. O sal é usado na etapa seguinte como produto bruto. O rendimento situa-se em 75-80% da teoria.

- b) Potássio-N-cianiminometilsulfanilmetanotiolato

20 77,7 g (0,40 mmol) do produto bruto são dissolvidos em uma mistura de 270 ml de acetona e 300 ml de água e levados a 0°C. Nessa temperatura, são adicionados em gotas, lentamente, por três horas, sob forte agitação, 56,8 g (0,40 mol) de iodeto de metila em 150 ml de acetona. Após adição concluída, a mistura de reação é agitada adicionalmente por uma
25 hora, a 0°C, e por três horas, à temperatura ambiente. No evaporador de rotação todos os solventes são removidos até a secagem. O resíduo é absorvido em 250 ml de acetona abs. e concentrado até a metade no evaporador de rotação. Para cristalização do iodeto de potássio formado, a mistura de reação é deixada durante a noite no refrigerador. O sólido formado é fil-
30 trado e o produto de filtração é concentrado adicionalmente, quase até a secagem. No frio, o produto desejado precipita-se. O último procedimento, para a remoção completa do iodeto de potássio, pode agora ser repetido. O ren-

dimento situa-se em 75-80% da teoria. Os dados analíticos coincidem com a literatura.

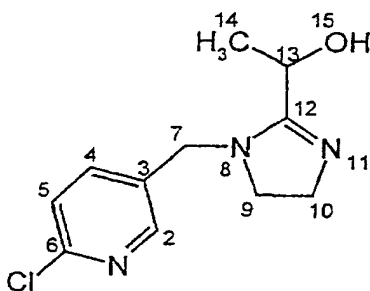
Exemplo (XII-1)

Cloreto de 2-cloropropanoetilesterimínio

- 5 (compare S. Shibata et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55(11), 3546-3551 (1982))

Em um balão segurado e tarado com nitrogênio, 35,00 g de dietiléter abs., 2,30 g (50,0 mmoles) de etanol abs. e 4,48 g (50,0 mmoles) de 2-cloropropanonitrila são levados para 0-5°C. Depois, sob agitação moderada são introduzidos lentamente, no espaço de 45 - 60 minutos, 1,80 g (50,0
10 mmoles) de gás clorídrico, seco por ácido sulfúrico conc. A quantidade introduzida de gás clorídrico é determinada por repesagem do balão. Nesse caso, deve ser observada uma constante exclusão de umidade. A mistura de reação é levada, sob agitação constante, no espaço de 20 horas, à temperatura ambiente, sendo que o produto se cristaliza como pó branco. Para
15 cristalização completa, a mistura de reação é guardada no frio por mais um dia, filtrada e o produto bruto, que é utilizado sem processamento adicional, é seco no alto vácuo, à temperatura ambiente. Como ligeiros vestígios em água decompõem o produto, não foram realizados exames analíticos. O rendimento situa-se em 50 - 60% da teoria.

20 Exemplo (XV-1)



Em 25 ml de etanol abs. 1,86 g (10,0 mmoles) de N-(6-cloro-3-piridilmetil)-etano-1,2-diamina (XI-1) são dissolvidos e misturados, em gotas, à temperatura ambiente, com uma solução de 1,89 g (11,0 mmoles) de cloreto de 2-cloro-propanoetilesterimínio (XII-1) em 20 ml de etanol abs. Após
25 adição concluída, agita-se por uma hora, à temperatura ambiente. Para eli-

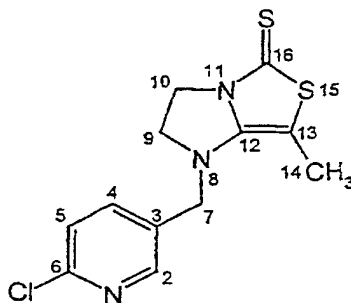
minação do amoníaco formado, uma corrente de nitrogênio moderada é guiada pela mistura de reação, sob forte agitação, filtra-se e, sob pressão reduzida, o solvente é removido no evaporador de rotação. O resíduo oleoso é absorvido em 25 ml de etanol, misturado sobre o banho de gelo com 4,0 ml de lixívia de sódio com concentração de 10% e agitado por uma hora à temperatura ambiente. Para isolamento do produto, filtra-se, remove-se o solvente e purifica-se o resíduo oleoso com etilacetato / metanol 2 / 1 ($R_f = 0,2$) sobre sílica-gel.

Rendimento: 1,69 g (71% da teoria)

10 $^1\text{H-RMN}_{300}$ (DMSO- d_6 / TMS)

δ / ppm = 1,22 (d, 3 H, H-14, $^3J = 6,9$ Hz), 2,83 (ddd, 1 H, H-9, $^2J = 12,8$ Hz, $^3J = 9,8$ Hz, $^3J = 4,3$ Hz), 2,99 (ddd, 1 H, H-9, $^2J = 12,8$ Hz, $^3J = 4,7$ Hz, $^3J = 3,3$ Hz), 3,15 (dt, 1 H, H-10, $^2J = 11,4$ Hz, $^3J = 4,0$ Hz), 3,31 (ddd, 1 H, H-10 $^2J = 11,4$ Hz, $^3J = 9,8$ Hz, $^3J = 4,7$ Hz), 4,51 (m, 2 H, H-7), 7,50 (d, 1 H, H-5, $J = 8,2$ Hz), 7,73 (dd, 1 H, H-4, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,5$ Hz), 8,32 (d, 1 H, H-2, $J = 2,5$ Hz).

Exemplo (XVI-1)



0,76 g (10,0 mmoles) de sulfeto de carbono em 10 ml de etanol abs. são misturados, em gotas, sobre o banho de gelo com uma solução de 0,23 g (10,0 mmoles) de sódio em 5 ml de etanol abs. e, após a adição concluída, agitados por 30 minutos à temperatura ambiente. Essa solução é adicionada, em gotas, sobre o banho de gelo, ao produto bruto (XV-1), que está dissolvido em 25 ml de etanol, lentamente levada à temperatura ambiente e aquecida por 90 minutos sob refluxo. Subseqüentemente, filtra-se a quente e o produto de filtração é concentrado. O produto forma-se na forma de cristais amarelo-claros. Para purificação, recristaliza-se de etanol.

Ponto de fusão: 126°C

Rendimento: 1,36 g (54% da teoria aplicada ao XV-1)

^1H -RMN₃₀₀ (DMSO- d_6 / TMS)

5 δ / ppm = 2,01 (s, 3 H, H-14), 3,72 (m, 2 H, H-9), 3,88 (m, 2H, H-10), 4,47 (s, 2H, H-7), 7,55 (d, 1H, H-5, $J = 8,2$ Hz), 7,88 (dd, 1 H, H-4, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,5$ Hz), 8,44 (d, 1 H, H-2, $J = 2,5$ Hz).

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

Exemplo 1

Teste com baratas - Processo de imersão

10 Animais de teste: Terceiro estágio de larva de *Periplaneta americana*

Solvente: Dimetilsulfóxido

20 mg de substância ativa são dissolvidos em um ml de dimetilsulfóxido. Para fins da produção de uma formulação apropriada, dilui-se a solução de substância ativa com água para a concentração respectivamente
15 desejada.

20 ml da preparação de substância ativa são colocados com pipeta em um tubinho (diâmetro 1,5 cm, H 10 cm). Quatro larvas de barata são anestesiadas com CO_2 e transferidas para um tubinho (diâmetro 1,2 cm, H 9 cm) com 3 furos (no fundo e 5 cm abaixo da borda superior). O tubinho é fe-
20 chado com um tampão e mantido por 30 minutos à temperatura ambiente, até que todas as larvas de barata voltassem a mostrar atividade normal. O tubinho é imerso por 60 segundos na preparação de substância ativa, sendo que todas as larvas de barata são totalmente umectadas. Após o esco-
25 rimento do líquido, as larvas de barata são transferidas para discos de filtro em recipientes de PP (diâmetro 9,7 cm, H 8 cm).

Depois de 2 e 24 horas, bem como depois de 7 dias, é determinada a eficácia da preparação de substância ativa. Nesse caso, 100% significa que todas as larvas de barata foram exterminadas; 0% significa que ne-
nhuma das larvas de barata foi exterminada.

30 Nesse teste, por exemplo, os seguintes compostos dos exemplos de produção mostram um efeito suficiente:

	% de Efeito (7 d)		
Composto	1000 ppm	300 ppm	100 ppm
I-1	100	100	100

Exemplo 2

Teste de larvas de "blow-fly" / Efeito inibidor de desenvolvimento

Animais de teste: Larvas de *Lucilia cuprina*

- 5 Solvente: Dimetilsulfóxido

20 mg de substância ativa são dissolvidos em um ml de dimetilsulfóxido. Para fins da produção de uma formulação apropriada, dilui-se a solução de substância ativa com água para a concentração respectivamente desejada.

- 10 Aproximadamente 20 larvas de *Lucilia* são colocadas em um tubinho de teste, que contém aproximadamente 1 cm³ de carne de cavalo e 0,5 ml da preparação de substância ativa a ser testada. Depois de 48 horas, é determinada a eficácia da preparação de substância ativa como % de mortalidade de larvas.

- 15 Os tubinhos de teste são subseqüentemente transferidos para copos com fundo coberto de areia. Após mais 12 dias, os tubinhos de teste são retirados e as pupas e moscas são contadas. Como efeito inibitório de desenvolvimento é indicada a inibição de eclosão após 1,5 vez a duração de desenvolvimento de um controle não-tratado, em % (comparação de pupas com moscas eclodidas).

- 20 Nesse teste, por exemplo, os seguintes compostos dos exemplos de produção mostram um efeito suficiente:

	% de Efeito (mortalidade das larvas)		
Composto	1000 ppm	300 ppm	100 ppm
I-1	100	100	100

Exemplo 3

Teste com pulgas de gatos / administração oral

Animais de teste: Adultos de *Ctenocephalides felis*

Solvente: Dimetilsulfóxido (DMSO)

- 5 Para fins da produção de uma formação apropriada, de 20 mg de substância ativa com 1 ml de DMSO é preparada uma solução de substância ativa apropriada. 20 µl dessa formulação são adicionados a 4 ml de sangue bovino citrado e misturados.

- Vinte pulgas adultas em jejum (*Ctenocephalides felis*, linhagem "Georgi") são introduzidas em uma câmara (diâmetro 5 cm), que está fechada em cima e em baixo com gaze. Sobre a câmara é colocado um cilindro metálico, cujo lado inferior está fechado com parafilme. O cilindro contém os 4 ml de sangue-formulação de substância ativa, que pode ser absorvida pelas pulgas pela membrana de parafilme. Enquanto o sangue é aquecido para 15 37°C, na área das câmaras das pulgas é ajustada uma temperatura de 25°C. Os controles são misturados com o mesmo volume de DMSO, sem adição de um composto. São realizadas determinações triplas.

Depois de 24 h, a mortalidade é determinada em %.

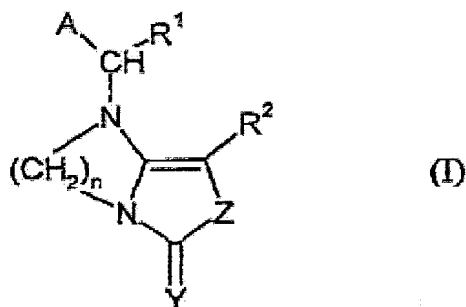
- Compostos que no espaço de 24 h obtêm pelo menos um extermínio de 25% das pulgas são avaliadas como eficazes.

Nesse teste, por exemplo, os seguintes compostos dos exemplos de produção mostram um efeito suficiente:

	% de Efeito (mortalidade das larvas)
Composto	100 ppm
I-1	30

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos, caracterizados pelo fato de que apresentam a fórmula (I):



nos quais

5 A representa tiazolila ou piridila, que são opcionalmente, respectivamente substituídas com halogênio ou C₁-C₃-alquila; ou

A representa um radical de tetrahydrofurila, opcionalmente substituído com halogênio ou C₁-C₃-alquila;

R¹ representa hidrogênio ou metila;

10 R² representa, de modo particularmente preferido, hidrogênio, metila, ou representa fenila, opcionalmente substituída com halogênio, ciano ou representa metila, etila, metóxi ou etóxi, respectivamente, opcionalmente substituída com flúor ou cloro, ou representa tiazolila, piridila ou pirazinila;

n representa 2 ou 3;

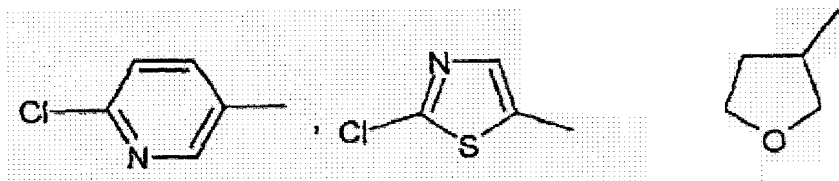
15 Y representa NCN ou NNO₂;

Z representa S ou NR³; e

R³ representa hidrogênio ou metila.

2. Compostos da fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que:

20 A representa um dos radicais:



R¹ representa hidrogênio ou metila;

R² representa hidrogênio ou metila;

n representa 2 ou 3;

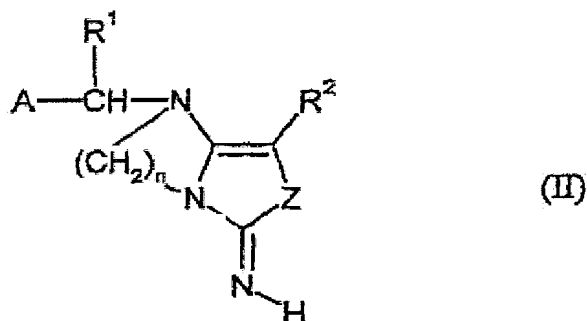
Y representa NCN; ou

Y representa NNO₂;

Z representa, de modo especialmente preferido, S ou NR³;

5 R³ representa hidrogênio ou metila.

3. Processo para produção de compostos da fórmula (I), como definidos na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que se reagem compostos da fórmula (II):



10 com reagentes de cianização apropriados ou com reagentes de nitração apropriados.

4. Agentes para combate de pragas animais, caracterizados pelo fato de conterem pelo menos um composto da fórmula (I), como definido na reivindicação 1.

15 5. Uso de compostos da fórmula (I), como definidos na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser para combater pragas animais selecionadas de insetos, aracnídeos, nematoides e ectoparasitas.

20 6. Produção de agentes para combater pragas animais selecionadas de insetos, aracnídeos, nematoides e ectoparasitas, caracterizada pelo fato de que misturam-se compostos da fórmula (I), como definidos na reivindicação 1, com diluentes e/ou tensoativos.

RESUMO

Patente de Invenção: **"AZÓIS DE AÇÃO INSETICIDA, PROCESSO PARA PRODUÇÃO E USO DOS MESMOS, BEM COMO AGENTES PARA COMBATE DE PRAGAS ANIMAIS E PRODUÇÃO DOS REFERIDOS AGENTES".**

5

A presente invenção refere-se a novos compostos heterocíclicos, a processos para produção dos mesmos e ao uso dos mesmos como defensivos para plantas, particularmente para combate de pragas animais.