



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

(21) **PI 0712704-9 A2**

(22) Data de Depósito: 15/06/2007
(43) Data da Publicação: 03/07/2012
(RPI 2165)



(51) *Int.Cl.:*
C07D 405/06
C07D 405/14
C07D 409/14
C07D 413/14
C07D 417/14
A01N 43/653
A01N 43/74
A01P 3/00

(54) **Título:** COMPOSTO, USO DE COMPOSTOS, COMPOSIÇÃO DE PROTEÇÃO DE COLHEITA, SEMENTE, E, PROCESSO PARA COMBATER FUNGOS FITOPATOGÊNICOS

(30) **Prioridade Unionista:** 21/06/2006 EP 06115766.5

(73) **Titular(es):** Basf Aktiengesellschaft

(72) **Inventor(es):** Alice Glättli, Bernd Müller, Jan Klaas Lohmann, Jens Renner, Jochen Dietz, Sarah Ulmschneider, Thomas Grote

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

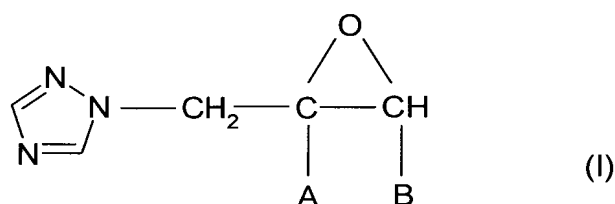
(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007055932 de 15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/147778de 27/12/2007

(57) **Resumo:** COMPOSTO, USO DE COMPOSTOS, COMPOSIÇÃO DE PROTEÇÃO DA COLHEITA, SEMENTE, E, PROCESSO PARA COMBATER FUNGOS FITOPATOGÊNICOS. A presente invenção diz respeito a azolilmetiloxiranos da fórmula geral I em que A é fenila que é substituído por dois E, B é piridila, tienila, tiazolila, oxazolila ou furila não substituído ou é fenila que é opcionalmente substituído por um a três dos seguintes substituintes: halogênio, NO₂, amino, alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloalquila C₁-C₄, haloalcóxi C₁-C₄, alquilamino C₁-C₄, dialquilamio C₁-C₄, tio ou alquiltio C₁-C₄, com a condição de que B não seja o-metilfenila se A for 2,4-difluorofenila, e aos sais de adição de ácido compatíveis a planta ou seus sais metálicos, ao uso dos compostos da fórmula I para combater fungos fitopatogênicos e as composições compreendendo estes compostos.

“COMPOSTO, USO DE COMPOSTOS, COMPOSIÇÃO DE PROTEÇÃO DA COLHEITA, SEMENTE, E, PROCESSO PARA COMBATER FUNGOS FITOPATOGÊNICOS”

5 A presente invenção diz respeito a azolimetiloxiranos da fórmula geral I



em que

A é fenila que é substituído por dois F,

10 B é piridila, tienila, tiazolila, oxazolila ou furila não substituído ou é fenila que é substituído por um a três dos seguintes substituintes: halogênio, NO₂, amino, alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloaquila C₁-C₄, haloalcóxi C₁-C₄, alquilamino C₁-C₄, dialquilamio C₁-C₄, tio ou alquiltio C₁-C₄,

15 com a condição de que B não seja o-metilfenila se A for 2,4-difluorofenila, e aos sais de adição de ácido compatíveis com a planta ou seus sais metálicos.

Além disso, a invenção diz respeito ao uso dos compostos da fórmula I para combater fungos fitopatogênicos e a composições compreendendo estes compostos.

20 Azolimetiloxiranos, sua preparação e seu uso na proteção da colheita são conhecidos, por exemplo, pela EP-A 0 094 564 e EP-A 0 196 038.

Azolimetiloxiranos que carregam uma substituinte hetarila no anel oxirano são conhecidos pela EP-A 0 421 125.

25 Os azolimetiloxiranos descritos já têm boa a muito boa atividade fungicida contra inúmeros patógenos; entretanto, foi o objetivo da presente invenção fornecer azolimetiloxiranos inéditos tendo melhor

atividade fungicida.

Este objetivo foi alcançado com os compostos da fórmula I descritos no início.

5 Devido ao caráter básico de seus átomos de nitrogênio, o composto I é capaz de formar sais ou adultos com ácidos inorgânicos ou orgânicos ou com íons metálicos.

Exemplos de ácidos inorgânicos são ácidos hidroalícos, tais como fluoreto de hidrogênio, cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio e iodeto de hidrogênio, ácido carbônico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido
10 nítrico.

Ácidos orgânicos adequados são, por exemplo, ácido fórmico e ácidos alcanóicos, tais como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético e ácido propiônico, e também ácido glicólico, ácido tiociânico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzóico, ácido cinâmico,
15 ácido oxálico, ácidos alquilsulfônicos (ácidos sulfônicos tendo radicais alquila de cadeia reta ou ramificada de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfônicos ou ácidos arildissulfônicos (radicais aromáticos, tais como fenila e naftila, que carregam um ou dois grupos de ácido sulfônico), ácidos alquilfosfônicos (ácidos fosfônicos tendo radicais alquila de cadeia reta ou
20 ramificada de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfônicos ou ácidos arildifosfônicos (radicais aromáticos, tais como fenila e naftila, que carregam um ou dois grupos de ácido fosfórico), onde os radicais alquil ou arila podem carregar substituintes adicionais, por exemplo, ácido p-toluenesulfônico, ácido salicílico, ácido p-aminossalicílico, ácido 2-fenoxibenzóico, ácido 2-
25 acetobenzóico etc.

Íons metálicos adequados são em particular os íons dos elementos do segundo grupo principal, em particular cálcio e magnésio, do terceiro e quarto grupo principal, em particular alumínio, estanho e chumbo e também dos elementos de grupos de transição um a oito, em particular cromo,

manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco e outros. Preferência particular é dada aos íons metálicos dos elementos de grupos de transição do quarto período. Os metais podem estar presentes nas várias valências que eles podem assumir.

5 A preparação dos compostos da fórmula I é conhecida e descrita em detalhes em EP-A 0 094 564, EP-A 0 196 038 e EP-A 0 421 125.

Nas definições dos símbolos dadas na fórmula anterior, são usados termos coletivos que são em geral representativos dos substituintes a seguir:

10 Halogênio: flúor, cloro, bromo e iodo;

Alquila e as frações de alquila dos grupos compostos tais como alquilamino: radicais hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada saturada tendo preferivelmente 1 a 4 átomos de carbono, tais como metila, etila, propila, 1-metiletila, butila, 1-metilpropila, 2-metilpropila e 1,1-
15 dimetiletila.

Haloalquila: alquila mencionada anteriormente, onde alguns ou todos os átomos de hidrogênio nestes grupos são substituídos por átomos de halogênio mencionados anteriormente. Em uma modalidade, os grupos alquila são substituídos pelo menos uma vez ou completamente por um átomo
20 de halogênio particular, preferivelmente flúor, cloro ou bromo. Em uma modalidade adicional, os grupos alquila são parcialmente ou completamente halogenados por diferentes átomos de halogênio; no caso de substituições de halogênio mistas, é preferida a combinação de cloro e flúor. Preferência particular é dada a haloalquila (C_1-C_4), mais preferivelmente haloalquila
25 (C_1-C_2), tais como clorometila, bromometila, diclorometila, triclorometila, fluorometila, difluorometila, trifluorometila, clorofluorometila, diclorofluorometila, clorodifluorometila, 1-cloroetila, 1-bromoetila, 1-fluoroetila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, 2-cloro-2-fluoroetila, 2-cloro-2,2-difluoroetila, 2,2-dicloro-2-fluoroetila, 2,2,2-

tricloroetila, pentafluoroetila ou 1,1,1-trifluoroprop-2-ila.

Alcóxi: um grupo alquila definida anteriormente que é anexado por meio de um oxigênio, preferivelmente tendo 1 a 4 átomos de carbono. Exemplos de grupos alcóxi preferidos são: metóxi, etóxi, n-propóxi, 1-metiletóxi, butóxi, 1-metilpropóxi, 2-metilpropóxi ou 1,1-dimetiletóxi.

Haloalcóxi: alcóxi definido anteriormente, onde alguns ou todos os átomos de hidrogênio nestes grupos são substituídos por átomos de halogênio descritos anteriormente na categoria de haloalquila, em particular flúor, cloro ou bromo. Exemplos de radicais haloalcóxi preferidos são

10 OCH_2F , OCHF_2 , OCF_3 , OCH_2Cl , OCHCl_2 , OCCl_3 , clorofluorometóxi, diclorofluorometóxi, clorodifluorometóxi, 2-fluoroetóxi, 2-cloroetóxi, 2-bromoetóxi, 2-iodoetóxi, 2,2-difluoroetóxi, 2,2,2-trifluoroetóxi, 2-cloro-2-fluoroetóxi, 2-cloro-2,2-difluoroetóxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetóxi, 2,2,2-tricloroetóxi, OC_2F_5 , 2-fluoropropóxi, 3-fluoropropóxi, 2,2-difluoropropóxi,

15 2,3-difluoropropóxi, 2-cloropropóxi, 3-cloropropóxi, 2,3-dicloropropóxi, 2-bromopropóxi, 3-bromopropóxi, 3,3,3-trifluoropropóxi, 3,3,3-tricloropropóxi, $\text{OCH}_2\text{-C}_2\text{F}_5$, $\text{OCF}_2\text{-C}_2\text{F}_5$, 1-(CH_2F)-2-fluoroetóxi, 1-(CH_2Cl)-2-cloroetóxi, 1-(CH_2Br)-2-bromoetóxi, 4-fluorobutóxi, 4-clorobutóxi, 4-bromobutóxi ou nonafluorobutóxi.

20 Alquiltio: alquila definida anteriormente que é anexado por meio de um átomo de enxofre.

Os compostos inéditos da fórmula I contém centros quirais e são em geral obtidos na forma de racematos ou coma misturas diastereômeras de formas eritro e treo. Os diastereômeros eritro e treo dos compostos de

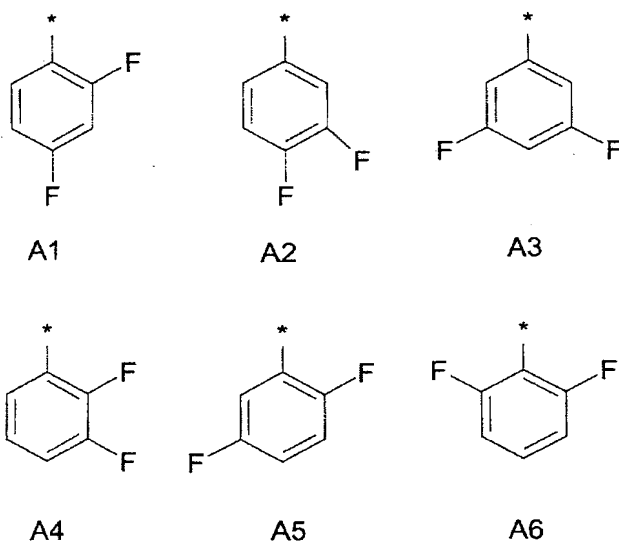
25 acordo com a invenção podem ser separados e isolados na forma pura, por exemplo, com base nas suas diferentes solubilidades ou por cromatografia em coluna. Usando métodos conhecidos, tais pares uniformes de diastereômeros podem ser usados para obter enantiômeros uniformes. Adequados para uso como agentes antimicrobianos são tanto os diastereômeros quanto os

enantiômeros uniformes e misturas destes obtidas na síntese. Isto aplica-se correspondentemente à composições fungicidas. É dada a preferência aqui aos pares de enantiômeros ou enantiômeros com arranjo cis de anel B e substituinte triazolilmetila.

5 Os compostos de acordo com a invenção podem estar presentes em várias modificações cristalinas que podem diferir em sua atividade biológica. Eles são igualmente fornecidos pela presente invenção.

10 Nos compostos da fórmula I de acordo com a invenção ou nos compostos da fórmula I usados de acordo com a invenção, os seguintes significados dos substituintes, em cada caso por si próprio ou em combinação, são particularmente preferidos. Aqui, os substituintes preferidos ou combinações preferidas de substituintes se aplicam, se apropriado, correspondentemente aos precursores dos compostos de acordo com a invenção.

15 O substituinte A é fenila que é substituído por dois F, de maneira que resulte em um total de seis substituintes A1 a A6 das fórmulas seguintes:



De acordo com uma modalidade, A é A1 ou A2.

De acordo com uma modalidade preferida, A é A1.

20 Uma modalidade adicional diz respeito aos compostos I em

que B é piridila, tienila, tiazolila, oxazolila ou furila não substituído.

De acordo com uma modalidade preferida, B é piridila ou tienila.

5 De acordo com uma modalidade preferida adicional, B é piridila.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, B é fenila que é substituído por um a três dos seguintes substituintes: halogênio, NO₂, amino, alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloalquila C₁-C₄, haloalcóxi C₁-C₄, alquilamino C₁-C₄, dialquilamio C₁-C₄, tio ou alquiltio C₁-C₄.

10 Em uma modalidade adicional, B é fenila que é substituído por um a três dos seguintes substituintes: halogênio, alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloalquila C₁-C₄ ou haloalcóxi C₁-C₄.

Em uma modalidade adicional, B é fenila que é substituído por um a três halogênios.

15 Em particular, em consideração ao seu uso, é dada a preferência aos compostos I de acordo com a invenção compilados nas tabelas 2 a 6 a seguir. Os grupos mencionados para um substituinte nas tabelas são além disso por si, independentemente da combinação em que eles estão mencionados, uma modalidade particularmente preferida do substituinte em

20 questão.

Tabela 1

Linha	Substituinte B
1-1	2-metilfenila
1-2	3-metilfenila
1-3	4-metilfenila
1-4	2-metoxifenila
1-5	3-metoxifenila
1-6	4-metoxifenila
1-7	2-clorofenila
1-8	3-clorofenila
1-9	4-clorofenila
1-10	2-fluorofenila
1-11	3-fluorofenila
1-12	4-fluorofenila
1-13	2-cloro-3-metoxifenila

1-14	2-cloro-4-metoxifenila
1-15	2,3-diclorofenila
1-16	2,4-diclorofenila
1-17	3,4-diclorofenila
1-18	2,3-difluorofenila
1-19	2,4-difluorofenila
1-20	2-cloro-3-fluorofenila
1-21	2-cloro-4-fluorofenila
1-22	2-piridila
1-23	3-piridila
1-24	4-piridila
1-25	2-tienila
1-26	3-tienila
1-27	tiazol-4-ila
1-28	tiazol-5-ila
1-29	oxazol-4-ila
1-30	oxazol-5-ila
1-31	2-furila

Tabela 2

Compostos da fórmula I em que A é A1 e B corresponde em cada caso a um substituinte de uma linha da tabela 1, com a exceção de 2-metilfenila.

5 Tabela 3

Compostos da fórmula I em que A é A2 e B corresponde em cada caso a um substituinte de uma linha da tabela 1.

Tabela 4

10 Compostos da fórmula I em que A é A3 e B corresponde em cada caso a um substituinte de uma linha da tabela 1.

Tabela 5

Compostos da fórmula I em que A é A4 e B corresponde em cada caso a um substituinte de uma linha da tabela 1.

Tabela 6

15 Compostos da fórmula I em que A é A5 e B corresponde em cada caso a um substituinte de uma linha da tabela 1.

Tabela 7

Compostos da fórmula I em que A é A6 e B corresponde em cada caso a um substituinte de uma linha da tabela 1.

Os compostos I são adequados como fungicidas. Eles são distintos por uma excelente atividade contra um amplo espectro de fungos fitopatogênicos da classe dos Ascomicetos, Deuteromicetos, Oomicetos e Basidiomicetos, em particular da classe dos Oomicetos. Alguns deles são sistemicamente efetivos e podem ser usados na proteção da colheita como fungicidas foliares, como fungicidas para tratamento de sementes e como fungicidas do solo.

Eles são particularmente importantes no controle de uma pluralidade de fungos em várias plantas de colheita, tais como trigo, centeio, cevada, aveias, arroz, milho, capim, bananas, algodão, soja, café, cana de açúcar, vinhas, frutas e plantas ornamentais e plantas leguminosas, tais como pepinos, feijões, tomates, batatas e abóboras e nas sementes destas plantas.

Eles são especialmente adequados para controlar as seguintes doenças de plantas:

- 15
 - Espécies de *Alternaria* em vegetais, óleo de semente de colza, beterraba e fruta e arroz, tais como, por exemplo, *A. solani* ou *A. alternata* em batatas e tomates;
 - Espécies de *Afanomyces* no beterraba e vegetais;
 - Espécies de *Ascochyta* em cereais e vegetais;
- 20
 - Espécies de *Bipolaris* e *Drechslera* no milho, cereais, arroz e grama, tal como, por exemplo, *D. maydis* no milho;
 - *Blumeria graminis* (oídio) em cereais;
 - *Botrytis cinerea* (mofo cinzento) em morangos, vegetais, flores e videiras;
- 25
 - *Bremia lactucae* no alface;
 - Espécies de *Cercospora* no milho, soja, arroz e beterraba;
 - Espécies de *Cochliobolus* no milho, cereais, arroz, tais como, por exemplo, *Cochliobolus sativus* em cereais, *Cochliobolus miyabeanus* no arroz;

- Espécies de *Colletotricum* na soja e algodão;
 - Espécies de *Drechslera*, espécies de *Pyrenofora* no milho, cereais, arroz e grama, tais como, por exemplo, *D. teres* na cevada ou *D. tritici-repentis* no trigo;
- 5
- Esca em videiras, causada por *Faeoacremonium chlamydosporium*, *F. Aleofilum* e *Formitipora punctata* (sinônimo *Fellinus punctatus*);
 - Espécies de *Exserohilum* no milho;
 - *Erysife cichoracearum* e *Sphaerotheca fuliginea* em plantas de pepino;
- 10
- Espécies de *Fusarium* e *Verticillium* em várias plantas, tais como, por exemplo, *F. graminearum* ou *F. culmorum* em cereais ou *F. oxysporum* em uma pluralidade de plantas, tais como, por exemplo, tomates;
 - *Gaeumanomyces graminis* em cereais;
- 15
- Espécies de *Gibberella* em cereais e arroz (por exemplo *Gibberella fujikuroi* no arroz);
 - *Grainstaining complex* no arroz;
 - Espécies de *Helminthosporium* no milho e arroz;
 - *Michrodochium nivale* em cereais;
- 20
- Espécies de *Mycosphaerella* em cereais, bananas e amendoins, tais como, por exemplo, *M. graminicola* no trigo ou *M.fijiensis* em bananas;
 - Espécies de *Peronospora* no repolho e plantas bulbosas, tais como, por exemplo, *P. brassicae* no repolho ou *P. destructor* na cebola;
- 25
- *Fakopsara pachyrhizi* e *Fakopsara meibomiae* na soja;
 - Espécies de *Fomopsis* na soja e girassois;
 - *Fytofthora infestans* em batatas e tomates;
 - Espécies de *Fytofthora* em várias plantas, tais como, por exemplo, *P. capsici* no pimentão;

- *Plasmopara viticola* em videiras;
- *Podosphaera leucotricha* na maçã;
- *Pseudocercospora herpotrichoides* em cereais;
- *Pseudoperonospora* em várias plantas, tais como, por exemplo, *P. cubensis* no pepino ou *P. humili* nos lúpulos;
- Espécies de *Puccinia* em várias plantas, tais como, por exemplo, *P. triticina*, *P. striformis*, *P. hordei* ou *P. graminis* em cereais ou *P. asparagi* no aspargo;
- *Piricularia oryzae*, *Corticium sasakii*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*, *Entiloma oryzae* no arroz;
- *Piricularia grisea* na grama e cereais;
- *Pythium spp.* na grama, arroz, milho, algodão, óleo de semente de colza, girassois, beterraba, vegetais e outras plantas, tais como, por exemplo, *P. ultimum* em várias plantas, *P. aphanidermatum* na grama;
- Espécies de *Rhizoctonia* no algodão, arroz, batatas, grama, milho, óleo de semente de colza, batatas, beterraba, vegetais e em várias plantas, tais como, por exemplo, *R. solani* na beterraba e várias plantas;
- *Rhynchosporium secalis* na cevada, centeio e triticales;
- Espécies de *Sclerotinia* em óleo de semente de colza e girassois;
- *Septoria tritici* e *Stagonospora nodorum* no trigo;
- *Erysife* (sinônimo *Uncinula*) *necator* em videiras;
- Espécies de *Setosphaeria* no milho e grama;
- *Sfacelotheca reilinia* no milho;
- Espécies de *Thievaliopsis* na soja e algodão;
- Espécies de *Tilletia* em cereais;
- Espécies de *Ustilago* em cereais, milho e cana de açúcar, tais como, por exemplo, *U. maydis* no milho;

- Espécies de *Venturia* (sarna) em maçãs e pêras, tais como, por exemplo, *V. inaequalis* na maçã.

Eles são particularmente adequados para controlar fungos nocivos da classe dos Peronosporomicetos (sinônimo Oomicetos), tais como espécies de *Peronospora*, espécies de *Fytofthora*, *Plasmopara viticola*, espécies de *Pseudoperonospora* e espécies de *Pythium*.

Os compostos I também são adequados para controlar fungos nocivos na proteção de materiais (por exemplo, madeira, papel, dispersões de tinta, fibras ou tecidos) e na proteção de produtos armazenados. Na proteção de madeira, é dada atenção particular aos seguintes fungos nocivos: Ascomicetos, tais como *Ofiostoma spp.*, *Ceratocystis spp.*, *Aureobasidium pullulans*, *Sclerofoma spp.*, *Chaetomium spp.*, *Humicola spp.*, *Petriella spp.*, *Trichurus spp.*; Basidiomicetos, tais como *Coniofora spp.*, *Coriolus spp.*, *Gloeofillum spp.*, *Lentinus spp.*, *Pleurotus spp.*, *Poria spp.*, *Serpula spp.* e *Tyromyces spp.*, Deuteromicetos, tais como *Aspergillus spp.*, *Cladosporium spp.*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma spp.*, *Alternaria spp.*, *Paecilomyces spp.* e Zigomicetos, tal como *Mucor spp.*, e adicionalmente, na proteção de materiais, as seguintes leveduras: *Candida spp.* e *Saccharomyces cerevisiae*.

Além do mais os compostos da fórmula I e/ou os sais de adição de ácido agricolamente aceitáveis ou seus sais metálicos também podem ser usados em colheitas que são tolerantes ao ataque de insetos ou fungos através de reprodução, incluindo métodos de engenharia genética.

Os compostos I são empregados tratando os fungos ou as plantas, sementes ou materiais a ser protegidos contra ataque fúngico ou o solo com uma quantidade fungicidamente eficaz dos compostos ativos. A aplicação pode ser tanto antes quanto após a infecção dos materiais, plantas ou sementes pelos fungos.

As composições fungicidas em geral compreendem entre 0,1 e 95% em peso, preferivelmente entre 0,5 e 90% em peso do composto ativo.

Quando empregadas na proteção da colheita, as taxas de aplicação são, dependendo do tipo de efeito desejado, entre 0,01 e 2,0 kg do composto ativo por ha.

5 No tratamento de semente, as quantidades do composto ativo exigidas são em geral de 1 a 1.000 g/100 kg de semente, preferivelmente de 5 a 100 g/100 kg de semente.

10 Quando usado na proteção de materiais ou produtos armazenados, as taxas de aplicação do composto ativo dependem do tipo de área de aplicação e do efeito desejado. Quantidades aplicadas tipicamente na proteção de materiais são, por exemplo, de 0,001 g a 2 kg, preferivelmente de 0,005 g a 1 kg, do composto ativo por metro cúbico de material tratado.

Os compostos da fórmula I podem estar presentes em diferentes modificações cristalinas que podem diferir em sua atividade biológica. Eles são igualmente a matéria objeto da presente invenção.

15 Os compostos I podem ser convertidos nas formulações habituais, por exemplo, soluções, emulsões, suspensões, poeiras, pós, pastas e grânulos. A forma de aplicação depende do propósito particular; em cada caso, deve-se garantir uma distribuição fina e uniforme do composto de acordo com a invenção.

20 As formulações são preparadas de uma maneira conhecida, por exemplo, estendendo o composto ativo com solventes e/ou veículos, se desejado, usando emulsificantes e dispersantes. Solventes/auxiliares adequados para este propósito são essencialmente:

25 - água, solventes aromáticos (por exemplo, produtos Solvesso, xileno), parafinas (por exemplo, frações de óleo mineral), álcoois (por exemplo, metanol, butanol, pentanol, álcool benzílico), cetonas (por exemplo, ciclohexanona, gama-butirolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), acetatos (diacetato de glicol), glicóis, dimetilamidas de ácido graxo, ácidos graxos e ésteres de ácido graxo. Em princípio, misturas de solvente também podem ser

usadas,

- veículos tais como minerais naturais triturados (por exemplo, caulins, argilas, talco, giz) e minerais sintéticos triturados (por exemplo, sílica finamente dividida, silicatos); emulsificantes tais como emulsificantes não aniônicos e aniônicos (por exemplo, éteres de álcool graxo de polioxietileno, alquilsulfonatos e arilsulfonatos) e dispersantes tais como licores residuais de lignossulfito e metilcelulose.

Agentes tensoativos adequados para uso são metal alcalino, metal alcalino terroso e sais de amônio de ácido lignossulfônico, ácido naftalenossulfônico, ácido fenolsulfônico, ácido dibutilnaftalenossulfônico, alquilarilssulfonatos, sulfatos de alquila, alquilssulfonatos, sulfatos de álcool graxo, ácidos graxos e éteres de glicol álcool graxo sulfatados, além disso, condensados de naftaleno e derivados de naftaleno sulfonados com formaldeído, condensados de naftaleno ou de ácido naftalenossulfônico com fenol e formaldeído, éter de octifenil polioxietileno, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, éteres de poliglicol de alquilfenila, éter de poliglicol de tributilfenila, éter de poliglicol de tristearilfenila, álcoois de poliéter alquilarila, condensados de óxido de etileno de álcool e álcool graxo, óleo de rícino etoxilado, éteres de alquil polioxietileno, polioxipropileno etoxilado, acetal éter poliglicol de álcool laurílico, ésteres de sorbitol, licores residuais de lignossulfito e metilcelulose.

Adequados para a preparação de soluções diretamente pulverizáveis, emulsões, pastas ou dispersões em óleo são frações de óleo mineral de ponto de ebulição médio a alto, tais como querosene ou óleo diesel, além disso, óleos de alcatrão de carvão e óleos de origem vegetal ou animal, hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos, por exemplo, tolueno, xileno, parafina, tetraidronaftaleno, naftalenos alquilados ou seus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, cicloexanol, cicloexanona, isoforona, solventes fortemente polares, por exemplo, dimetil sulfóxido, N-

metilpirrolidona e água.

Pós, materiais para produtos de espalhamento e pulverizáveis podem ser preparados misturando ou triturando concomitantemente as substâncias ativas com um veículo sólido.

5 Grânulos, por exemplo, grânulos revestidos, grânulos impregnados e grânulos homogêneos, podem ser preparados ligando os compostos ativos nos veículo sólidos. Exemplos de veículos sólidos são terras minerais tais como sílicas géis, silicatos, talco, caulim, attaclay, calcário, cal, giz, argila friável, loesse, argila, dolomita, terra diatomácea, sulfato de cálcio, 10 sulfato de magnésio, óxido de magnésio, materiais sintéticos triturados, fertilizantes, tais como, por exemplo, sulfato de amônio, fosfato de amônio, nitrato de amônio, uréias e produtos de origem vegetal tais como farinha de cereal, farinha de casca de árvore, farinha de madeira e farinha de casca de noz, pós de celulose e outros veículos sólidos.

15 Em geral, as formulações compreendem de 0,01 a 95% em peso, preferivelmente de 0,1 a 90% em peso do composto ativo. Os compostos ativos são empregados em uma pureza de 90% a 100%, preferivelmente 95% a 100% (de acordo com espectro RMN).

Os seguintes são exemplos de formulações:

20 1. Produtos para diluição com água

A - Concentrados solúveis em água (SL, LS)

10 partes em peso dos compostos ativos são dissolvidas com 90 partes em peso de água ou com um solvente solúvel em água. Como uma alternativa, umectantes ou outros auxiliares são adicionados. O composto 25 ativo dissolve mediante diluição com água. Isto dá uma formulação tendo um teor de composto ativo de 10% em peso.

B - Concentrados dispersáveis (DC)

20 partes em peso dos compostos ativos são dissolvidas em 70 partes em peso de cicloexanona com adição de 10 partes em peso de um

dispersante, por exemplo, polivinilpirrolidona. Diluição com água dá uma dispersão. O teor de composto ativo é 20% em peso.

C - Concentrados emulsificáveis (EC)

5 15 partes em peso dos compostos ativos são dissolvidas em 75 partes em peso de xileno com adição de dodecilbenzenesulfonato de cálcio e óleo de rícino etoxilato (em cada caso 5 partes em peso). Diluição com água dá uma emulsão. A formulação tem um teor de composto ativo de 15% em peso.

D - Emulsões (EW, EO, ES)

10 25 partes em peso dos compostos ativos são dissolvidas em 35 partes em peso de xileno com adição de dodecilbenzenesulfonato de cálcio e óleo de rícino etoxilato (em cada caso 5 partes em peso). Esta mistura é adicionada a 30 partes em peso de água por meio de uma máquina de emulsificação (por exemplo, Ultraturrax) e feita em uma emulsão homogênea.
15 Diluição com água dá uma emulsão. A formulação tem um teor de composto ativo de 25% em peso.

E - Suspensões (SC, OD, FS)

20 Em um moinho de bola agitado, 20 partes em peso dos compostos ativos são fragmentados com adição de 10 partes em peso de dispersantes e umectantes e 70 partes em peso de água ou um solvente orgânico para dar uma suspensão de composto ativo fina. Diluição com água dá uma suspensão estável do composto ativo. O conteúdo do composto ativo na formulação é 20% em peso.

25 F - Grânulos dispersáveis em água e grânulos solúveis em água (WG, SG)

50 partes em peso dos compostos ativos foram triturados finamente com adição de 50 partes em peso de dispersantes e umectantes e feitos nos grânulos dispersáveis em água ou solúveis em água por meio de aparelhos técnicos (por exemplo, extrusão, torre de aspersão, leito fluidizado).

Diluição com água dá uma dispersão ou solução estável do composto ativo. A formulação tem um teor de composto ativo de 50% em peso.

G - Pós dispersáveis em água e pós solúveis em água (WP, SP, SS, WS)

5 75 partes em peso dos compostos ativos são triturados em um moinho rotor estator com adição de 25 partes em peso de dispersantes, umectantes e sílica gel. Diluição com água dá uma dispersão ou solução estável do composto ativo. O teor de composto ativo da formulação é 75% em peso.

10 H - Formulações em gel (GF)

20 partes em peso dos compostos ativos, 10 partes em peso de dispersante, 1 parte em peso de agente de gelificação e 70 partes em peso de água ou um solvente orgânico são triturados em um moinho de bola para dar uma suspensão fina. Diluição com água dá uma suspensão estável com um
15 teor de composto ativo de 20% em peso.

2. Produtos para aplicação direta

I - Poeiras (DP, DS)

5 partes em peso dos compostos ativos foram triturados finamente e misturados intimamente com 95 partes em peso de caulim
20 dividido finamente. Isto dá um produto dispersível com um teor de composto ativo de 5% em peso.

J - Grânulos (GR, FG, GG, MG)

0,5 parte em peso dos compostos ativos é triturada finamente e associada com 99,5 partes em peso de veículos. Métodos atuais são extrusão,
25 secagem por aspersão ou o leito fluidizado. Isto dá grânulos com um teor de composto ativo de 0,5% em peso a ser aplicados não diluídos.

K - Soluções ULV (UL)

10 partes em peso dos compostos ativos são dissolvidas em 90 partes em peso de um solvente orgânico, por exemplo, xileno. Isto dá um

produto com um teor de composto ativo de 10% em peso a ser aplicado não diluídos.

Concentrados solúveis em água (LS), suspensões (FS), poeiras (DS), pós dispersáveis em água e solúveis em água (WS, SS), emulsões (ES),
5 concentrados emulsificáveis (EC) e formulações em gel (GF) são normalmente usados para o tratamento de semente. Estas formulações podem ser aplicadas na semente na forma não diluída ou, preferivelmente, diluída. A aplicação pode ser realizada antes da semeadura.

Os compostos ativos podem ser usados como tal, na forma de
10 suas formulações ou na forma de uso preparada deste, por exemplo, na forma de soluções pós, suspensões ou dispersões, emulsões, dispersões em óleo, pastas, produtos dispersáveis, materiais para espalhamento, ou grânulos diretamente pulverizáveis, por meio de aspensão, atomização, pulverização, espalhamento ou derramamento. As formas de uso dependem totalmente dos
15 propósitos pretendidos; a intenção é garantir em cada caso a distribuição mais fina possível dos compostos ativos de acordo com a invenção.

Formas aquosas de uso podem ser preparadas a partir de concentrados de emulsão, pastas ou pós umectáveis (pós dispersáveis, dispersões em óleo) adicionando água. Para preparar emulsões, pastas ou
20 dispersões em óleo, as substâncias como tal ou dissolvidas em um óleo ou solvente podem ser homogeneizadas em água por meio de um umectante, espessante, dispersante ou emulsificante. Alternativamente, é possível preparar concentrados compostos de substância ativa, umectante, espessante, dispersante ou emulsificante e, se apropriado, solvente ou óleo, e tais
25 concentrados são adequados para diluição com água.

As concentrações do composto ativo em preparações prontas para uso podem variar em faixas relativamente amplas. Em geral, elas são de 0,0001 a 10%, preferivelmente de 0,01 a 1%.

Os compostos ativos também podem ser usados

satisfatoriamente no processo de volume ultra baixo (ULV), pelo qual é possível aplicar formulações compreendendo acima de 95% em peso do composto ativo, ou mesmo aplicar o composto ativo sem aditivos.

5 Vários tipos de óleos, umectantes, adjuvantes, herbicidas, fungicidas, outros pesticidas ou bactericidas podem ser adicionados aos compostos ativos, se apropriado, não até imediatamente antes do uso (mistura no tanque). Estas concentrações podem ser misturadas com as composições de acordo com a invenção em uma razão de peso de 1:100 a 100:1, preferivelmente de 1:10 a 10:1.

10 Os seguintes são particularmente adequados como adjuvantes neste contexto: polissiloxanos organicamente modificados, por exemplo, Break Thru S 240[®]; alcoxilatos de álcool, por exemplo, Atplus 245[®], Atplus MBA 1303[®], Plurafac LF 300[®] e Lutensol ON 30[®]; polímeros bloco EO-PO, por exemplo, Pluronic RPE 2035[®] e Genapol B[®]; etoxilatos de álcool, por exemplo, Lutensol XP 80[®]; e dioctilsulfosuccinato de sódio, por exemplo, Leofen RA[®].

15 As composições de acordo com a invenção na forma de aplicação como fungicidas também podem estar presentes juntas com outros composto ativos, por exemplo, com herbicidas, inseticidas, reguladores de crescimento, fungicidas ou senão com fertilizantes. Durante a mistura dos compostos I ou das composições compreendendo-os com um ou mais composto ativos adicionais, em particular fungicidas, é possível em muitos casos, por exemplo, ampliar o espectro de atividade ou prevenir o desenvolvimento da resistência. Em muitos casos, efeitos sinérgicos são obtidos.

25 Além disso, a presente invenção fornece uma combinação de pelo menos um azolilmetiloxirano da fórmula I, em particular um azolilmetiloxirano revelado na presente descrição sendo preferido, e/ou um sal de adição de ácido agricolamente aceitável ou seu sal metálico e pelo

menos um composto ativo fungicida, inseticida, herbicida e/ou de regulação de crescimento adicionais, sendo possível que ocorra um efeito sinérgico.

A presente invenção também fornece uma composição pesticida que compreende pelo menos um composto da fórmula I, em particular um composto da fórmula I descrito na presente descrição como preferido, e/ou um sal de adição de ácido agricolamente aceitável ou seu sal metálico e pelo menos um veículo sólido ou líquido. Uma composição pesticida com esta pode compreender pelo menos um composto fungicidamente, inseticidamente e/ou herbicidamente ativo adicional, também sendo possível que ocorra um efeito sinérgico.

A seguinte lista L de fungicidas com a qual os compostos de acordo com a invenção podem ser aplicados uns com os outros é para ilustrar as combinações possíveis, mas sem limitá-las:

Lista L:

15

Estrobilurinas

20

azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, metil cresoxima, metominostrobrina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina, (2-cloro-5-[1-(3-metilbenziloxiimino)etil]benzil)carbamato de metila, (2-cloro-5-[1-(6-metilpiridina-2-ilmetoxiimino)etil]benzil)carbamato de metila, 2-(orto-(2,5-dimetilfeniloximetileno)fenil)-3-metoxiacrilato de metila;

L-2

carboxamidas

25

- carboxanilidas: benalaxil, benodanila, boscalida, carboxina, mepronila, fenfuram, fenexamida, flutolanila, furametpir, metalaxil, ofurace, oxadixil, oxicarboxina, pentiopirad, tifulzamida, tiadinila, N-(4'-bromobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-trifluorometilbifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-cloro-3'-fluorobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-

(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, N-(2-cianofenil)-3,4-dicloroisotiazol-5-carboxamida;

- morfolida de ácido carboxílico: dimetomorfe, flumorfe;

5 - benzamidas: flumetover, fluopicolida (picobenzamida), zoxamida;

- outras carboxamidas: carpropamida, diclocimet, mandipropamida, N-(2-(4-[3-(4-clorofenil)prop-2-iniloxi]-3-metoxifenil)etil)-2-metanossulfonilamino-3-metilbutiramida, N-(2-(4-[3-(4-clorofenil)prop-2-iniloxi]-3-metoxifenil)etil)-2-etanossulfonilamino-3-metilbutiramida;

10 azóis

- triazóis: bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanila, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimefon, triticonazol;

15 - imidazóis: ciazofamida, imazalila, pefurazoato, procloraz, triflumizol;

- benzimidazóis: benomil, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol;

20 - outros: etaboxam, etridiazol, himexazol;

compostos heterocíclicos nitrogenosos

- piridinas: fluazinam, pirifenox, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]-piridina;

25 - pirimidinas: bupirimato, ciprodinila, ferimzona, fenarimol, mepanipirim, nuarimol, pirimetanil;

- piperazinas: triforina;

- pirróis: fludioxonila, fenciclonil;

- morfolinas: aldimorfe, dodemorfe, fenpropimorfe, tridemorfe;

- dicarboximidas: iprodiona, procimidona, vinclozolina;
- outros: acibenzolar-S-metila, anilazina, captan, captafol, dazomet, diclomezina, fenoxanila, folpet, fenpropidina, famoxadona, fenamidona, octilinona, probenazol, proquinazida, piroquilona, quinoxifena,
- 5 triciclazol, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-iodo-3-propilcromen-4-ona, N, N-dimetil-3-(3-bromo-6-fluor-2-metilindol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfonamida;
- carbamatos e ditiocarbamatos
- ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metiram,
- 10 metam, propineb, tiram, zineb, ziram;
- carbamatos: dietofencarb, flubentiavalicarb, iprovalicarb, propamocarb, 3-(4-clorofenil)-3-(2-isopropoxicarbonilamino-3-metilbutirilamino)propionato de metila, N-(1-(1-(4-cianofenil)etanesulfonil)but-2-il)carbamato de 4-fluorofenila;
- 15 outros fungicidas
- guanidinas: dodina, iminoctadina, guazatina;
- antibióticos: casugamicina, polioxinas, estreptomicina, validamicina A;
- compostos organometálicos: sais fentina;
- 20 - compostos heterocíclicos contendo enxofre: isoprotiolana, ditianona;
- compostos de organofósforos: edifenfos, fossetil, fosetil alumínio, iprobenfos, pirazofos, tolclofos-metil, ácido fosfórico e seus sais;
- compostos organoclorados: tiofanato-metil, clorotalonila,
- 25 diclofluanida, tolilfluanida, flusulfamida, ftalida, hexaclorobenzeno, pencicurona, quintozeno;
- derivados de nitrofenila: binapacril, dinocap, dinobuton;
- compostos ativos inorgânicos: mistura Bordeaux, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclreto de cobre, sulfato de cobre básico,

enxofre;

- outros: espiroxamina, ciflufenamida, cimoxanila, metrafenona.

Exemplos de síntese

5 1) Síntese de 1-cloro-2-(2,4-difluorofenil)-3-(4-clorofenil)propan-2-ol

Cavacos de magnésio (390 mg, 16,3 mmol) e iodo foram adicionados a uma solução de cloreto de 4-clorobenzila (250 mg, 1,55 mmol) em dietil éter anidro (25 mL). A mistura de reação foi aquecida lentamente até a cor do iodo desaparecer e o início da reação foi indicado pelo refluxo do solvente. O cloreto de 4-clorobenzila remanescente (2,25 g, 14,0 mmol) foi adicionado gota a gota de maneira tal que a mistura de reação fosse mantida a refluxo. Após o final da adição, a mistura foi agitada a temperatura ambiente por outras duas horas e então resfriada a 0°C. Nesta temperatura, α -cloro-2,4-difluoracetofenona (2,36 g, 12,4 mmol) em tolueno anidro (10 mL) foi adicionado gota a gota. A mistura foi então aquecida a temperatura ambiente e agitada por outras três horas. Após este tempo, a mistura foi novamente resfriada a 0°C, e uma solução de cloreto de amônio aquosa saturada (10 mL) foi adicionada. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa foi extraída com acetato de etila (2 x 20 mL). Os extratos orgânicos combinados foram secos sobre sulfato de sódio e liberados do solvente. O produto bruto obtido desta maneira (4,0 g) foi usado sem purificação para a etapa da reação seguinte.

2) Síntese de (Z)-1-[3-cloro-1-(4-clorofenil)prop-1-en-2-il]-2,4-difluorobenzeno

25 A 0°C, primeiro o anidrido acético (1,4 mL, 14,8 mmol) e então ácido sulfúrico concentrado (77 μ L, 1,50 mmol) foram adicionados a uma solução de 1-cloro-2-(2,4-difluorofenil)-3-(4-clorofenil)propan-2-ol (4,0 g, ca. 12,6 mmol) em uma mistura de 1,4-dioxano/THF (44 mL, 10:1). A mistura de reação foi então aquecida a temperatura ambiente, agitada por

outras 18 horas e, de forma subsequente, novamente resfriada a 0°C. Nesta temperatura, a solução de cloreto de sódio saturada (20 mL) foi adicionada, e a mistura foi neutralizada usando solução aquosa de hidróxido de sódio (6,2 mL, 50% p/p). A mistura obtida foi extraída com acetato de etila (3 x 20 mL), e as fases orgânicas foram combinadas e secas sobre sulfato de sódio. Após filtração e remoção do solvente em pressão reduzida, o resíduo foi purificado por cromatografia em coluna (sílica gel, hexano). As frações apropriadas foram combinadas dando o composto alvo na forma de um óleo sem cor (700 mg, 19% sobre 2 etapas).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,43-7,36 (m, 5H), 6,96-6,82 (m, 2H), 6,74 (s, 1H), 4,53 (s, 2H).

3) Síntese de *anti*-2-(2,4-difluorofenil)-2-(clorometil)-3-(4-clorofenil)oxirano

Anidrido maleico (2,3 g, 23,0 mmol) e solução aquosa de peróxido de hidrogênio (1,6 mL de uma solução de concentração a 50%, 23,0 mmol) foram adicionados a uma solução de (*Z*)-1-[3-cloro-1-(4-clorofenil)prop-1-en-2-il]-2,4-difluorobenzeno (700 mg, 2,3 mmol) em ácido acético (20 mL). A mistura de reação foi agitada a 45°C por 18 horas e então resfriada a temperatura ambiente, e água (20 mL) e solução aquosa de tiosulfato (solução de concentração a 10%, 4 mL) foram adicionadas. A fase aquosa foi extraída com diclorometano (3 x 15 mL), e as fases orgânicas combinadas foram lavadas com solução de cloreto de sódio (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca sobre sulfato de sódio e filtrada, e o solvente foi destilado. O resíduo obtido desta maneira foi purificado por cromatografia em coluna (sílica gel, 25:1 hexano/acetato de etila). As frações apropriadas foram combinadas dando o composto alvo (600 mg, 81%) na forma de um sólido sem cor.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,58-7,51 (m, 1H), 7,43-7,36 (m, 4H), 6,99-6,84 (m, 2H), 4,20 (s, 1H), 3,73 (d, *J* = 12,0 Hz, 1H), 3,40 (d, *J*

= 12,0 Hz, 1H).

4) Síntese de 1-[(*anti*)-2-(2,4-difluorofenil)-3-(4-clorofenil)oxiran-2-il]metil]-1*H*-1,2,4-triazol

A temperatura ambiente, 1,2,4-triazol (230 mg, 3,3 mmol) e metóxido de sódio (178 mg, 3,3 mmol) foram adicionados a uma solução de *anti*-2-(2,4-difluorofenil)-2-(clorometil)-3-(4-clorofenil)oxirano (600 mg, 2,2 mmol) em *N,N*-dimetilformamida anidra (20 mL). A mistura foi inicialmente agitada a 75°C por duas horas e então a 50°C por 16 horas adicionais. A mistura foi então resfriada a temperatura ambiente, diluída com acetato de etila (20 mL) e lavada com solução de cloreto de sódio (3 x 15 mL). A fase orgânica foi separada, seca sobre sulfato de sódio e filtrada, e o solvente foi destilado. O resíduo obtido desta maneira foi purificado por cromatografia em coluna (sílica gel, 7:3 hexano/acetato de etila). As frações apropriadas foram combinadas dando o composto alvo (180 mg, 27%) na forma de um sólido sem cor.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8,11 (s, 1H), 7,71 (s, 1H), 7,64 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H), 7,54 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H), 7,28–7,20 (m, 1H), 7,11–7,04 (m, 1H), 6,96–6,90 (m, 1H), 4,64 (d, *J* = 15,0 Hz, 1H), 4,42 (s, 1H), 4,28 (d, *J* = 15,0 Hz, 1H).

Os seguintes compostos da fórmula geral (I) foram preparados analogamente a estes exemplos de síntese, como racematos com o substituinte triazolilmetila e anel B da tabela 8 estando em um arranjo *cis*:

Tabela 8

Componente Número	A	B	Dados físicos FP [°C], ¹ H-RMN (300 MHz, CDCl ₃)
8.1	2,4-difluorofenila	4-clorofenila	69-72
8.2	2,4-difluorofenila	3-clorofenila	8,12 (1H), 7,72 (1H), 7,65 (4H), 7,26 (1H), 7,09 (1H), 6,94 (1H), 4,64 (1H), 4,45 (1H), 4,31 (1H) [acetona-d6]
8.3	2,4-difluorofenila	3,4-diclorofenila	98-99
8.4	2,4-difluorofenila	2-fluorofenila	91-93

Componente Número	A	B	Dados físicos FP [°C], ¹ H-RMN (300 MHz, CDC1 ₃)
8.5	2,4-difluorofenila	3,4-difluorofenila	7,88 (1H), 7,81 (1H), 7,34 (3H), 7,13 (1H), 6,84 (2H), 4,61 (1H), 4,19 (1H), 4,07 (1H)
8.6	2,4-difluorofenila	4-metilfenila	7,86 (1H), 7,78 (1H), 7,42 (2H), 7,30 (2H), 7,17 (1H), 6,84 (2H), 4,60 (1H), 4,21 (1H), 4,12 (1H), 2,41 (3H)
8.7	2,4-difluorofenila	3,5-diclorofenila	127-129
8.8	2,4-difluorofenila	3-metilfenila	7,87 (1H), 7,79 (1H), 7,33 (3H), 7,26 (2H), 6,80 (2H), 4,61 (1H), 4,20 (1H), 4,12 (1H), 2,43 (3H)
8.9	2,4-difluorofenila	3,5-dimetilfenila	7,88 (1H), 7,79 (1H), 7,16 (3H), 7,04 (1H), 6,80 (2H), 4,63 (1H), 4,17 (1H), 4,10 (1H), 2,38 (6H)
8.10	2,4-difluorofenila	3,5-difluorofenila	96-99
8.11	2,4-difluorofenila	2-trifluorometil-fenila	7,91 (1H), 7,76 (4H), 7,54 (1H), 7,30 (1H), 6,85 (2H), 4,87 (1H), 4,38 (1H), 3,93 (1H)
8.12	2,4-difluorofenila	2-clorofenila	113-115
8.13	2,5-difluorofenila	2-clorofenila	148-150
8.14	2,5-difluorofenila	4-clorofenila	100-103
8.15	2,5-difluorofenila	2-fluorofenila	144-146
8.16	2,5-difluorofenila	2-metilfenila	7,91 (1H), 7,79 (1H), 7,53 (1H), 7,30 (3H), 7,06 (3H), 4,77 (1H), 4,20 (1H), 4,00 (1H), 2,45 (3H)
8.17	2,5-difluorofenila	3-clorofenila	7,91 (1H), 7,82 (1H), 7,53 (1H), 7,42 (3H), 6,99 (3H), 4,71 (1H), 4,22 (1H), 4,06 (1H)
8.18	3,4-difluorofenila	2-clorofenila	136-139
8.19	3,4-difluorofenila	4-fluorofenila	103-105
8.20	3,4-difluorofenila	2-metilfenila	112-114
8.21	3,4-difluorofenila	2-fluorofenila	110-112
8.22	3,5-difluorofenila	2-clorofenila	164-165
8.23	3,5-difluorofenila	2-metilfenila	77-78
8.24	3,5-difluorofenila	4-clorofenila	148-149

Experimentos biológicos

Estufa para plantas

Preparação do composto ativo

Os compostos ativos foram preparados separada ou juntamente como uma solução estoque compreendendo 25 mg do composto ativo que foi constituído de 10 mL usando uma mistura de acetona e/ou DMSO e o

emulsificante Wettol EM 31 (agente umectante tendo ação de emulsificação e dispersão baseada em alquilfenol etoxilado) em uma razão de volume de solvente/emulsificante de 99:1. A mistura foi então completada até 100 mL com água. Esta solução estoque foi diluída com a mistura
5 solvente/emulsificante/água descrita para dar a concentração do composto ativo declarada a seguir.

Exemplo de uso 1 - Atividade protetora contra *Puccinia recondita* no trigo (ferrugem de trigo) (Pucprt P1)

Folhas de mudas de trigo plantadas em um vaso foram
10 aspergidas até o ponto de escoamento superficial usando uma suspensão aquosa tendo a concentração de composto ativo declarada a seguir. No dia seguinte, as plantas tratadas foram inoculadas com uma suspensão de esporo de ferrugem de trigo (*Puccinia recondita*). As plantas foram então colocadas em uma câmara de alta umidade atmosférica (90 a 95%) a 20 a 22°C por 24
15 horas. Durante este tempo, os esporos germinados e os tubos de germes penetraram no tecido da folha. No dia seguinte, as plantas de testes retornaram para a estufa para plantas e foram cultivadas a temperaturas entre 20 e 22°C e 65 a 70% de umidade atmosférica relativa por 7 dias adicionais. A extensão do desenvolvimento da ferrugem fúngica nas folhas foi então
20 determinado visualmente.

As plantas que foram tratadas com uma preparação aquosa do composto ativo compreendendo 65 ppm do composto ativo 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.12, 8.18, 8.19, 8.20 ou 8.21 da tabela 8 mostraram uma infecção de no máximo 7%, enquanto que as plantas não tratadas foram 90%
25 infectadas.

Exemplo de uso 2 - Atividade contra míldio nas folhas de pepino causado por *Sphaerotheca fuliginea*, aplicação protetora (Sfrfu P1)

Folhas de mudas de pepino plantadas em um vaso foram, até o estágio de cotilédone, aspergidas até o ponto de escoamento superficial com

uma suspensão aquosa tendo a concentração de composto ativo declarada a seguir. 20 horas após o revestimento por aspersão ter secado, as plantas foram inoculadas com uma suspensão aquosa de esporo de míldio de pepino (*Sphaerotheca fuliginea*). As plantas foram então cultivadas em uma estufa para plantas a temperaturas entre 20 e 24°C e 60 a 80% de umidade atmosférica relativa por 7 dias. A extensão do desenvolvimento do míldio foi então determinada visualmente em % de infecção da área do cotilédone.

As plantas que foram tratadas com uma preparação aquosa de composto ativo compreendendo 65 ppm do composto ativo 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.12, 8.18, 8.19, 8.20 ou 8.21 da tabela 8 mostraram uma infecção de no máximo 20%, enquanto que as plantas não tratadas foram 90% infectadas.

Exemplo de uso 3 - Atividade contra pinta preta do tomate causada por *Alternaria solani* (Alteso P1)

Folhas de plantas de tomate plantadas em um vaso foram aspergidas até o ponto de escoamento superficial com uma suspensão aquosa tendo a concentração de composto ativo declarada a seguir. No dia seguinte, as folhas foram inoculadas com uma suspensão aquosa de esporo de *Alternaria solani* em uma solução de biomalte com concentração de 2%. As plantas foram então colocadas em uma câmara saturada de vapor de água a temperaturas entre 20 e 22°C. Após 5 dias, a doença nas plantas de controle não tratadas, mas infectadas, desenvolveu a um ponto tal que a infecção pode ser determinada visualmente em %.

As plantas que foram tratadas com uma preparação de composto ativo compreendendo 65 ppm do composto ativo 8.10, 8.11, 8.15, 8.16, 8.17, 8.22 ou 8.23 da tabela 8 mostraram uma infecção de no máximo 30%, enquanto que as plantas não tratadas foram 90% infestadas.

Microteste

Os compostos ativos foram formulados separadamente como

uma solução estoque tendo uma concentração de 10.000 ppm em DMSO.

Exemplo de uso 4 - Atividade contra *Alternaria solani* patógeno da pinta preta no teste de microtitulação (Alteso)

5 A solução estoque é pipetada em uma placa de microtitulação (MTP) e diluída na concentração de composto ativo declarada usando um meio nutriente aquoso baseado em malte para fungos. Uma suspensão aquosa de esporo de *Alternaria solani* foi então adicionada. As placas foram colocadas em uma câmara saturada de vapor de água a temperaturas de 18°C. Usando um fotômetro de absorção, os MTPs foram medidos a 405 nm no dia 10 7 após a inoculação.

Os parâmetros medidos foram comparados com o crescimento da variante controle sem composto ativo e o valor em branco sem fungos e composto ativo para determinar o crescimento relativo em % dos patógenos nos compostos ativos individuais.

15 Os patógenos tratados com uma preparação aquosa de composto ativo compreendendo 125 ppm do composto ativo 8.8 da tabela 8 mostraram um crescimento de 0%.

Exemplo de uso 5 - Atividade contra o patógeno de mancha foliar de Septória *Septoria tritici* no teste de microtitulação (Septtr)

20 A solução estoque é pipetada em uma placa de microtitulação (MTP) e diluída na concentração de composto ativo declarada usando um meio nutriente aquoso baseado em malte para fungos. Uma suspensão aquosa de esporo de *Septoria tritici* foi então adicionada. As placas foram colocadas em uma câmara saturada de vapor de água a temperaturas de 18°C. Usando 25 um fotômetro de adsorção, os MTPs foram medidos a 405 nm no dia 7 após a inoculação.

Os parâmetros medidos foram comparados com o crescimento da variante controle sem composto ativo e o valor em branco sem fungos e composto ativo para determinar o crescimento relativo em % dos patógenos

nos compostos ativos individuais.

Os patógenos tratados com uma preparação aquosa de composto ativo compreendendo 125 ppm do composto ativo 8.8 da tabela 8 mostraram um crescimento de 0%.

5 Experimentos comparativos

Estufa para plantas

Preparação do composto ativo

Os compostos ativos foram preparados separada ou juntamente como uma solução estoque compreendendo 25 mg do composto ativo que foi constituído de 10 mL usando uma mistura de acetona e/ou DMSO e o emulsificante Wettol EM 31 (agente umectante tendo ação de emulsificação e dispersão baseada em alquilfenol etoxilado) em uma razão de volume de solvente/emulsificante de 99:1. A mistura foi então completada até 100 mL com água. Esta solução estoque foi diluída com a mistura solvente/emulsificante/água descrita para dar a concentração do composto ativo declarada a seguir.

Exemplo comparativo 1 - Atividade contra pinta preta do tomate causada por *Alternaria solani* (Alteso P1)

Folhas de plantas de tomate plantadas em um vaso foram aspergidas até o ponto de escoamento superficial com uma suspensão aquosa tendo a concentração de composto ativo declarada a seguir. No dia seguinte, as folhas foram inoculadas com uma suspensão aquosa de esporo de *Alternaria solani* em uma solução de biomalte com concentração de 2%. As plantas foram então colocadas em uma câmara saturada de vapor de água a temperaturas entre 20 e 22°C. Após 5 dias, a doença nas plantas de controle não tratadas, mas infectadas, desenvolveu a um ponto tal que a infecção pode ser determinada visualmente em %.

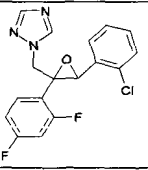
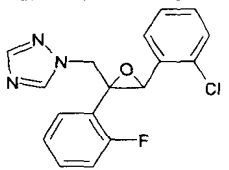
Exemplo comparativo 2 - Atividade contra mofo cinzento nas folhas de pimentão causada por *Botrytis cinerea*, 1 dia de aplicação protetora

(Botrci P1)

Mudas de pimentão foram, após 2 - 3 folhas estarem bem desenvolvidas, aspergidas até o ponto de escoamento superficial com uma suspensão aquosa tendo a concentração de composto ativo declarada a seguir.

- 5 No dia seguinte, as plantas tratadas foram inoculadas com uma suspensão de esporo de *Botrytis cinerea* em uma solução de biomalte com concentração de 2%. As plantas de testes foram então colocadas em uma câmara escura climatizada a 22 a 24°C e alta umidade atmosférica. Após 5 dias, a extensão da infestação fúngica nas folhas pode ser determinada visualmente em %.

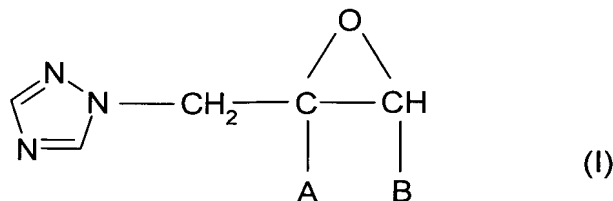
10 Tabela 9

Componente número	Estrutura	Infecção em % a 63 ppm para Alteso P1	Infecção em % a 63 ppm para Botrci P1
8.12		10	30
Componente número 6 de EP-A 0196038		90	100
Não tratado		90	100

Comparado ao composto estruturalmente mais similar da técnica anterior, o componente número 6 de EP-A 0196038, o composto de acordo com a invenção número 8.12 da tabela 9 mostrou atividade fungicida consideravelmente melhor.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto sendo azolimetiloxirano, caracterizado pelo fato de ser da fórmula geral I



em que

5

A é fenila que é substituído por dois F,

B é piridila, tienila, tiazolila, oxazolila ou furila não substituído ou é fenila que é substituído por um a três dos seguintes substituintes: halogênio, NO₂, amino, alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloaquila C₁-C₄, haloalcóxi C₁-C₄, alquilamino C₁-C₄, dialquilamio C₁-C₄, tio ou alquiltio C₁-C₄,

10

com a condição de que B não seja o-metilfenila se A for 2,4-difluorofenila,

ou um seu sal metálico ou de adição de ácido compatível com planta.

15

2. Compostos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que A é 2,4-difluorofenila ou 3,4-difluorofenila.

3. Compostos de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que B é piridila, tienila, tiazolila, oxazolila ou furila.

20

4. Compostos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que B é fenila que é substituído por um a três dos seguintes substituintes: halogênio, NO₂, amino, alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloaquila C₁-C₄, haloalcóxi C₁-C₄, alquilamino C₁-C₄, dialquilamio C₁-C₄, tio ou alquiltio C₁-C₄.

25

5. Compostos de acordo com a reivindicação 4, caracterizados pelo fato de que B é fenila que é substituído por um a três dos seguintes

substituintes: halogênio, alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloalquila C₁-C₄ ou haloalcóxi C₁-C₄.

6. Uso de compostos da fórmula I, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, ou um sal de adição de ácido ou sal metálico dos mesmos, caracterizado pelo fato de que é para combater fungos fitopatogênicos.

7. Composição de proteção da colheita, caracterizada pelo fato de que compreende um veículo sólido ou líquido e um composto da fórmula I como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 e/ou um sal de adição de ácido ou sal metálico do mesmo.

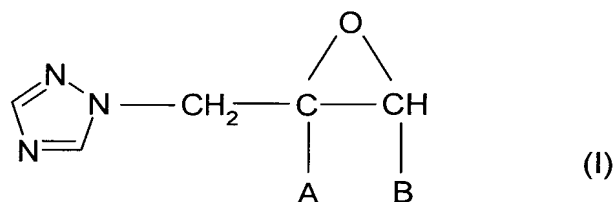
8. Semente, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um composto da fórmula I como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 e/ou um sal de adição de ácido ou sal metálico do mesmo.

9. Processo para combater fungos fitopatogênicos, caracterizado pelo fato de que os fungos ou os materiais, plantas, o solo ou semente a serem protegidos contra ataque fúngico são tratados com uma quantidade eficaz de um composto da fórmula I como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 ou um sal de adição de ácido ou sal metálico do mesmo.

RESUMO

“COMPOSTO, USO DE COMPOSTOS, COMPOSIÇÃO DE PROTEÇÃO DA COLHEITA, SEMENTE, E, PROCESSO PARA COMBATER FUNGOS FITOPATOGÊNICOS”

5 A presente invenção diz respeito a azolimetiloxiranos da fórmula geral I



em que

A é fenila que é substituído por dois F,

10 B é piridila, tienila, tiazolila, oxazolila ou furila não substituído ou é fenila que é opcionalmente substituído por um a três dos seguintes substituintes: halogênio, NO₂, amino, alquila C₁-C₄, alcóxi C₁-C₄, haloalquila C₁-C₄, haloalcóxi C₁-C₄, alquilamino C₁-C₄, dialquilamio C₁-C₄, tio ou alquiltio C₁-C₄,

15 com a condição de que B não seja o-metilfenila se A for 2,4-difluorofenila,

e aos sais de adição de ácido compatíveis a planta ou seus sais metálicos, ao uso dos compostos da fórmula I para combater fungos fitopatogênicos e as composições compreendendo estes compostos.