

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

(21) **PI0618073-6 A2**

(22) Data de Depósito: 26/10/2006
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.:*
C07D 277/56 2006.01
A01N 43/78 2006.01

(54) Título: **2-ACILAMINOTIAZOL-4-CARBOXAMIDAS DE INSETICIDA**

(30) Prioridade Unionista: 31/10/2005 JP 2005-315721

(73) Titular(es): Bayer Cropscience AG

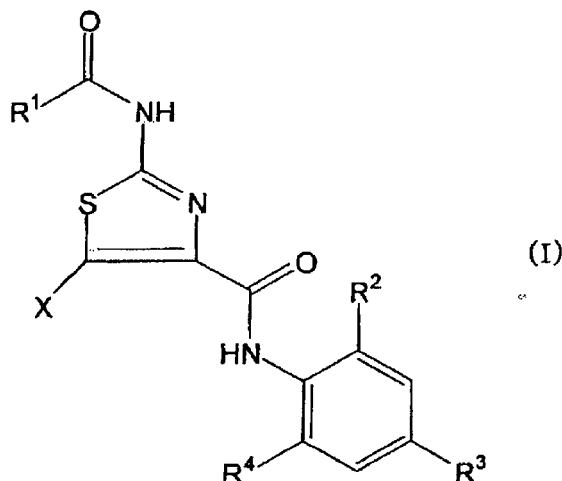
(72) Inventor(es): Akihiko Yanagi, Akira Emoto, Eiichi Shimojo, Jun Mihara, Katsuhiko Shibuya, Yuki Yoshi Watanabe

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006010315 de 26/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/051560 de 10/05/2007

(57) Resumo: 2-ACILAMINOTIAZOL-4-CARBOXAMIDAS DE INSETICIDA. A presente invenção refere-se a 2-Acilaminotiazol-4-carboxamidas da fórmula (I) e aplicação das mesmas como um inseticida, em que R¹ representa fenila que pode ser opcionalmente substituída, ou um grupo heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo pelo menos um heteroátomo selecionado de um grupo consistindo em N, O e S que pode ser opcionalmente substituído, R² representa halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila, R³ representa C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfonila ou C₁₋₆ haloalquilsulfonila, R⁴ representa halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila, e X representa hidrogênio, halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila, e o emprego dos novos compostos como inseticidas.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "2-ACILAMINOTIAZOL-4-CARBOXAMIDAS DE INSETICIDA".

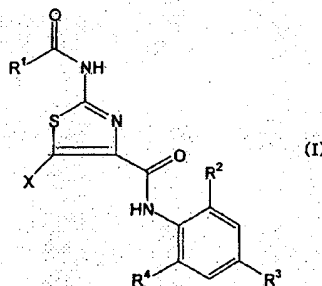
A presente invenção refere-se a novos 2-acilaminotiazol-4-carboxamidas, sua preparação, seu emprego como um inseticida e seus intermediários.

É descrito nos documentos de patente 1 e 2 que as benzamidas são úteis como inseticidas.

Documento de Patente 1 Publicação Internacional de PCT: WO2005/021488

Documento de Patente 2 Publicação Internacional de PCT: WO2005/073165

Tem sido descoberto agora novos 2-acilaminotiazol-4-carboxamidas da fórmula (I)



em que R¹ representa fenila que pode ser opcionalmente substituída, ou um grupo heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo pelo menos um heteroátomo selecionado de um grupo consistindo em N, O e S que pode ser opcionalmente substituído,

R² representa halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila,

R³ representa C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila ou C₁₋₆ haloalquilsulfonila,

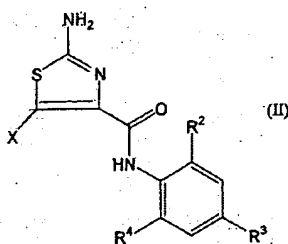
R⁴ representa halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila, e

X representa hidrogênio, halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila.

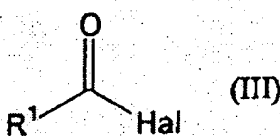
Os compostos da fórmula (I), de acordo com a presente invenção, podem ser obtidos, por exemplo, pelos seguintes métodos de preparação (a) e (b);

Método de preparação (a):

Um método de reagir compostos da fórmula (II)



em que R^2 , R^3 , R^4 e X são como definidos acima, com os compostos da fórmula (III)



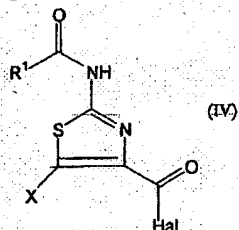
5

em que R^1 é como acima definido e Hal representa halogênio, na presença de solventes inertes, e se apropriado, na presença de uma base e/ou um catalisador de transferência de fase,

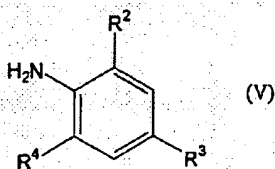
Método de preparação (b):

10

Um método de reagir compostos da fórmula (IV)



em que R^1 , X e Hal são como definidos acima, com os compostos da fórmula (V)



15

em que R^2 , R^3 e R^4 são como definidos acima, na presença de solventes inertes, e se apropriado, na presença de uma base e/ou um catalisador de transferência de fase.

De acordo com a presente invenção, 2-acilaminotiazol-4-carboxamidas da fórmula (I) exibe ação inseticida forte.

20

Os compostos da fórmula (I) da presente invenção surpreendentemente exibem particularmente ação inseticida notável em comparação

com um composto tendo estrutura similar aos compostos da presente invenção.

Na especificação, "halogênio" representa flúor, cloro, bromo e iodo e representa preferivelmente flúor, cloro, bromo e iodo.

5 Exemplos de "alquila" incluem C₁₋₁₂ alquila linear ou ramificada tal como metila, etila, n- ou isopropila, n-, iso-, sec- ou terc-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, n-nonila, n-decila, n-undecila e n-dodecila, e preferivelmente C₁₋₆ alquila.

10 Cada uma das porções alquila na "haloalquila", "haloalcóxi", "haloalquiltio", "haloalquilsulfinila", "haloalquilsulfonila", "alcóxi", "alquiltio", "alquilsulfinila" e "alquilsulfonila" e pode incluir aquelas similares àquelas como ilustrado acima para "alquila".

15 Cada uma das porções de halogênio na "haloalquila", "haloalcóxi", "haloalquiltio", "haloalquilsulfinila", "haloalquilsulfonila", pode incluir aquelas similares àquelas como ilustrado acima para "halogênio".

O "grupo heterocíclico de 5 ou 6 membros" contém pelo menos um heteroátomo selecionado de um grupo consistindo em N, O e S, e exemplos destes podem incluir tienila, furila, pirazolila, imidazolila, oxazolila, isoxazolila, tiadiazolila, triazolila, oxadiazolila, piridila, pirimidinila, pirazinila e triazinila e, em particular, tienila, furila, pirazolila, isoxazolila, tiadiazolila, piridila e pirimidinila podem ser mencionadas.

20

Os compostos da fórmula (I) da presente invenção podem preferivelmente incluir aqueles em que,

R¹ representa fenila que pode ser opcionalmente substituída com pelo menos um selecionado arbitrariamente de um grupo consistindo em C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila ou C₁₋₆ haloalquilsulfonila, nitro, hidróxi e halogênio, ou um grupo heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo pelo menos um heteroátomo selecionado de um grupo consistindo em N, O e S que pode ser opcionalmente substituído com pelo menos um selecionado arbitrariamente de um grupo consistindo em C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfoni-

25

30

la, C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila ou C₁₋₆ haloalquilsulfonila, nitro, hidróxi e halogênio,

R² representa halogênio, C₁₋₄ alquila ou C₁₋₄ haloalquila,

R³ representa C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₄ haloalcóxi, C₁₋₄ haloalquiltio,

5 C₁₋₄ haloalquilsulfinila ou C₁₋₄ haloalquilsulfonila,

R⁴ representa halogênio, C₁₋₄ alquila ou C₁₋₄ haloalquila, e

X representa hidrogênio, halogênio, C₁₋₄ alquila ou C₁₋₄ haloalquila.

10 Entre estes, em particular, os compostos da fórmula (I) são preferivelmente aqueles em que,

R¹ representa fenila que pode ser opcionalmente substituída com pelo menos um selecionado arbitrariamente de um grupo consistindo em C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alcóxi, C₁₋₄ alquiltio, C₁₋₄ alquilsulfinila, C₁₋₄ alquilsulfonila, C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₄ haloalcóxi, C₁₋₄ haloalquiltio, C₁₋₄ haloalquilsulfinila ou C₁₋₄ haloalquilsulfonila, nitro, hidróxi e halogênio, ou piridila, pirazolila, tienila, furila, isoxazolila ou tiadiazolila que pode ser opcionalmente substituída com pelo menos um selecionado arbitrariamente de um grupo consistindo em C₁₋₄ alquila, C₁₋₄ alcóxi, C₁₋₄ alquiltio, C₁₋₄ alquilsulfinila, C₁₋₄ alquilsulfonila, C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₄ haloalcóxi, C₁₋₄ haloalquiltio, C₁₋₄ haloalquilsulfinila ou C₁₋₄ haloalquilsulfonila, nitro, hidróxi e halogênio,

R² representa flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, propila, butila, trifluorometila ou perfluoroetila,

R³ representa C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₄ haloalcóxi, C₁₋₄ haloalquiltio, C₁₋₄ haloalquilsulfinila ou C₁₋₄ haloalquilsulfonila,

25 R⁴ representa flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, propila, butila, trifluorometila ou perfluoroetila, e

X representa hidrogênio, flúor, cloro, bromo, iodo ou metila.

Entre estes, muito particularmente, os compostos da fórmula (I) são preferivelmente aqueles em que,

30 R¹ representa fenila que pode ser opcionalmente substituída com pelo menos um selecionado arbitrariamente de cloro e flúor ou R¹ representa tienila ou furila,

R^2 representa bromo, iodo, metila,

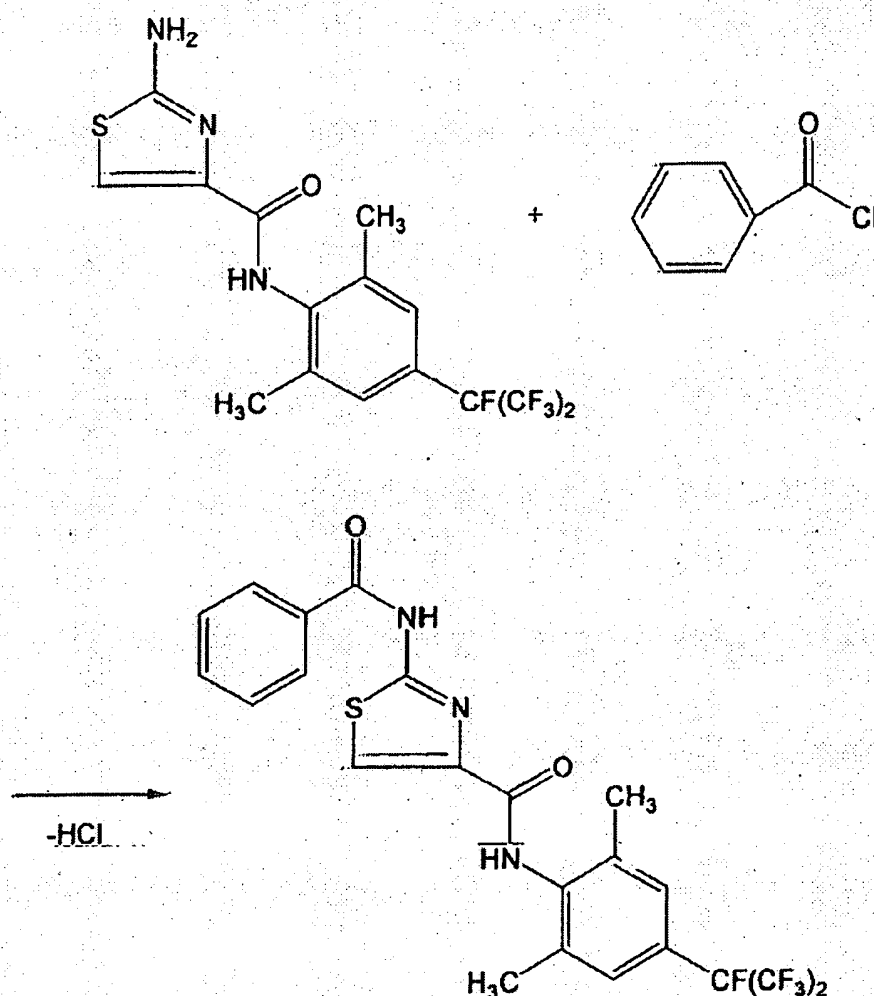
R^3 representa C_{1-4} haloalquila,

R^4 representa bromo, iodo, metila, etila, e

X representa hidrogênio ou cloro.

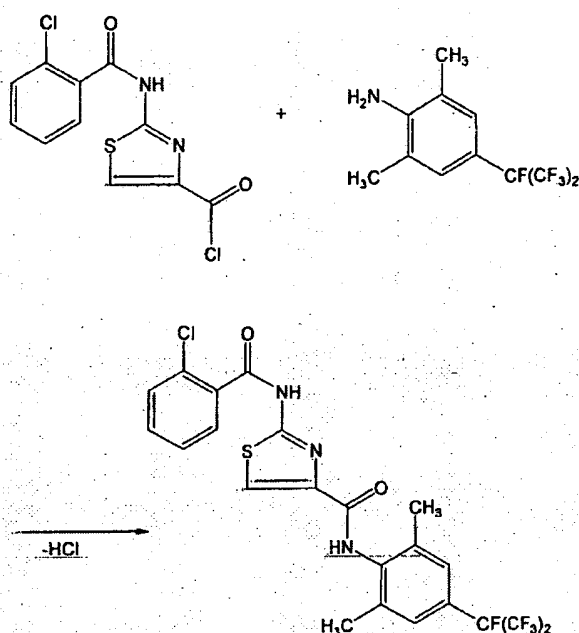
5

O método de preparação (a) acima mencionado pode ser representado pela seguinte fórmula de reação quando, por exemplo, 2-amino-N-(2,6-dimetil-4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida e cloreto de benzoíla forem empregados como materiais de partida.

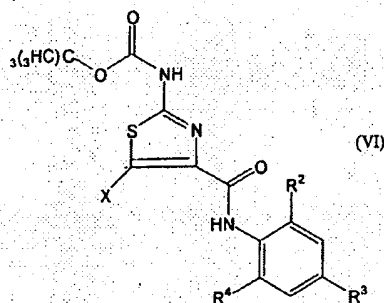


10

O método de preparação (b) acima mencionado pode ser representado pela seguinte fórmula de reação quando, por exemplo, cloreto de 2-[(2-clorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila e 2,6-dimetil-4-heptafluoroisopropilanilina forem empregados como materiais de partida.



Os compostos da fórmula (II) que são empregados como um material bruto no método de preparação (a) acima mencionado podem ser rotineiramente obtidos pela reação de eliminação de terc-butoxicarbonila dos compostos da fórmula (VI)



em que R^2 , R^3 , R^4 e X são como definidos acima.

Os compostos da fórmula (VI) são facilmente obtidos empregando-se os compostos da fórmula (IX) a seguir como um material de partida como mostrado por um Exemplo representativo mais tarde mencionado.

Como os exemplos típicos dos compostos da fórmula (VI), os seguintes compostos podem ser exemplificados. 2-(terc-butoxicarbonilamino)-N-(2,6-dimetil-4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida e 2-(terc-butoxicarbonilamino)-N-(2-etil-6-metil-4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida.

Como os exemplos típicos dos compostos da fórmula (II), os seguintes compostos podem ser exemplificados. 2-Amino-N-(2,6-dimetil-4-

heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida e 2-Amino-N-(2-etil-6-metil-4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida.

Os compostos da fórmula (III) sendo um material bruto no método de preparação (a) são conhecidos compostos e são comercialmente disponíveis. Alternativamente, podem ser facilmente sintetizados de um ácido carboxílicos conhecido correspondente de acordo com um método usual.

Exemplos específicos destes incluem cloreto de benzoíla, cloreto de 2-clorobenzoíla, cloreto de 3-clorobenzoíla, cloreto de 4-clorobenzoíla, cloreto de 2-fluorobenzoíla, cloreto de 3-fluorobenzoíla, cloreto de 4-fluorobenzoíla, cloreto de 2,3-diclorobenzoíla, cloreto de 2,4-diclorobenzoíla, cloreto de 2,6-diclorobenzoíla, cloreto de 2,3-difluorobenzoíla, cloreto de 2,4-difluorobenzoíla, cloreto de 2,6-difluorobenzoíla, cloreto de nicotinila, cloreto de 4-trifluormetilnicotinila, cloreto de 6-cloronicotinila, cloreto de 6-fluoronicotinila, cloreto de 2-fluoronicotinila, cloreto de 2-cloronicotinila, cloreto de 2-bromonicotinila, cloreto de 2,6-difluoronicotinila, cloreto de 4-cloropicolinóila, cloreto de 2-cloroisonicotinila, cloreto de tiofeno-3-carbonila, cloreto de 2,5-diclorotiofeno-3-carbonila, cloreto de tiofeno-2-carbonila, cloreto de 3-clorotiofeno-2-carbonila, cloreto de 3-(t-butil)-1-metilpirazol-5-carbonila, cloreto de 4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-carbonila, cloreto de 2-furoíla e similares.

A reação do método de preparação (a) acima mencionado pode ser realizada em um diluente apropriado e exemplos do diluente empregado incluem hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos os quais podem ser ocasionalmente clorinados, tais como pentano, hexano, cicloexano, éter de petróleo, benzeno, tolueno, xileno, diclorometano e dicloroetano; éteres tais como, etil éter, metil etil éter, isopropil éter, butil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetraidrofurano (THF) e dietileno glicol dimetil éter (DGM); cetonas tais como, acetona, metil etil cetona (MEK), metil isopropil cetona, metil isobutil cetona (MIBK); nitrilas tais como, acetonitrila, propionitrila e acrilonitrila; ésteres tais como, acetato de etila, acetato de amila e similares.

O método de preparação (a) pode ser realizado na presença de uma base. A base inclui bases inorgânicas tais como hidróxido, carbonato,

bicarbonato e similares de um metal álcali, por exemplo, hidrogenocarbonato de sódio, hidrogenocarbonato de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e similares; e bases orgânicas tais como aminas terciárias, dialquilaminoanilinas e piridinas, por exemplo, trietilamina, 1,1,4,4-tetrametiletilenodiamina (TMEDA), N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e similares.

O método de preparação (a) acima mencionado pode ser realizado empregando-se um catalisador de transferência de fase. Exemplos do diluente empregado incluem água; hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos os quais podem ser ocasionalmente clorinados, tais como pentano, hexano, cicloexano, benzeno, tolueno e xileno; éteres tais como, etil éter, metil etil éter, metil butil éter, isopropil éter e butil éter.

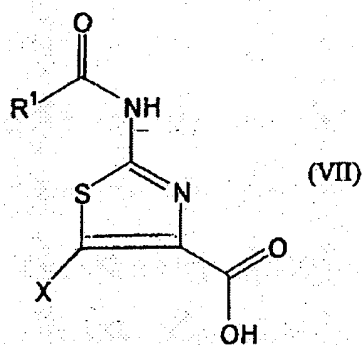
Exemplos do catalisador de transferência de fase incluem íons quaternários tais como, brometo de tetrametilamônio, brometo de tetrapropilamônio, brometo de tetrabutilamônio, bissulfato de tetrabutilamônio, iodeto de tetrabutilamônio, cloreto de trioctilmetilamônio, brometo de benziltriethylamônio, brometo de butilpiridínio, brometo de heptilpiridínio e cloreto de benziltriethylamônio; éteres coroa tais como, dibenzo-18-coroa-6, dicitcloexil-18-coroa-6 e 18-coroa-6; criptandos tais como, [2.2.2]-criptato, [2.1.1]-criptato, [2.2.1]-criptato, [2.2.B]-criptato, [2O2O2S]-criptato e [3.2.2]-criptato, e similares.

O método de preparação (a) pode ser realizado dentro de uma ampla faixa de temperatura e pode ser geralmente realizado a cerca de -40 a cerca de 200°C e preferivelmente cerca de -20 a cerca de 150°C. Também, a reação é desejavelmente realizada sob pressão normal, porém pode ser operada sob pressão ou sob pressão reduzida.

Quando o método de preparação (a) é realizado, os compostos-alvo podem ser obtidos reagindo-se, por exemplo, 1 mol ou quantidade levemente excessiva dos compostos da fórmula (III) com 1 mol dos compostos da fórmula (II) na presença de piridina em um diluente, por exemplo, THF.

Os compostos da fórmula (IV) empregados como um material bruto no método de preparação (b) incluem compostos conhecidos e exemplo típico destes inclui cloreto de 2-[(2-fluorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila, cloreto de 2-[(3-fluorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila, cloreto de 2-[(4-fluorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila, cloreto de 2-[(3-trifluorometilbenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila, cloreto de 2-[(2-clorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila, cloreto de 2-[(4-clorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila, cloreto de 2-[(2,4-diclorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila, cloreto de 2-[(2,5-diclorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carbonila e similares.

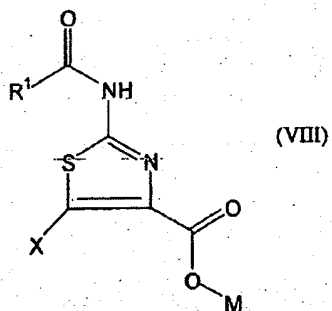
Os compostos da fórmula (IV) acima podem ser facilmente obtidos halogenando-se o composto da seguinte fórmula (VII)



em que R¹ e X são como definidos acima.

Exemplos típicos dos compostos da fórmula (VII) incluem ácido 2-(benzoilamino)-1,3-tiazol-4-carboxílico, ácido 2-[(2-fluorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxílico, ácido 2-[(3-fluorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxílico, ácido 2-[(4-fluorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxílico, ácido 2-[(3-trifluorometilbenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxílico, ácido 2-[(2-clorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxílico, ácido 2-[(4-clorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxílico, ácido 2-[(2,4-diclorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxílico, ácido 2-[(2,5-diclorobenzoil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxílico e similares.

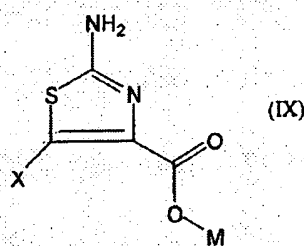
Os compostos da fórmula (VII) podem ser facilmente obtidos hidrolizando-se os compostos da seguinte fórmula (VIII) de acordo com o método usual



em que R¹ e X são como definidos acima, e M representa C₁₋₄ alquila.

Os exemplos típicos dos compostos da fórmula (VIII) incluem 2-(benzoylamino)-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(3-fluorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(4-fluorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(3-trifluorometilbenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(2-fluorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(2-clorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(4-clorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(2,4-diclorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(2,5-diclorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(3,4-diclorobenzoyl)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(2-tienilcarbonil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 2-[(2-furanilcarbonil)amino]-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila e similares.

Os compostos da fórmula (VIII) podem ser facilmente obtidos reagindo-se os compostos da seguinte fórmula (IX) com os compostos da fórmula (III)



em que X e M são como definidos acima.

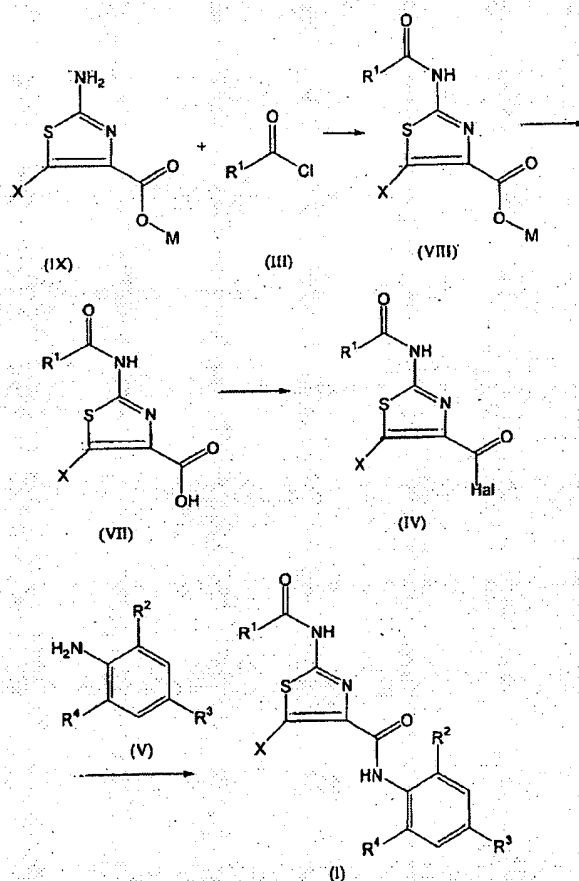
Exemplos típicos dos compostos da fórmula (IX) incluem 2-aminotiazol-4-carboxilato de metila e 2-aminotiazol-4-carboxilato de etila.

Os compostos da fórmula (IX) são compostos conhecidos descritos em Heterocycles, Vol.45, páginas 1299 a 1308 (1997) e Synlett., Vol.8, páginas 1239 a 1240 (1999).

Os compostos da fórmula (V) os quais são outro material bruto

no método de preparação (b) são compostos conhecidos descritos em EP1380568 ou WO 2005/021488 e podem ser facilmente obtidos de acordo com o método descrito nestas publicações. Exemplos típicos incluem 2,6-dimetil-4-pentafluoroetilânilina, 2,6-dimetil-4-heptafluoroisopropilânilina, 2-etil-4-heptafluoroisopropil-6-metilânilina, 2,6-dietil-4-heptafluoroisopropilânilina, 2,6-dicloro-4-heptafluoroisopropilânilina, 2,6-dimetil-4-heptafluor-n-propiltioanilina, 2,6-dicloro-4-heptafluor-n-propiltioanilina e similares.

Um série de esquema de reação relacionada ao Método de preparação (b) acima mencionado é como segue.



10

No esquema de reação acima, a reação dos compostos da fórmula (IX) com os compostos da fórmula (III) pode ser realizada em um diluente apropriado. Exemplos do diluente empregado incluem hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos os quais podem ser ocasionalmente clorinados, tais como, pentano, hexano, cicloexano, éter de petróleo, benzeno, tolueno, xileno, diclorometano e dicloroetano; éteres tais como, etil éter, metil etil éter, isopropil éter, butil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetraidrofu-

15

rano (THF) e dietileno glicol dimetil éter (DGM); cetonas tais como, acetona, metil etil cetona (MEK), metil isopropil cetona, metil isobutil cetona (MIBK); nitrilas tais como, acetonitrila, propionitrila e acrilonitrila; ésteres tais como, acetato de etila, acetato de amila e similares.

5 A reação acima mencionada pode ser realizada na presença de uma base. O agente de ligação de ácido empregado como a base inclui bases inorgânicas tais como hidróxido, carbonato, bicarbonato e similares de um metal alcali, por exemplo, hidrogenocarbonato de sódio, hidrogenocarbonato de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, hidróxido de
10 lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e similares; e bases orgânicas tais como alcoolato, aminas terciárias, dialquilaminoanilinas e piridinas, por exemplo, trietilamina, 1,1,4,4-tetrametiletilenodiamina (TMEDA), N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
15 (DBU) e similares.

 A reação acima mencionada pode ser realizada empregando-se um catalisador de transferência de fase. Exemplos do diluente empregados incluem água; hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos os quais podem ser ocasionalmente clorinados, tais como, pentano, hexano, cicloexano, benzeno, tolueno e xileno; éteres tais como, etil éter, metil etil éter,
20 metil butil éter, isopropil éter e butil éter.

 Exemplos do catalisador de transferência de fase incluem íons quaternário tais como, brometo de tetrametilamônio, brometo de tetrapropilamônio, brometo de tetrabutilamônio, bissulfato de tetrabutilamônio, iodeto
25 de tetrabutilamônio, cloreto de trioctilmetilamônio, brometo de benziltriethylamônio, brometo de butilpiridínio, brometo de heptilpiridínio e cloreto de benziltriethylamônio; éteres coroa tais como, dibenzo-18-coroa-6, dicioexil-18-coroa-6 e 18-coroa-6; criptandos tais como, [2.2.2]-criptato, [2.1.1]-criptato, [2.2.1]-criptato, [2.2.B]-criptato, [2O2O2S]-criptato e [3.2.2]-criptato, e similares.
30

 A reação acima mencionada pode ser realizada dentro de uma ampla faixa substancial de temperature e pode ser geralmente realizada a

cerca de -40 a cerca de 200°C e preferivelmente cerca de -20 a cerca de 110°C. Também, a reação é desejavelmente realizada sob pressão normal porém pode também ser operada sob pressão ou sob pressão reduzida.

Quando a reação é realizada, os compostos-alvo podem ser obtidos reagindo-se, por exemplo, 1 mol ou quantidade levemente excessiva dos compostos da fórmula (III) com 1 mol dos compostos da fórmula (IX) na presença de piridina em um diluente, por exemplo, THF.

O método de preparação dos compostos da fórmula (VII) por hidrólise dos compostos da fórmula (VIII) pode ser realizado em um diluente apropriado. Exemplos do diluente empregado incluem água; éteres tais como, etil éter, metil etil éter, isopropil éter e butil éter, dioxano, tetraidrofurano (THF); álcoois tais como, metanol, etanol, isopropanol, butanol, etileno glicol e similares.

A reação acima mencionada é realizada empregando-se o hidróxido de um metal alcali ou metal alcalino-terroso como bases inorgânicas, tais como, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio; e ácido clorídrico e ácido sulfúrico e similares como ácidos inorgânicos.

A reação acima mencionada pode ser realizada dentro de uma ampla faixa substancial de temperatura e pode ser geralmente realizada a cerca de 0 a cerca de 200°C e preferivelmente cerca de temperatura ambiente a cerca de 150°C. Também, a reação é desejavelmente realizada sob pressão normal porém também pode ser operada sob pressão ou sob pressão reduzida.

Quando a reação acima mencionada é realizada, os compostos-alvo da fórmula (VII) podem ser obtidos reagindo-se hidróxido de potássio com 1 mol dos compostos da fórmula (VIII) em um diluente tal como um solvente misturado de etanol e água.

Também, o método de preparação para obter os compostos da fórmula (IV) dos compostos da fórmula (VII) pode ser realizado em um diluente apropriado. Exemplos do diluente empregado incluem hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos os quais podem ser ocasionalmente clorinados, tais como, hexano, ciclohexano, benzeno, tolueno, xileno, clorobenze-

no, diclorometano e dicloroetano.

A reação acima mencionada pode ser realizada empregando-se cloreto de tionila e brometo de tionila e similares como um agente de halogenação e adicionando-se DMF e similares como um catalisador.

- 5 A reação acima mencionada pode ser realizada dentro de uma ampla faixa substancial de temperatura e pode ser geralmente realizada a cerca de 0 a cerca de 200°C e preferivelmente cerca de temperatura ambiente a cerca de 150°C. Também, a reação é desejavelmente realizada sob pressão normal porém pode também ser operada sob pressão ou sob pressão reduzida.
- 10

- Quando a reação acima mencionada é realizada, os compostos-alvo da fórmula (IV) podem ser obtidos adicionando-se uma quantidade catalítica de DMF a 1 mol dos compostos da fórmula (VII) em um diluente, por exemplo, 1,2-dicloroetano e em seguida reagindo-se os compostos com cloreto de tionila.
- 15

- O método de preparação (b) da reação final do esquema acima mencionado pode ser realizado em um diluente apropriado. Exemplos do diluente empregado incluem hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos os quais podem ser ocasionalmente clorinados, tais como, pentano, hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, benzeno, tolueno, xileno, diclorometano e dicloroetano; éteres tais como, etil éter, metil etil éter, isopropil éter, butil éter, dioxano, dimetoxietano (DME), tetraidrofurano (THF) e dietileno glicol dimetil éter (DGM); cetonas tais como, acetona, metil etil cetona (MEK), metil isopropil cetona, metil isobutil cetona (MIBK); nitrilas tais como, acetonitrila, propionitrila e acrilonitrila; ésteres tais como, acetato de etila, acetato de amila e piridina e similares.
- 20
- 25

- O método de preparação (b) pode ser realizado na presença de uma base. O agente de ligação de ácido empregado como a base inclui bases inorgânicas tais como hidróxido, carbonato, bicarbonato e similares de um metal álcali, por exemplo, hidrogenocarbonato de sódio, hidrogenocarbonato de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e similares; e bases orgânicas
- 30

tais como aminas terciárias, dialquilaminoanilinas e piridinas, por exemplo, trietilamina, 1,1,4,4-tetrametiletilenodiamina (TMEDA), N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e similares.

O método de preparação (b) acima mencionado pode também ser realizado empregando-se um catalisador de transferência de fase. Exemplos do diluente empregado incluem água; hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos os quais podem ser ocasionalmente clorinados, tais como, pentano, hexano, cicloexano, benzeno, tolueno e xileno; éteres tais como, etil éter, metil etil éter, metil butil éter, isopropil éter e butil éter.

Exemplos do catalisador de transferência de fase incluem íons quaternários tais como, brometo de tetrametilamônio, brometo de tetrapropilamônio, brometo de tetrabutilamônio, bissulfato de tetrabutilamônio, iodeto de tetrabutilamônio, cloreto de trioctilmetilamônio, brometo de benziltriethylamônio, brometo de butilpiridínio, brometo de heptilpiridínio e cloreto de benziltriethylamônio; éteres coroa tais como, dibenzo-18-coroa-6, dicroexil-18-coroa-6 e 18-coroa-6; criptandos tais como, [2.2.2]-criptato, [2.1.1]-criptato, [2.2.1]-criptato, [2.2.B]-criptato, [2O2O2S]-criptato e [3.2.2]-criptato, e similares.

O método de preparação (b) pode ser realizado dentro de uma ampla faixa substancial de temperatura e pode ser geralmente realizado a cerca de -40 a cerca de 200°C e preferivelmente cerca de -20 a cerca de 150°C. Também a reação é desejavelmente realizada sob pressão normal, porém pode também ser operada sob pressão ou sob pressão reduzida.

Quando o método de preparação (b) é realizado, os compostos-alvo podem ser obtidos reagindo-se, por exemplo, 1 mol ou quantidade levemente excessiva dos compostos da fórmula (V) com 1 mol dos compostos da fórmula (IV) em um diluente, por exemplo, piridina.

Os compostos da fórmula (I) da presente invenção exibem ação inseticida forte. Conseqüentemente, os compostos da fórmula (I) da presente invenção podem ser empregados como um inseticida. Também, os compos-

tos ativos da fórmula (I) da presente invenção conferem efeitos nocivos contra plantas cultivadas e exibem efeito de controle de peste acurado contra insetos nocivos. Também, os compostos da presente invenção podem ser empregados para controle de peste de insetos de absorção de sumo nocivos, insetos de mastigação e outros insetos nocivos parasíticos de planta, insetos nocivos à armazenagem, insetos de insanidade e similares e podem ser aplicados para extirpação e erradicação.

Como exemplos dos insetos nocivos, os seguintes insetos nocivos podem ser exemplificados.

Os insetos incluem insetos nocivos coleoptéro tais como, *Callosobruchus Chinensis*, *Sitophilus zeamais*, *Tribolium castaneum*, *Epilachna vigintioctomaculata*, *Agriotes fuscicollis*, *Anomala rufocuprea*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Diabrotica* spp., *Monochamus alternatus*, *Lissorhoptrus oryzophilus* e *Lyctus bruneus*; Lepidoptera insetos nocivos tais como, *Lymantria dispar*, *Malacosoma neustria*, *Pieris rapae*, *Spodoptera litura*, *Mamestra brassicae*, *Chilo suppressalis*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia cautella*, *Adoxophyes orana*, *Carpocapsa pomonella*, *Agrotis fucosa*, *Galleria mellonella*, *Plutella maculipennis*, *Heliothis virescens* e *Phyllocnistis citrella*; insetos nocivos hemípteros tais como, *Nephotettix cincticeps*, *Nilaparvata lugens*, *Pseudococcus comstocki*, *Unaspis yanonensis*, *Myzus persicas*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Phopalosiphum pseudobrassicas*, *Stephanitis nashi*, *Nazara* spp., *Trialeurodes vaporariorum* e *Pshylla* spp.; insetos nocivos tisanoptéros tais como, *Thrips palmi* e *Franklinella occidentalis*; insetos nocivos ortópteros tais como, *Blatella germanica*, *Periplaneta americana*, *Gryllotalpa africana* e *Locusta migratoria migratoria*; insetos nocivos isópteros tais como, *Reticulitermes speratus* e *Coptotermes formosanus*; insetos nocivos diptéros tais como, *Musca domestica*, *Aedes aegypti*, *Hylemia platura*, *Culex pipiens*, *Anopheles sinensis*, *Culex tritaeniorhynchus* e *Liriomyza trifolii*, e similares.

Outros, exemplos de ácaros incluem *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus urticae*, *Panonychus citri*, *Aculops pelekassi*, *Tarsonemus* Spp. e similares.

Outros, exemplos de nematódeos incluem *Meloidogyne incognita*.

ta, *Bursaphelenchus lignicolus* Mamiya e Kiyohara, *Aphelenchoides besseyi*, *Heterodera glycines*, *Pratylenchus* spp. e similares.

Também, no campo da medicina animal, os novos compostos da presente invenção podem ser efetivamente empregados para vários vermes parasitas de animal nocivos (parasita interno ou externo), por exemplo, insetos e vermes.

Como exemplos do verme parasita de animal, os seguintes insetos nocivos podem ser exemplificados.

Exemplos de insetos incluem, *Gastrophilus* spp., *Stomoxys* spp., *Trichodectes* spp., *Rhodnius* spp., *Ctenocephalidescanis*, *Cimex lecturarius* e similares.

Exemplos de ácaros incluem *Ornithodoros* spp., *Ixodes* spp., *Boophilus* spp. e similares.

Na presente invenção, uma substância tendo ação inseticida para insetos nocivos incluindo todos estes é ocasionalmente chamada como um inseticida.

Quando os compostos ativos da presente invenção são empregados como um inseticida, a forma de formulação usual pode ser preparada. Exemplos da forma de formulação incluem líquido, emulsão, agente dispersível em água, formulação granular dispersível em água, suspensão, pó, espuma, pasta, comprimidos, grânulos, aerossol, a infiltração de um composto ativo natural e sintético, microcápsulas, agentes de revestimento para sementes, formulações com um dispositivo de combustão (como o dispositivo de combustão, por exemplo, um cartucho de vapor e fumigação, uma almotolia, uma bobina e similares), ULV [névoa fria, névoa quente] e similares.

Estas formulações podem ser produzidas por métodos conhecidos. Por exemplo, elas podem ser produzidas misturando-se o composto ativo com um agente de extensão, isto é, veículo ou diluente líquido; veículo ou diluente de gás liquefeito; veículo ou diluente sólido, em alguns casos, junto com um tensoativo, isto é, um emulsificante e/ou um dispersante e/ou um agente de formação de espuma.

Quando água é empregado como o agente de extensão, por e-

xemplo, um solvente orgânico podem ser empregado como um solvente auxiliar.

Exemplos de veículo ou diluente líquido incluem hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, xileno, tolueno, alquilnaftaleno e similares, hidro-
5 carbonetos alifáticos clorinados ou aromáticos clorinados, por exemplo, clo-
robenzenos, cloretos de etileno, cloretos de metileno, hidrocarbonetos alifáti-
cos, por exemplo, cicloexanos, parafinas tais como frações de óleo mineral,
álcoois, por exemplo, butanol, glicol e éter destes, éster destes e similares,
cetonas, por exemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, cicloe-
10 xanona e similares, solventes polares fortes, por exemplo, dimetilformamida,
dimetilsulfóxido e similares, água e similares.

Veículo ou diluente de gás liquefeito inclui aqueles que são gás em pressão e temperatura normais, por exemplo, agentes de injeção em
aerossol tais como butano, propano, gás nitrogênio, dióxido de carbono e
15 hidrocarbonetos halogenados.

Exemplos de diluente sólido incluem minerais naturais pulveriza-
dos, por exemplo, caulim, argila, talco, giz, sílica, atapulgita, montmorilonita
ou terra diatomácea e similares, minerais sintéticos pulverizados, por exem-
plo, ácido salicílico altamente disperso, alumina, silicato e similares.

20 Exemplos de veículo sólido para grânulos incluem rochas fracio-
nadas e pulverizadas, por exemplo, calcita, mármore, pedra pomes, espuma
do mar, dolomita e similares, grânulos sintetizados de pó orgânico ou inor-
gânico, grânulos finos de substâncias orgânicas, por exemplo, serragem,
cascas de coco, sabugo de milho, talos de fumo e similares.

25 Exemplos de agente emulsificantes e/ou agentes espumantes
incluem tensoativos aniônicos e não iônicos, por exemplo, éster de ácido
alifático de polioxietileno, éter de álcool de ácido alifático de polioxietileno,
por exemplo, éter de alquilarilpoliglicol, sulfonato de alquila, sulfato de alqui-
la, sulfonato de arila e similares, produto de hidrólise de albumina e simila-
30 res.

Exemplos de dispersante incluem resíduo fluido de sulfito de lig-
nina e metil celulose.

Um agente de fixação pode ser empregado para formulações de pó, grânulos ou emulsão, e exemplos do agente de fixação incluem carboximetil celulose, polímero sintético ou natural, tal como goma arábica, álcool polivinílico, acetato de polivinila e similares.

5 Um agente de coloração também pode ser empregado e exemplos do agente de coloração incluem pigmentos inorgânicos tais como óxido de ferro, óxido de titânio, azul Prussian e similares, tinturas orgânicas tais como tintura de alizarina, tintura de azo ou tintura de ftalocianina de metal, e também, quantidade de traço de elementos tais como sais de ferro, manga-
10 nês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.

As formulações podem conter o componente ativo em uma quantidade dentro de uma faixa de 0,1 a 95% em peso e preferivelmente de 0,5 a 90% em peso.

Os compostos ativos da fórmula (I) da presente invenção na
15 formulação comercialmente útil e na forma de emprego preparados daquelas formulações podem também existir como uma mistura com outros compostos ativos tais como, um inseticida, alimento venenoso, um bactericida, um agente acaricida, um agente nematocida, um fungicida, um agente de controle de crescimento e um herbicida. Exemplos dos inseticidas acima mencio-
20 nados incluem um pesticida de organofósforo, um agente de carbamato, um agente com base em carboxilato, um agente com base em hidrocarboneto clorinado, uma substância inseticida produzida por micróbio e similares.

Também, os compostos ativos da fórmula (I) da presente invenção podem também existir como uma mistura com um agente sinérgico e
25 sua formulação e forma de emprego incluem aqueles que são comercialmente úteis. O agente sinérgico propriamente dito não é requerido ser ativo e é um composto de reforço da ação do composto ativo.

O conteúdo dos compostos ativos da fórmula (I) da presente invenção na forma de emprego industrialmente útil pode variar dentro de uma
30 ampla faixa.

A concentração dos compostos ativos da fórmula (I) da presente invenção no emprego prático pode ser, por exemplo, dentro de uma faixa de

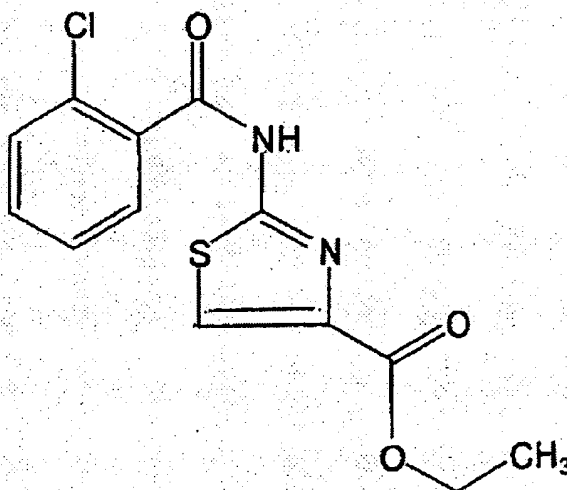
0,0000001 a 100% em peso e preferivelmente 0,00001 a 1% em peso.

Os compostos ativos da fórmula (I) da presente invenção podem ser empregados de uma maneira usual adequada para a forma de emprego.

Os compostos ativos da presente invenção possuem estabilidade para álcali sobre uma substância de visgo cáustica quando são empregados para insetos insanitários e insetos nocivos para um artigo de preservação e também, exibem excelente eficácia residual em madeiras e terra.

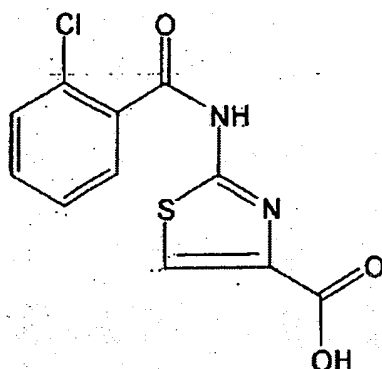
Agora, a presente invenção é mais especificamente ilustrada por Exemplos, porém, não é pretendido que a presente invenção seja limitada por eles.

Exemplo de Síntese 1 (Material de partida bruto)



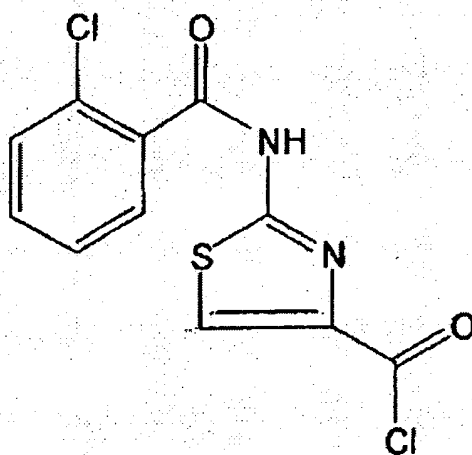
1,07 g de cloreto de o-clorobenzoíla foi adicionado a uma solução na qual 1,00 g de 2-amino-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila e 0,69 g de piridina foram dissolvidos em THF, sob resfriamento. Em seguida, após a mistura reacional ser agitada em temperatura ambiente durante 1 hora, ela foi derramada em água e extraída com acetato de etila. A camada orgânica foi lavada com uma solução de ácido clorídrico a 2N aquosa e secada sobre sulfato de magnésio anidro. Após a destilação do solvente, o produto bruto obtido foi lavado com um solvente misturado de hexano e t-butil metil éter para obter 1,52 g do 2-(2-clorobenzoil)amino-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila alvo.

^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 7,89 (1H, s), 7,83 (1H d, $J=7,2$), 7,35-7,55 (4H m), 4,38 (2H, q, $J=7,2\text{Hz}$), 1,40 (3H, t, $J=7,2\text{Hz}$).

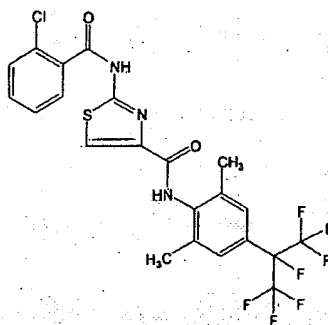
Exemplo de Síntese 2 (Intermediário)

Uma mistura de 1,52 g de 2-(2-clorobenzoil)amino-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 0,68 g de hidróxido de potássio, 1,8 mL de água e 9 mL de etanol foi agitada em temperatura ambiente durante 4 horas. Após a mistura reacional ser diluída com água, ela foi lavada com acetato de etila. A fase aquosa separada foi acidificada com uma solução de ácido clorídrico a 2N aquosa e o produto bruto precipitado foi lavado com água e secado para obter 0,96 g de ácido 2-(2-clorobenzoil)amino-1,3-tiazol-4-carboxílico alvo.

¹H RMN (300MHz, DMSO-d₆) δ 13,0 (2H, br s), 8,08 (1H s), 7,40-7,70 (5H m).

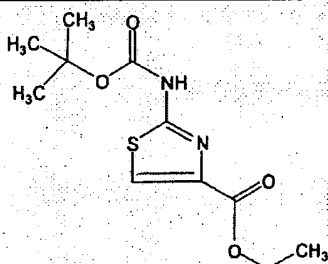
Exemplo de Síntese 3 (Intermediário)

Uma gota de DMF foi adicionado à solução de tolueno de 0,63 g de ácido 2-(2-clorobenzoil)amino-1,3-tiazol-4-carboxílico em temperatura ambiente, e também, 0,53 g de cloreto de tionila foi adicionado para ser reagido a 80 °C durante 6 horas. Após a destilação do solvente, o produto bruto de cloreto de 2-(2-clorobenzoil)amino-1,3-tiazol-4-carbonila foi empregado durante a etapa seguinte sem purificação.

Exemplo de Síntese 4 (Produto final)

- 0,56 g de cloreto de 2-(2-clorobenzoil)amino-1,3-tiazol -4-carbonila e 0,57 g de 2,6-dimetil -4-heptafluoroisopropilanilina foram dissolvidos em piridina. A solução de reação foi aquecida ao refluxo durante 6 horas. Após a conclusão da reação, ela foi derramada em água e extraída com acetato de etila. Após a camada orgânica ser lavada com uma solução de ácido clorídrico a 2N aquosa, ela foi secada sobre sulfato de magnésio anidro. Após a destilação do solvente sob pressão reduzida, o resíduo obtido foi purificado com cromatografia de coluna em sílica-gel empregando-se um solvente misturado de n-hexano e acetato de etila para obter 0,46 g do 2-(2-clorobenzoil)amino-N-(2,6-dimetil -4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida alvo.

Ponto de fusão: 85 - 91°C.

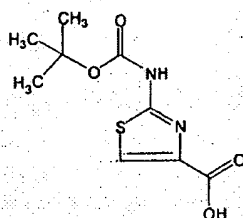
15 Exemplo de Síntese 5 (Material de partida bruto)

- 1,39 g de dicarbonato de terc-butila foi adicionado a uma solução na qual 1,00 g de 2-amino-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 0,88 g de trietilamina, e 0,07 g de DMAP foram dissolvidos em THF, sob resfriamento. Em seguida, após a mistura reacional ser agitada em temperatura ambiente durante 1 hora, ela foi derramada em água e extraída com acetato de etila. A camada orgânica foi lavada com uma solução de ácido clorídrico a 2N aquosa e secada sobre sulfato de magnésio anidro. Após a destilação do sol-

vente, o produto bruto obtido foi lavado com um solvente misturado de hexano e t-butil metil éter para obter 1,5 g do 2-(terc-butoxicarbonil)amino-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila alvo.

^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 8,27 (1H, br s), 7,78 (1H s), 4,39 (2H, q, $J=7,2\text{Hz}$), 1,54 (9H s), 1,39 (3H, t, $J=7,2\text{Hz}$).

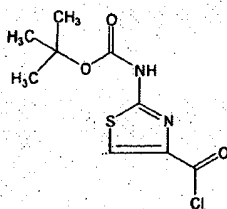
Exemplo de Síntese 6 (Intermediário)



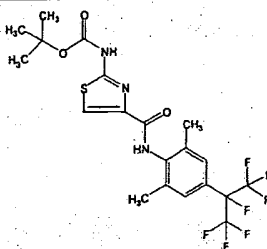
Uma mistura de 1,00 g de 2-(terc-butoxicarbonil)amino-1,3-tiazol-4-carboxilato de etila, 0,46 g de monohidrato de hidróxido de lítio, 10 mL de água e 10 mL de 1,4-dioxano foi agitada em temperatura ambiente durante 6 horas. Após a mistura reacional ser diluída com água, ela foi lavada com acetato de etila. A fase aquosa separada foi acidificada com uma solução de ácido clorídrico a 2N aquosa e o produto bruto precipitado foi lavado com água e secado para obter 0,82 g do ácido 2-(terc-butoxicarbonil)amino-1,3-tiazol-4-carboxílico alvo.

^1H RMN (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 12,77 (1H, br s), 11,70 (1H, br s), 7,92 (1H s), 1,48 (9H s).

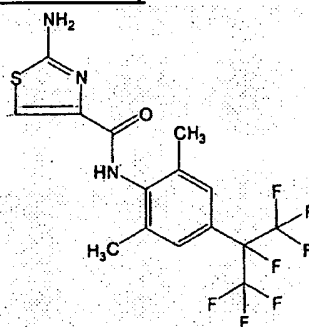
Exemplo de Síntese 7 (Intermediário)



0,64 g de cloreto de oxalila foi adicionado à solução de diclorometano de 0,82 g de ácido 2-(terc-butoxicarbonil)amino-1,3-tiazol-4-carboxílico em temperatura ambiente, e também, uma gota de DMF foi adicionado para ser reagido em temperatura ambiente durante 1 hora. Também, foi aquecido ao refluxo durante 1 hora. Após a destilação do solvente, o produto bruto de cloreto de 2-(terc-butoxicarbonil)amino-1,3-tiazol-4-carboxílico foi empregado durante a etapa seguinte sem purificação.

Exemplo de Síntese 8 (Intermediário)

- 0,76 g de cloreto de 2-(terc-butoxicarbonil)amino-1,3-tiazol -4-carboxílico e 0,88 g de 2,6-dimetil -4-heptafluoroisopropilanilina foram dissolvidos em piridina. A solução de reação foi aquecida ao refluxo durante 6 horas. Após a conclusão da reação, ela foi derramada em água e foi extraída com acetato de etila. Após a fase orgânica ser lavada com uma solução de ácido clorídrico a 2N aquosa, ela foi secada sobre sulfato de magnésio anidro. Após a destilação do solvente sob pressão reduzida, o produto bruto de
- 10 de 2-(terc-butoxicarbonil)amino-N-(2,6-dimetil-4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida foi empregado durante a etapa seguinte sem purificação.

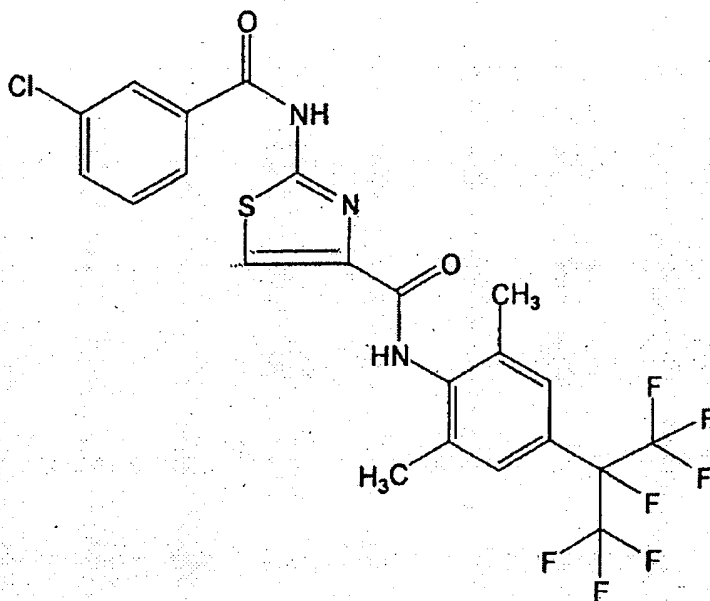
Exemplo de Síntese 9 (Intermediário)

- 0,30 g de 2-(terc-butoxicarbonil)amino-N-(2,6-dimetil -4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida foi dissolvido em ácido trifluoroacético a ser reagido em temperatura ambiente durante 3 horas. O solvente foi destilado sob pressão reduzida, água foi adicionado e a solução aquosa foi neutralizada com carbonato de potássio. Em seguida, ela foi extraída com acetato de etila. Após a fase orgânica ser lavada com uma solução de cloreto de sódio saturada, ela foi secada sobre sulfato de magnésio anidro. Após a destilação do solvente sob pressão reduzida, o resíduo obtido foi purificado com cromatografia de coluna em sílica-gel empregando-se um solvente misturado de n-hexano e acetato de etila para obter 0,16 g
- 15
- 20

do 2-amino-N-(2,6-dimetil-4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida alvo.

Ponto de fusão: 80 - 84°C

Exemplo de Síntese 10 (Produto final)



5

0,10 g de 2-amino-N-(2,6-dimetil-4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida foi dissolvido em piridina. À solução, 0,04 g de cloreto de 3-clorobenzoíla foi adicionado e a mistura foi agitada em temperatura ambiente durante 6 horas. Após a conclusão da reação, ela foi derramada em água e extraída com acetato de etila. Após a camada orgânica ser lavada com uma solução de ácido clorídrico a 2N aquosa, ela foi secada sobre sulfato de magnésio anidro. Após a destilação do solvente sob pressão reduzida, o resíduo obtido foi purificado com cromatografia de coluna em sílica-gel empregando-se um solvente misturado de n-hexano e acetato de etila para obter 0,08 g do 2-(3-clorobenzoyl)amino-N-(2,6-dimetil-4-heptafluoroisopropilfenil)-1,3-tiazol-4-carboxamida alvo.

15

Ponto de fusão: 95 - 100°C.

Os compostos da fórmula (I) da presente invenção que são obtidos pelo método similar como descrito nos Exemplos Sintéticos de 1 a 10 são mostrados na Tabela 1. Também, os produtos finais que foram descritos nos Exemplos Sintéticos 4 e 10 acima mencionados foram também mostrados na Tabela 1.

20

Tabela 1

N°	R1	R2	R3	R4	X	p.f. °C
1	2-(trifluormetil)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
2	2,3-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
3	2,3-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
4	2,3-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
5	2,3-difluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
6	2,3-difluorofenila	Br	CF(CF ₃) ₂	Br	H	
7	2,3-difluorofenila	Cl	SO ₂ C ₂ F ₅	Cl	H	
8	2,4,6-trifluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
9	2,4-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
10	2,4-difluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
11	2,4-difluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
12	2,4-difluorofenila	Cl	SO ₂ C ₃ F _{7-n}	Cl	H	
13	2,4-difluorofenila	CH ₃	SO ₂ C ₃ F _{7-n}	CH ₃	H	
14	2,5-dicloro-3-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
15	2,5-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
16	2,5-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
17	2,5-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
18	2,5-diclorofenila	I	CF(CF ₃) ₂	I	H	
19	2,6-dicloro-4-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
20	2,6-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
21	2,6-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	186-188
22	2,6-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
23	2,6-diclorofenila	C ₂ H ₅	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
24	2,6-diclorofenila	I	CF(CF ₃) ₂	I	H	215-218
25	2,6-diclorofenila	Cl	SO ₂ CF ₃	Cl	H	
26	2-cloro-3-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
27	2-cloro-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
28	2-cloro-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
29	2-cloro-3-piridila	Br	CF(CF ₃) ₂	Br	H	
30	2-cloro-4-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
31	2-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	I	H	
32	2-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ F ₂	H	
33	2-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ F ₂	H	
34	2-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	85-91
35	2-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	Cl	202-204

36	2-clorofenila	Cl	S(O)CF ₃	Cl	H	
37	2-nitrofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
38	2-flúor-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
39	2-flúor-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
40	2-flúor-3-piridila	I	CF(CF ₃) ₂	I	H	
41	2-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	171-172
42	2-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	128-132
43	2-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	
44	2-fluorofenila	I	CF(CF ₃) ₂	I	H	
45	2-fluorofenila	Br	SC ₃ F _{7-n}	Br	H	
46	2-fluorofenila	I	SC ₃ F _{7-n}	I	H	
47	2-bromo-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
48	2-bromofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
49	2-metil-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
50	2-metil-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
51	2-metilfenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
52	2-metilfenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
53	2-metilfenila	I	CF(CF ₃) ₂	I	H	
54	2-iodofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
55	3-(t-butil)-1-metil-5-pirazolila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
56	3-(trifluorometil)-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
57	3-(trifluorometil)-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
58	3-(trifluorometil)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
59	3,4-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
60	3,5-dicloro-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
61	3,5-diclorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
62	3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
63	3-cloro-2-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
64	3-cloro-2-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
65	3-cloro-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
66	3-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
67	3-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	95-100
68	3-clorofenila	Cl	S(O)C ₂ F ₅	Cl	H	
69	3-hidróxi-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
70	3-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
71	3-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
72	3-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	I	
73	3-fluorofenila	Cl	SC ₂ F ₅	Cl	H	
74	3-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
75	3-metilfenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	

76	3-metóxi-5-(trifluorometil)-2-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
77	4-(trifluorometil)-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
78	4-(trifluorometil)-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
79	4-(trifluorometil)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
80	4-(trifluorometil)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
81	4-(trifluorometil)fenila	I	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	I	
82	4-(trifluorometil)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	Me	
83	4-(trifluorometilsulfonil)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
84	4-(trifluorometilsulfonil)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
85	4-(trifluorometiltio)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
86	4-(trifluorometiltio)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
87	4-(trifluorometiltio)fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
88	Difluor-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
89	4-etoxifenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
90	4-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	187-189
91	4-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	215-218
92	4-clorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	
93	4-clorofenila	C ₂ H ₅	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
94	4-clorofenila	I	CF(CF ₃) ₂	I	H	
95	4-clorofenila	Cl	S(O)C ₃ F _{7-n}	Cl	H	
96	4-clorofenila	CH ₃	SCF ₃	CH ₃	H	
97	4-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
98	4-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	Br	
99	4-fluorofenila	Cl	SCF ₃	Cl	H	
100	4-fluorofenila	Br	SCF ₃	Br	H	
101	4-fluorofenila	CH ₃	SC ₂ F ₅	CH ₃	H	
102	4-bromo-1-etil-3-metil-5-pirazolila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
103	4-bromofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
104	4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-ila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
105	4-metilsulfiniifenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
106	4-metilsulfiniifenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
107	4-metilsulfiniifenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
108	4-metilfenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
109	4-metilfenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
110	5-cloro-1-metil-3-(trifluorometil)-4-pirazolila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
111	5-cloro-2-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
112	5-cloro-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
113	5-metil-4-isoxazolila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	

114	6-cloro-4-(trifluorometil)-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
115	6-cloro-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
116	6-cloro-3-piridila	I	CF(CF ₃) ₂	I	H	
117	6-cloro-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
118	6-flúor-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	Br	H	
119	6-flúor-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
120	6-flúor-3-piridila	Br	CF(CF ₃) ₂	Br	H	
121	2-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
122	2-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	202-203
123	2-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
124	3-tienila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
125	2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
126	2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
127	3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
128	3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
129	4-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
130	4-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
131	Fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	
132	Fenila	VH ₃	C ₂ F ₅	CH ₃	H	
133	Fenila	CH ₃	C ₂ F ₅	CH ₃	H	
134	Fenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	H	
135	2-furila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	H	191-193
136	2-furila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
137	6-cloro-5-metil-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
138	4,5-dimetil-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
139	4,6-dicloro-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
140	4-cloro-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
141	2-cloro-6-metiltio-4-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
142	2-hidroxi-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
143	2,6-diflúor-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
144	2-bromo-5-metil-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
145	2-bromo-5-etil-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
146	5-bromo-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
147	5-(trifluorometil)-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
148	2,6-dicloro-5-flúor-3-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
149	3,5-dicloro-4-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
150	3-cloro-4-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
151	5-cloro-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
152	6-cloro-2-piridila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	C ₂ H ₃	H	
153	2-fluorofenila	Br	CF(CF ₃) ₂	Br	H	
154	4-clorofenila	Br	CF(CF ₃) ₂	Br	H	

155	2,6-difluorofenila	Br	CF(CF ₃) ₂	Br	H	
156	2-cloro-3-piridila	I	CF(CF ₃) ₂	I	H	
157	2-flúor-3-piridila	Br	CF(CF ₃) ₂	Br	H	
158	2-fluorofenila	CH ₃	CF(CF ₃) ₂	CH ₃	Cl	221

Exemplo de Teste Biológico 1: Teste para embriões de *Spodoptera litura*

Preparação da solução de fármaco de amostra

Solvente: dimetil formamida: 3 partes em peso

Emulsificante: polioxietileno alquilfenil éter

5 1 parte em peso

1 Parte em peso do composto ativo foi misturada com a quantidade acima mencionada de um solvente contendo a quantidade acima mencionada de emulsificante a fim de preparar a formulação de um composto ativo apropriado, e a mistura foi diluída com água para uma concentração predeterminada.

10

Método teste

As folhas de batata doce foram imersas em uma solução de fármaco de amostra que foi diluída com água para uma concentração predeterminada e carregadas em uma placa de Petri com um diâmetro de 9 cm após secar a solução de fármaco. 10 embriões com 3 instar de *Spodoptera litura* foram gotejados nelas, a placa de Petri foi colocada em uma câmara de temperatura constante a 25 °C, as folhas de batata doce foram adicionalmente adicionadas após 2 dias e 4 dias e o número de embriões mortos foi examinado após 7 dias para calcular uma razão de inseticida.

15

20 No presente teste, o resultado de 2 placas de Petri por uma divisão foi medido.

Resultado do Teste

No exemplo 1 de teste biológico acima mencionado, os compostos dos compostos n^{os} 21, 24, 34, 35, 41, 42, 67, 90, 91, 155 e 158 como exemplos típicos exibiram o efeito de controle de peste com uma razão de inseticida de 100% em uma concentração de ingrediente eficaz de 20 ppm.

25

Exemplo de Teste biológico 2: Teste para *Tetranychus urticae* (teste de spray)

Método de teste

50 a 100 de insetos adultos de *Tetranychus urticae* foram inoculados sobre as folhas de feijão manteiga no período de evolução de 2 folhas reais que foram cultivadas em um pote com um diâmetro de 6 cm. Uma quantidade adequada de uma solução diluída aquosa com uma concentração predeterminada do composto ativo preparado como acima foi vaporizada após 1 dia empregando-se uma pistola de *spray*. Após a pulverização, ela foi colocada em uma estufa e uma razão acaricida foi calculada após 7 dias.

Resultado do Teste

Os compostos de números 67, 90 e 155 como Exemplos típicos exibiram o efeito de controle de peste com uma taxa inseticida de 98% ou mais em uma concentração de ingrediente eficaz de 500 ppm.

Exemplo de Formulação 1 (grânulos)

25 partes de água foram adicionados a uma mistura de 10 partes do composto nº 21 da presente invenção, 30 partes de bentonita (montmorilonita), 58 partes de talco e 2 partes de sulfonato de lignina. Ela foi adequadamente amassada e granulada em grânulos com malhas 10 a 40 por um granulador de extrusão e eles foram secados a 40 a 50°C para preparar grânulos.

Exemplo de Formulação 2 (grânulos)

95 partes de grânulos de mineral em argila tendo uma distribuição de diâmetro de partícula de uma faixa de 0,2 a 2 mm foram carregados em um misturador giratório, 5 partes do composto nº 21 da presente invenção foram vaporizadas juntamente com um diluente líquido sob rotação para uniformemente umidecê-las e em seguida elas foram secadas a 40 a 50°C para preparar grânulos.

Exemplo de Formulação 3 (emulsão)

30 partes do composto nº 21 da presente invenção, 55 partes de xileno, 8 partes de polioxietileno alquilfenil éter e 7 partes de sulfonato de alquilbenzeno de cálcio foram misturados por agitação para preparar emulsão.

Exemplo de Formulação 4 (pó dispersível em água)

15 partes do composto nº 21 da presente invenção, 80 partes de

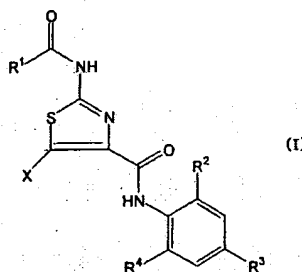
uma mistura de carbono branco (pó fino de óxido de silício amorfo contendo água) e argila em pó (1: 5), 2 partes de sulfonato de alquilbenzeno de sódio e 3 partes do condensado de formalina com sulfonato de alquilnaftaleno de sódio foram misturados por pulverização para preparar pó dispersível em água.

Exemplo de Formulação 5 (grânulos dispersíveis em água)

20 partes do composto nº 21 da presente invenção, 30 partes de sulfonato de lignina de sódio, 15 partes de bentonita e 35 partes de pó de terra diatomácea calcinada foram adequadamente misturados, água foi adicionada a eles e a mistura foi extrusada com uma peneira de 0,3 mm e secada para preparar grânulos dispersíveis em água.

REIVINDICAÇÕES

1. 2-Acilaminotiazol-4-carboxamidas da fórmula (I)



em que R¹ representa fenila que pode ser opcionalmente substituída, ou um grupo heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo pelo menos um heteroátomo selecionado de um grupo consistindo em N, O e S que pode ser opcionalmente substituído,

R² representa halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila,

R³ representa C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ haloalquiltio,

10 C₁₋₆ haloalquilsulfinila ou C₁₋₆ haloalquilsulfonila,

R⁴ representa halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila, e

X representa hidrogênio, halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila.

2. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que R¹ representa fenila que pode ser opcionalmente substituída com pelo menos um selecionado arbitrariamente de um grupo consistindo em C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila ou C₁₋₆ haloalquilsulfonila, nitro, hidróxi e halogênio, ou um grupo heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo pelo menos um heteroátomo selecionado de um grupo consistindo em N, O e S que pode ser opcionalmente substituído com pelo menos um selecionado arbitrariamente de um grupo consistindo em C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ alcóxi, C₁₋₆ alquiltio, C₁₋₆ alquilsulfinila, C₁₋₆ alquilsulfonila, C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila ou C₁₋₆ haloalquilsulfonila, nitro, hidróxi e halogênio,

R² representa halogênio, C₁₋₄ alquila ou C₁₋₄ haloalquila,

R³ representa C₁₋₄ haloalquila, C₁₋₄ haloalcóxi, C₁₋₄ haloalquiltio, C₁₋₄ haloalquilsulfinila ou C₁₋₄ haloalquilsulfonila,

R^4 representa halogênio, C_{1-4} alquila ou C_{1-4} haloalquila, e
 X representa hidrogênio, halogênio, C_{1-4} alquila ou C_{1-4} haloalquila.

3. Compostos de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que R^1
 5 representa fenila que pode ser opcionalmente substituída com pelo menos
 um selecionado arbitrariamente de um grupo consistindo em C_{1-4} alquila, C_{1-4}
 alcóxi, C_{1-4} alquiltio, C_{1-4} alquilsulfinila, C_{1-4} alquilsulfonila, C_{1-4} haloalquila,
 C_{1-4} haloalcóxi, C_{1-4} haloalquiltio, C_{1-4} haloalquilsulfinila ou C_{1-4} haloalquilsul-
 10 fonila, nitro, hidróxi e halogênio, ou piridila, pirazolila, tienila, furila, isooxazo-
 lila ou tiadiazolila que pode ser opcionalmente substituída com pelo menos
 um selecionado arbitrariamente de um grupo consistindo em C_{1-4} alquila, C_{1-4}
 alcóxi, C_{1-4} alquiltio, C_{1-4} alquilsulfinila, C_{1-4} alquilsulfonila, C_{1-4} haloalquila,
 C_{1-4} haloalcóxi, C_{1-4} haloalquiltio, C_{1-4} haloalquilsulfinila ou C_{1-4} haloalquilsul-
 fonila, nitro, hidróxi e halogênio,

15 R^2 representa flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, propila, buti-
 la, trifluorometila ou perfluoroetila,

R^3 representa C_{1-4} haloalquila, C_{1-4} haloalcóxi, C_{1-4} haloalquiltio,
 C_{1-4} haloalquilsulfinila ou C_{1-4} haloalquilsulfonila,

20 R^4 representa flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, propila, buti-
 la, trifluorometila ou perfluoroetila, e

X representa hidrogênio flúor, cloro, bromo, iodo ou metila.

4. Composto de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, em que
 R^1 representa fenila que pode ser opcionalmente substituída
 com pelo menos um selecionado arbitrariamente de cloro e flúor ou R^1 re-
 25 presenta tienila ou furila,

R^2 representa bromo, iodo, metila,

R^3 representa C_{1-4} haloalquila

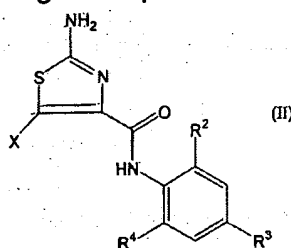
R^4 representa bromo, iodo, metila, etila e

X representa hidrogênio ou cloro.

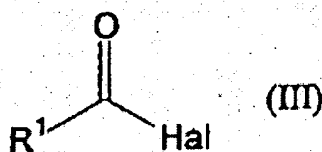
30 5. Processos para a preparação dos compostos da fórmula (I)
 como definidos na reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que

Método de preparação (a):

Um método de reagir compostos da fórmula (II)



em que R^2 , R^3 , R^4 e X são como definidos acima,
com os compostos da fórmula (III)



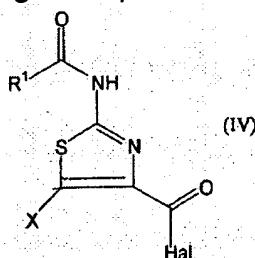
5

em que R^1 é como acima definido e Hal representa halogênio,
na presença de solventes inertes, e se apropriado, na presença de uma ba-
se e/ou um catalisador de transferência de fase,

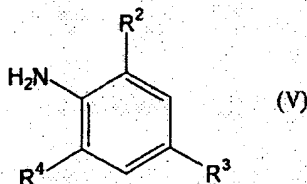
Método de preparação (b):

10

Um método de reagir compostos da fórmula (IV)



em que R^1 , X e Hal são como definidos acima, com compostos da fórmula
(V)



15 em que R^2 , R^3 e R^4 são como definidos acima, na presença de solventes
inertes, e se apropriado, na presença de uma base e/ou um catalisador de
transferência de fase,

6. Composições inseticidas, caracterizadas pelo fato de conte-
rem pelo menos um composto da fórmula (I).

20

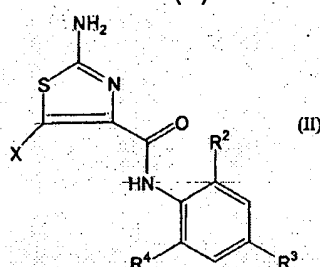
7. Processo para combater ervas daninha, caracterizado pelo

fato dos compostos da fórmula (I) serem deixados agir sobre insetos nocivos e/ou seu *habitat*.

8. Emprego dos compostos da fórmula (I) para combater insetos nocivos.

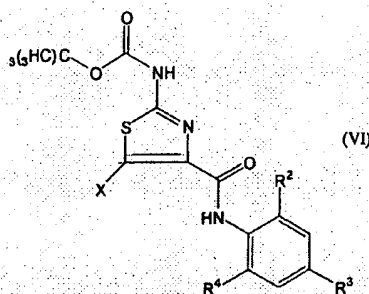
5 9. Processo para a preparação de composições inseticidas, caracterizado pelo fato dos compostos da fórmula (I) serem misturados com agentes tensoativos e/ou extensores.

10. Compostos da fórmula (II)



10 em que R^2 , R^3 , R^4 e X são como definidos na reivindicação 1.

11. Compostos da fórmula



em que R^2 , R^3 , R^4 e X são como definidos na reivindicação 1.

12. Emprego das composições como definidas na reivindicação 6 para o tratamento de sementes.

13. Emprego de composições como definidas na reivindicação 6 para o tratamento de plantas transgênicas.

14. Emprego de composições como definidas na reivindicação 6 para o tratamento de sementes de plantas transgênicas.

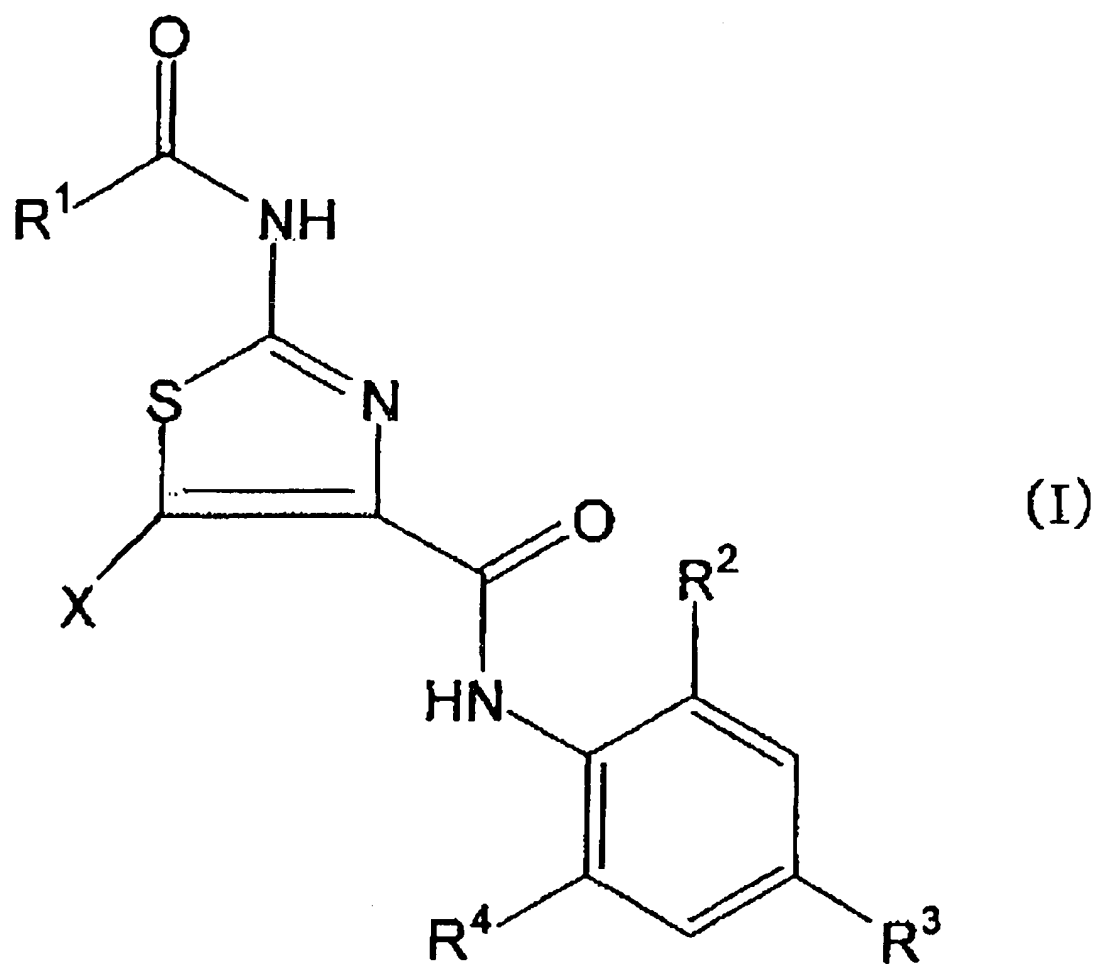
20 15. Método para tratar sementes compreendendo tratar as sementes com uma composição como definida na reivindicação 6.

16. Método para tratar plantas transgênicas compreendendo aplicar uma composição como definida na reivindicação 6.

17. Método para tratar as sementes de plantas transgênicas

compreendendo tratar as sementes de plantas transgênicas com uma composição como definida na reivindicação 6.

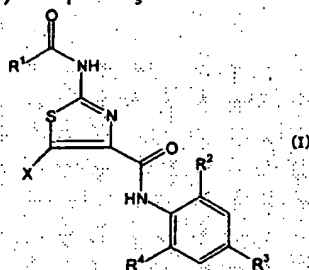
18. Sementes tratadas com uma composição como definida na reivindicação 6.



RESUMO

Patente de Invenção: "2-ACILAMINOTIAZOL-4-CARBOXAMIDAS DE INSETICIDA".

A presente invenção refere-se a 2-Acilaminotiazol-4-carboxamidas da fórmula (I) e aplicação das mesmas como um inseticida.



em que R¹ representa fenila que pode ser opcionalmente substituída, ou um grupo heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo pelo menos um heteroátomo selecionado de um grupo consistindo em N, O e S que pode ser opcionalmente substituído,

R² representa halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila,

R³ representa C₁₋₆ haloalquila, C₁₋₆ haloalcóxi, C₁₋₆ haloalquiltio, C₁₋₆ haloalquilsulfinila ou C₁₋₆ haloalquilsulfonila,

R⁴ representa halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila, e

X representa hidrogênio, halogênio, C₁₋₆ alquila ou C₁₋₆ haloalquila, e o emprego dos novos compostos como inseticidas.