

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

(21) **PI0613535-8 A2**

(22) Data de Depósito: 24/05/2006
(43) Data da Publicação: 18/01/2011
(RPI 2089)



(51) *Int.Cl.:*
A61K 31/41
C07D 249/04
C07D 257/04

(54) Título: **DERIVADOS DE HETEROARILA
SUBSTITUÍDA POR FENILALQUILA**

(30) Prioridade Unionista: 02/06/2005 US 60/686,874

(73) Titular(es): BAYER CROPSCIENCE AG

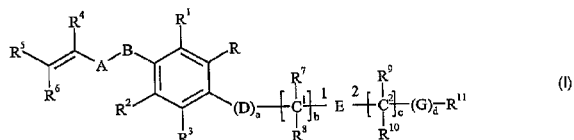
(72) Inventor(es): Frank Zawacki, John W. Lyga, Larry Y. Zhang

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006020049 de 24/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/130403 de 07/12/2006

(57) Resumo: DERIVADOS DE HETEROARILA SUBSTITUÍDA POR FENILALQUILA. A presente invenção refere-se a certos novos derivados de azol substituído por fenilalquila que têm atividade inseticida inesperada. Estes compostos são representados pela fórmula 1: onde A, B, D, E, G, a, b, c, d, e R a R¹¹, inclusivamente, são de forma extravagante descritos aqui. Além disso, composições compreendendo uma quantidade inseticidamente eficaz de pelo menos um composto da fórmula I, e opcionalmente, uma quantidade eficaz de pelo menos um de um segundo composto, com pelo menos um veículo inseticidamente compatível são da mesma forma descritas; juntamente com métodos de controlar insetos compreendendo aplicar as referidas composições em um lugar onde os insetos estão presentes ou espera-se que estejam presentes.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**DERIVADOS DE HETEROARILA SUBSTITUÍDA POR FENILALQUILA**".

Este pedido reivindica o benefício do Pedido Provisório U.S. nº 60/686.874, depositado em 2 de junho de 2005.

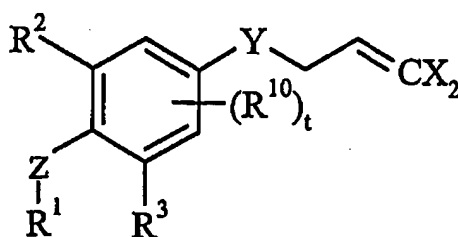
5 CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a novos compostos e seu uso no controle de insetos e ácaros. Em particular, pertence aos derivados de heteroarila substituída por fenilalquila e sais agricolamente aceitáveis dos mesmos, composições contendo-os e métodos para seu uso no controle de insetos e ácaros.

10 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

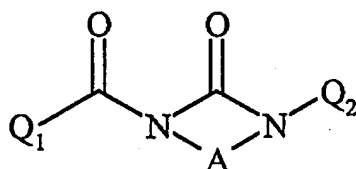
Sabe-se que insetos em geral podem causar dano significativo, não apenas às colheitas desenvolvidas na agricultura, porém, da mesma forma, por exemplo, às estruturas e gramados onde o dano é causado por insetos transportados pelo solo, tais como cupins e larvas brancas. Tal dano pode resultar na perda de milhões de dólares de valor associado com uma determinada colheita, relva ou estruturas. Inseticidas e acaricidas são úteis para controlar insetos e ácaros que podem de outra maneira causar dano significativo às colheitas tais como trigo, milho, sojas, batatas, e algodão para nomear alguns. Para proteção da colheita, inseticidas e acaricidas são desejados, os quais podem controlar os insetos e ácaros sem danificar as colheitas, e que não têm efeitos danosos aos mamíferos e outros organismos vivos.

Várias patentes e publicações descrevem uma variedade de compostos de dialopropeno que são relatados ser inseticidamente e acaricidamente ativos. Por exemplo, U.S. 5.922.880 descreve certos compostos de dialopropeno para uso como inseticidas e acaricidas da fórmula geral:



onde R^1 , R^2 , R^3 , R^{10} , X, Y, Z e t são totalmente descritos aqui.

Publicação PCT WO 2003074498 descreve uma classe de compostos de diamina cíclicos da seguinte fórmula útil como praguicidas:

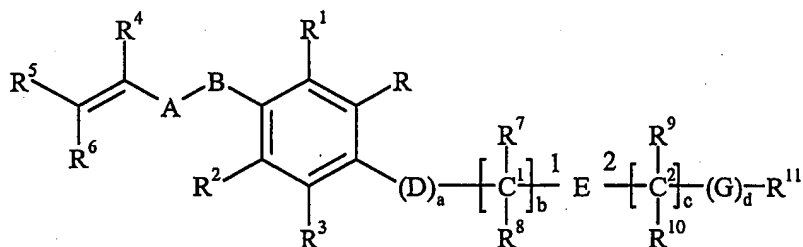


onde A, Q_1 e Q_2 são totalmente descritos aqui.

- 5 Não há descrição ou sugestão em quaisquer das patentes referidas acima das estruturas e atividade pesticida dos compostos da presente invenção.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

- De acordo com a presente invenção, foi agora constatado que, certos novos derivados de heteroarila substituída por fenilalquila são surpreendentemente ativos no controle de insetos e ácaros quando empregados nas composições inseticidas e acaricidas e métodos desta invenção. Os novos derivados são representados pela seguinte fórmula geral I:



I

onde

- 15 R e R^3 são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, hidróxi, (C_1-C_6) alquila, (C_3-C_6) cicloalquila, (C_2-C_5) alquenila, (C_2-C_5) alquinila, halo (C_1-C_3) alquila, (C_1-C_3) alcóxi, halo (C_1-C_3) alcóxi, (C_1-C_3) alquiltio, halo (C_1-C_3) alquiltio, (C_1-C_3) alquilsulfonila, halo (C_1-C_3) alquilsulfonila, ciano, nitro, amino; amino opcionalmente substituído em
- 20 que o substituinte opcional é selecionado a partir de (C_1-C_4) alquila, (C_1-C_3) alquilcarbonila e (C_1-C_3) alcoxycarbonila; imidazolila opcionalmente substituída, imidazolinila opcionalmente substituída, oxazolinila opcionalmente substituída, oxazolila opcionalmente substituída, oxadiazolila opcionalmente

- substituída, tiazolila opcionalmente substituída, pirazolila opcionalmente substituída, triazolila opcionalmente substituída, furanila opcionalmente substituída, tetraidrofuranila opcionalmente substituída, dioxolanila opcionalmente substituída, dioxanila opcionalmente substituída, -C(=K)-L, e -
- 5 C(R¹⁷)-M-R¹⁸, em que o substituinte opcional é selecionado a partir de (C₁-C₄)alquila, halogênio, halo(C₁-C₄)alquila, (C₁-C₄)alcóxi, (C₁-C₄)alcóxi(C₁-C₄)alquila, (C₃-C₆)cicloalquila, (C₂-C₅)alquenila, (C₂-C₅)alquinila, ciano, nitro e arila;
- onde
- 10 K é selecionado a partir de O, S, NR¹⁹, e NOR¹⁹, onde R¹⁹ é hidrogênio, (C₁-C₄)alquila, halo(C₁-C₄)alquila, arila e aril(C₁-C₄)alquila;
- L é selecionado a partir de hidrogênio, (C₁-C₃)alquila, halo(C₁-C₃)alquila, (C₁-C₃)alcóxi, (C₁-C₃)alquilamino e di(C₁-C₃)alquilamino;
- M é selecionado a partir de O, S, e NR¹⁹, onde R¹⁹ é como previamente descrito;
- 15 R¹⁷ e R¹⁸ são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C₁-C₄)alquila e halo(C₁-C₄)alquila, ou R¹⁷ e R¹⁸ são tomados juntos com -Q(CHR¹⁹)_e-, onde e é um número inteiro de 2 a 4; Q é selecionado a partir de O, S, e NR¹⁹, onde R¹⁹ é como previamente descrito;
- 20 R¹ e R² são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio e (C₁-C₃)alquila;
- A é selecionado a partir de O, S, *OCH₂ e (CH₂)_f onde o asterisco denota ligação a B, e f é um número inteiro selecionado a partir de 1, 2 e 3;
- B é selecionado a partir de CH₂, O, S e NR²⁰ onde R²⁰ é selecionado a partir
- 25 de hidrogênio, (C₁-C₃)alquila, (C₁-C₃)alcóxi(C₁-C₃)alquila, aril(C₁-C₃)alquila, (C₁-C₄)alquenila(C₁-C₃)alquila, halo(C₂-C₄)alquenila(C₁-C₃)alquila, di(C₁-C₃)alquilfosfonato, (C₁-C₃)alquilcarbonila, halo(C₁-C₃)alquilcarbonila, (C₁-C₃)alcóxi(C₁-C₃)alquilcarbonila, arilcarbonila e (C₁-C₃)alquilsulfonila; contanto que A e B não sejam simultaneamente O ou S;
- 30 R⁴ é hidrogênio;
- R⁵ e R⁶ são independentemente selecionados a partir de halogênio;
- a é um número inteiro selecionado de 0 ou 1;

e quando a for 1,

D será O, CH₂, OCH₂, CH₂O, OCH=CH, C(=O), S(O)_g, CH=CH, OC(=O), OC(=O)NH, NHC(=O), NHSO₂, N=CH, e NR²⁰, ou N(óxido)R²⁰ onde R²⁰ é como previamente descrito, e g é um número inteiro selecionado de 0, 1 ou

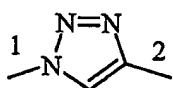
5 2;

b é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3, ou 4;

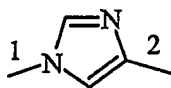
e quando b for 1 ou mais,

R⁷ e R⁸ serão independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, (C₁-C₄)alquila, ciclo(C₃-C₆)alquila, halo(C₁-C₄)alquila, ou arila;

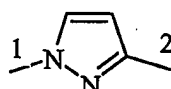
10 E é selecionado a partir de



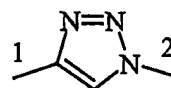
(E1)



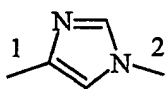
(E2)



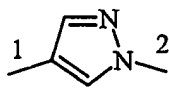
(E3)



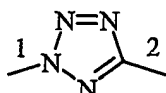
(E4)



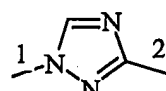
(E5)



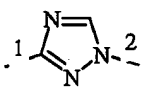
(E6)



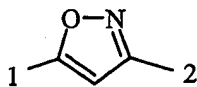
(E7)



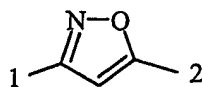
(E8)



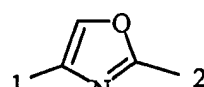
(E9)



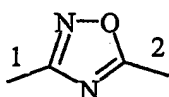
(E10)



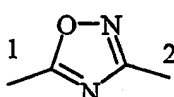
(E11)



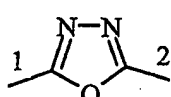
(E12)



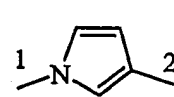
(E13)



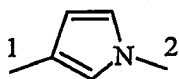
(E14)



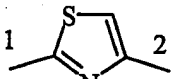
(E15)



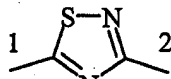
(E16)



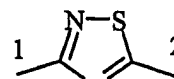
(E17)



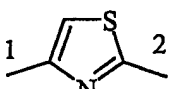
(E18)



(E19)



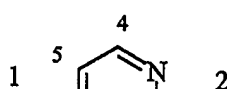
(E20)



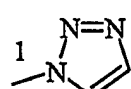
(E21)



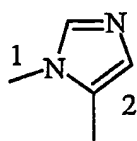
(E22)



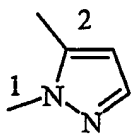
(E23)



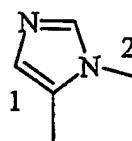
(E24)



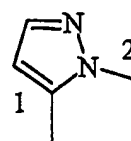
(E25)



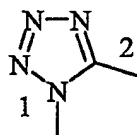
(E26)



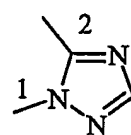
(E27)



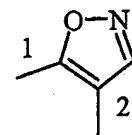
(E28)



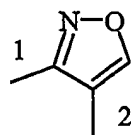
(E29)



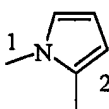
(E30)



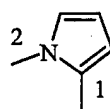
(E31)



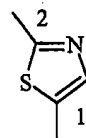
(E32)



(E33)



(E34)



(E35)

onde 1 e 2 indicam a ligação de união na fórmula I,

c é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3 ou 4;

e quando c for 1 ou mais,

R⁹ e R¹⁰ serão independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C₁-

5 C₄)alquila, halo(C₁-C₄)alquila ou (C₁-C₄)alcóxi, e arila;

d é um número inteiro selecionado de 0 ou 1; e,

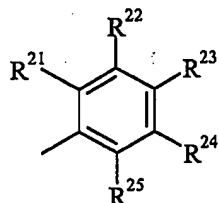
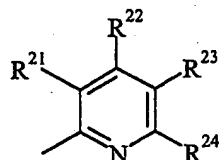
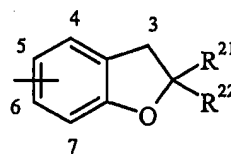
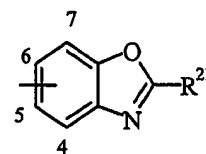
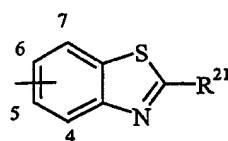
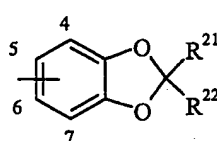
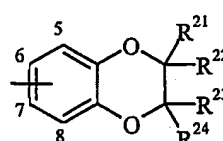
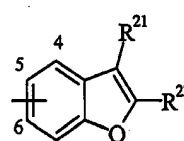
quando d for 1,

G será selecionado a partir de O, CH=CH, S(O)_g, HC=N, C(=O), OC(=O),

C(=O)O, C(=O)NH, NR²⁰, N(óxido)R²⁰ e NR²⁰C(=O) onde g e R²⁰ são como

10 previamente descritos;

R¹¹ é selecionado a partir de (C₁-C₆)alquila, tri(C₁-C₆)alquilsilila,

(R¹¹-1)(R¹¹-2)(R¹¹-3)(R¹¹-4)(R¹¹-5)(R¹¹-6)(R¹¹-7)(R¹¹-8)

em que R^{21} a R^{25} são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, (C_1-C_6) alquila, (C_2-C_4) alquenila, (C_2-C_4) alquinila, halo (C_1-C_6) alquila, hidróxi (C_1-C_6) alquila, ciclo (C_3-C_6) alquila, halo (C_2-C_4) alquenila, halo (C_2-C_4) alquinila, (C_1-C_6) alcóxi, (C_1-C_6) alcóxi (C_1-C_6) alquila, (C_2-C_4) alquenilóxi, (C_2-C_4) alquinilóxi, halo (C_1-C_6) alcóxi, halo (C_2-C_4) alquenilóxi, halo (C_2-C_4) alquinilóxi, (C_1-C_6) alquiltio, pentahalotia, (C_1-C_6) alquilsulfonila, (C_1-C_6) alquilsulfonila, halo (C_1-C_6) alquiltio, halo (C_1-C_6) alquilsulfonila, halo (C_1-C_6) alquilsulfonila, ciano, nitro; NR^cR^d , onde R^c e R^d são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C_1-C_6) alquila, halo (C_1-C_6) alquila, (C_1-C_6) alcóxi, (C_1-C_6) alquilcarbonila, e (C_1-C_6) alcoxycarbonila, ou R^c e R^d são tomados juntos para formar um anel insaturado ou saturado de 5 ou 6 membros contendo carbono, O, N, ou S; (C_1-C_6) alquilcarbonila, (C_1-C_6) alquilcarbonilóxi, (C_1-C_6) alcoxycarbonila, (C_1-C_6) alcoxycarbonilóxi, (C_1-C_6) alquilaminocarbonila, (C_1-C_6) alquilaminocarbonilóxi, tri (C_1-C_6) alquilsilila, di (C_1-C_6) alquifosfinoila, arila, arilóxi, e aril (C_1-C_6) alcóxi; e sais agricolamente aceitáveis destes.

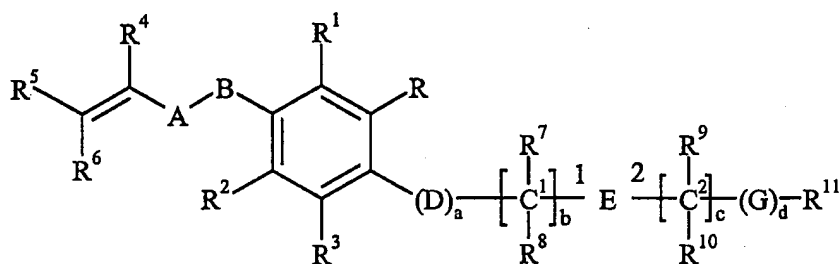
A presente invenção da mesma forma inclui composições contendo uma quantidade inseticidamente eficaz de pelo menos um composto da fórmula I, e opcionalmente, uma quantidade eficaz de pelo menos um composto adicional, com pelo menos um veículo inseticidamente compatível.

A presente invenção da mesma forma inclui métodos de controlar insetos, em uma área onde controle é desejado, que compreendem aplicar uma quantidade inseticidamente eficaz da composição acima a um local de colheitas, ou outras áreas onde os insetos estão presentes ou são esperados estar presentes.

A presente invenção, da mesma forma, inclui novos intermediários encontrando utilidade nas sínteses de compostos da fórmula I.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a certos novos e úteis compostos inseticidas e acaricidas, isto é, derivados de heteroarila substituída por fenilalquila (em seguida denominados "compostos da fórmula I") como descrito na fórmula geral I:



I

onde

- R e R³ são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, hidróxi, (C₁-C₆)alquila, (C₃-C₆)cicloalquila, (C₂-C₅)alquenila, (C₂-C₅)alquinila, halo(C₁-C₃)alquila, (C₁-C₃)alcóxi, halo(C₁-C₃)alcóxi, (C₁-C₃)alquiltio, halo(C₁-C₃)alquiltio, (C₁-C₃)alquilsulfonila, halo(C₁-C₃)alquilsulfonila, ciano, nitro, amino; amino opcionalmente substituído em que o substituinte opcional é selecionado a partir de (C₁-C₄)alquila, (C₁-C₃)alquilcarbonila e (C₁-C₃)alcoxycarbonila; imidazolila opcionalmente substituída, imidazolinila opcionalmente substituída, oxazolinila opcionalmente substituída, oxazolila opcionalmente substituída, oxadiazolila opcionalmente substituída, tiazolila opcionalmente substituída, pirazolila opcionalmente substituída, triazolila opcionalmente substituída, furanila opcionalmente substituída, tetraidrofurana opcionalmente substituída, dioxolanila opcionalmente substituída, dioxanila opcionalmente substituída, -C(=K)-L, e -(R¹⁷)-M-R¹⁸, em que o substituinte opcional é selecionado a partir de (C₁-C₄)alquila, halogênio, halo(C₁-C₄)alquila, (C₁-C₄)alcóxi, (C₁-C₄)alcóxi(C₁-C₄)alquila, (C₃-C₆)cicloalquila, (C₂-C₅)alquenila, (C₂-C₅)alquinila, ciano, nitro e arila;

onde

- K é selecionado a partir de O, S, NR¹⁹, e NOR¹⁹, onde R¹⁹ é hidrogênio, (C₁-C₄)alquila, halo(C₁-C₄)alquila, arila e aril(C₁-C₄)alquila;
- L é selecionado a partir de hidrogênio, (C₁-C₃)alquila, halo(C₁-C₃)alquila, (C₁-C₃)alcóxi, (C₁-C₃)alquilamino e di(C₁-C₃)alquilamino;
- M é selecionado a partir de O, S, e NR¹⁹, onde R¹⁹ é como previamente descrito;
- R¹⁷ e R¹⁸ são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C₁-

C_4)alquil e halo(C_1-C_4)alquila, ou R^{17} e R^{18} são tomados juntos com $-Q(CHR^{19})_e$, onde e é um número inteiro de 2 a 4; Q é selecionado a partir de O, S, e NR^{19} , onde R^{19} é como previamente descrito;

R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio e (C_1-C_3)alquila;

A é selecionado a partir de O, S, $*OCH_2$ e $(CH_2)_f$ onde o asterisco denota ligação a B, e f é um número inteiro selecionado de 1, 2 e 3;

B é selecionado a partir de CH_2 , O, S e NR^{20} onde R^{20} é selecionado a partir de hidrogênio, (C_1-C_3)alquila, (C_1-C_3)alcóxi(C_1-C_3)alquila, aril(C_1-C_3)alquila, (C_2-C_4)alquenil(C_1-C_3)alquila, halo(C_2-C_4)alquenil(C_1-C_3)alquila, di(C_1-C_3)alquilfosfonato, (C_1-C_3)alquilcarbonila, halo(C_1-C_3)alquilcarbonila, (C_1-C_3)alcóxi(C_1-C_3)alquilcarbonila, arilcarbonila e (C_1-C_3)alquilsulfonila; contanto que A e B não sejam simultaneamente O ou S;

R^4 é hidrogênio;

R^5 e R^6 são independentemente selecionados a partir de halogênio;

a é um número inteiro selecionado de 0 ou 1;

e quando a for 1,

D será O, CH_2 , OCH_2 , CH_2O , $OCH=CH$, $C(=O)$, $S(O)_g$, $CH=CH$, $OC(=O)$, $OC(=O)NH$, $NHC(=O)$, $NHSO_2$, $N=CH$, e NR^{20} , ou N(óxido) R^{20} onde R^{20} é

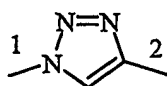
como previamente descrito, e g é um número inteiro selecionado de 0, 1 ou 2;

b é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3, ou 4;

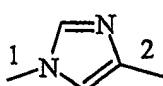
e quando b for 1 ou mais,

R^7 e R^8 serão independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, (C_1-C_4)alquila, ciclo(C_3-C_6)alquila, halo(C_1-C_4)alquila, ou arila;

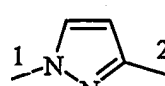
E é selecionado a partir de



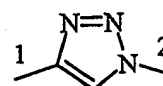
(E1)



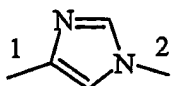
(E2)



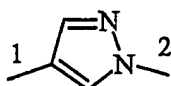
(E3)



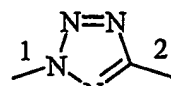
(E4)



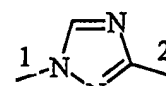
(E5)



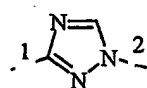
(E6)



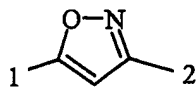
(E7)



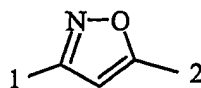
(E8)



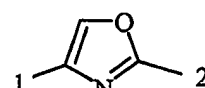
(E9)



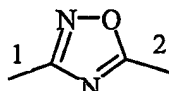
(E10)



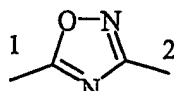
(E11)



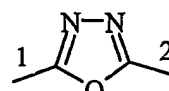
(E12)



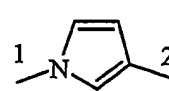
(E13)



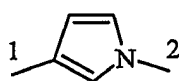
(E14)



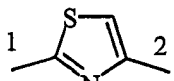
(E15)



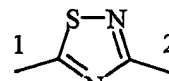
(E16)



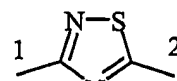
(E17)



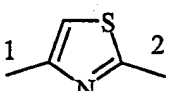
(E18)



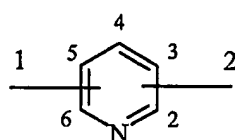
(E19)



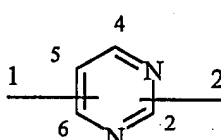
(E20)



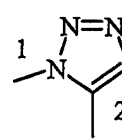
(E21)



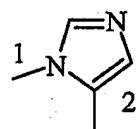
(E22)



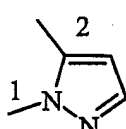
(E23)



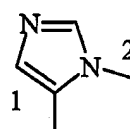
(E24)



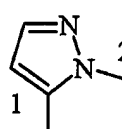
(E25)



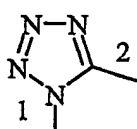
(E26)



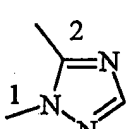
(E27)



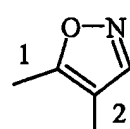
(E28)



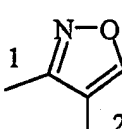
(E29)



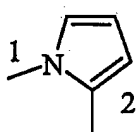
(E30)



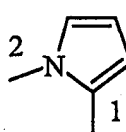
(E31)



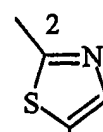
(E32)



(E33)



(E34)



(E35)

onde 1 e 2 indicam a ligação de união na fórmula I,

c é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3 ou 4;

e quando c for 1 ou mais,

R⁹ e R¹⁰ serão independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C₁-

5 C₄)alquila, halo(C₁-C₄)alquila ou (C₁-C₄)alcóxi, ou arila;

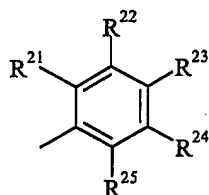
d é um número inteiro selecionado de 0 ou 1; e,

quando d for 1,

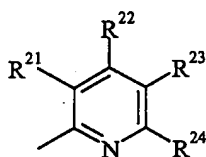
G será selecionado a partir de O, CH=CH, S(O)_g, HC=N, C(=O), OC(=O), C(=O)O, C(=O)NH, NR²⁰, N(óxido)R²⁰ e NR²⁰C(=O) onde g e R²⁰ são como

5 previamente descritos;

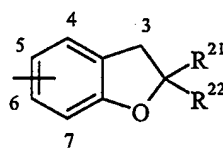
R¹¹ é selecionado a partir de (C₁-C₆)alquila, tri(C₁-C₆)alquilsilila,



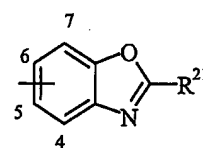
(R¹¹-1)



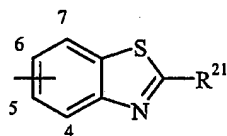
(R¹¹-2)



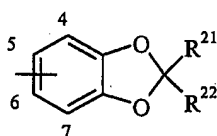
(R¹¹-3)



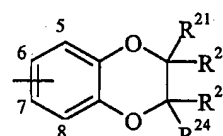
(R¹¹-4)



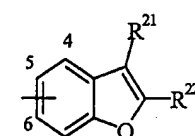
(R¹¹-5)



(R¹¹-6)



(R¹¹-7)



(R¹¹-8)

em que R²¹ a R²⁵ são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, (C₁-C₆)alquila, (C₂-C₄)alquenila, (C₂-C₄)alquinila, halo(C₁-C₆)alquila, hidróxi(C₁-C₆)alquila, ciclo(C₃-C₆)alquila, halo(C₂-C₄)alquenila, halo(C₂-C₄)alquinila, (C₁-C₆)alcóxi, (C₁-C₆)alcóxi(C₁-C₆)alquila, (C₂-C₄)alquenilóxi, (C₂-C₄)alquinilóxi, halo(C₁-C₆)alcóxi, halo(C₂-C₄)alquenilóxi, halo(C₂-C₄)alquinilóxi, (C₁-C₆)alquiltio, pentahalotia, (C₁-C₆)alquilsulfonila, (C₁-C₆)alquilsulfonila, halo(C₁-C₆)alquiltio, halo(C₁-C₆)alquilsulfonila, halo(C₁-C₆)alquilsulfonila, ciano, nitro;

15 NR^cR^d, onde R^c e R^d são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C₁-C₆)alquila, halo(C₁-C₆)alquila, (C₁-C₆)alcóxi, (C₁-C₆)alquilcarbonila, e (C₁-C₆)alcoxycarbonila, ou R^c e R^d são tomados juntos para formar anel insaturado ou saturado de 5 ou 6 membros contendo carbono, O, N, ou S; (C₁-C₆)alquilcarbonila, (C₁-C₆)alquilcarbonilóxi, (C₁-C₆)alcoxycarbonila, (C₁-C₆)alcoxycarbonilóxi, (C₁-C₆)alquilaminocarbonila, (C₁-C₆)alquilaminocarbonilóxi, tri(C₁-C₆)alquilsilila, di(C₁-C₆)alquifosfinoila, arila, arilóxi, e aril(C₁-C₆)alcóxi;

e sais agricolamente aceitáveis dos mesmos.

Derivados de azol substituídos por fenilalquila preferidos do grupo mencionado acima são aqueles onde:

R e R³ são independentemente selecionados a partir de halogênio e (C₁-C₃)alquila;

5 R¹, R² e R⁴ são hidrogênio;

R⁵ e R⁶ é halogênio;

A é (CH₂)_f onde f é 1;

B é O;

a é um número inteiro selecionado de 0 ou 1, e quando a for 1, D será selecionado a partir de O, CH₂ e OCH₂;

10 b é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3 ou 4, e quando b for 1 ou mais, R⁷ e R⁸ serão cada qual hidrogênio;

E é fórmula (E1), fórmula (E4), fórmula (71), ou fórmula (E8);

c é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3 e 4, e quando c for 1 ou mais, R⁹ e R¹⁰ serão cada qual hidrogênio;

15 d é 0 ou 1; e quando d for 1, G será selecionado a partir de O ou S; e

R¹¹ é selecionado a partir da fórmula (R¹¹-1), fórmula (R¹¹-2), fórmula (R¹¹-3), ou fórmula (R¹¹-4).

Derivados de heteroarila substituídos por fenilalquila mais preferidos do grupo mencionado acima são aqueles onde:

20 R e R³ são cada qual cloro;

a é 1 e D é O;

b é um número inteiro selecionado de 2, 3 ou 4;

E é fórmula (E1) ou fórmula (E7);

c é um número inteiro selecionado de 0 ou 1;

25 d é 0; e

R¹¹ é (R¹¹-1) ou (R¹¹-2).

Além disso, em certos casos os compostos da presente invenção podem possuir centros assimétricos, que podem dar origem a enantiomorfos ópticos e diastereômeros. Os compostos podem existir em duas ou mais formas, isto é, polimorfos que são significativamente diferentes em propriedades físicas e químicas. Os compostos da presente invenção podem da

30

mesma forma existir como tautômeros, em que a migração de um átomo de hidrogênio dentro da molécula resulta em duas ou mais estruturas, que estão em equilíbrio. Os compostos da presente invenção podem da mesma forma possuir porções ácidas ou básicas, que podem permitir a formação de sais agricolamente aceitáveis ou complexos de metal agricolamente aceitáveis.

Esta invenção inclui o uso de tais enantiomorfos, polimorfos, tautômeros, sais e complexos de metal. Sais agricolamente aceitáveis e complexos de metal incluem, sem limitação, por exemplo, sais de amônio, os sais de ácidos orgânicos e inorgânicos, tal como ácido clorídrico, ácido sulfônico, ácido etanossulfônico, ácido trifluoroacético, ácido metilbenzenossulfônico, ácido fosfórico, ácido glicônico, ácido pamóico, e outros sais de ácido, e os complexos de metal alcalino terroso e metal alcalino com, por exemplo, sódio, potássio, lítio, magnésio, cálcio, e outros metais.

Os métodos da presente invenção compreendem produzir uma quantidade inseticidamente eficaz de um composto da fórmula I a ser administrado a insetos a fim de exterminar ou controlar os insetos. Quantidades inseticidamente eficazes preferidas são aquelas que são suficientes para exterminar o inseto. Está incluído no escopo da presente invenção produzir um composto da fórmula I a estar presente dentro de insetos contatando-se os insetos com um derivado desse composto, cujo derivado é convertido dentro do inseto em um composto da fórmula I. Esta invenção inclui o uso de tais compostos, que são referidos como pró-inseticidas.

Outro aspecto da presente invenção se refere à composições contendo uma quantidade inseticidamente eficaz de pelo menos um composto da fórmula I.

Outro aspecto da presente invenção se refere à composições contendo uma quantidade inseticidamente eficaz de pelo menos um composto da fórmula I, e uma quantidade eficaz de pelo menos um composto adicional.

Outro aspecto da presente invenção se refere a métodos de controlar insetos aplicando-se uma quantidade inseticidamente eficaz de uma

composição como mencionado acima em um local de colheitas tais como, sem limitação, cereais, algodão, vegetais, e frutas, ou outras áreas onde os insetos estão presentes ou são esperados estar presente.

5 A presente invenção da mesma forma inclui o uso dos compostos e composições mencionadas aqui para controle de espécies de inseto não-agrícolas, por exemplo, cupins de madeira seca e cupins subterrâneos; bem como para uso como agentes farmacêuticos. No campo da medicina veterinária, os compostos da presente invenção são esperados ser eficazes contra certos *endo* e *ecto* parasitas, tais como insetos e larvas, que atacam
10 animais. Exemplos de tais parasitas animais incluem, sem limitação, *Gastrophilus* spp., *Stomoxys* spp., *Trichodectes* spp., *Rhodnius* spp., *Ctenocephalides canis*, e outras espécies.

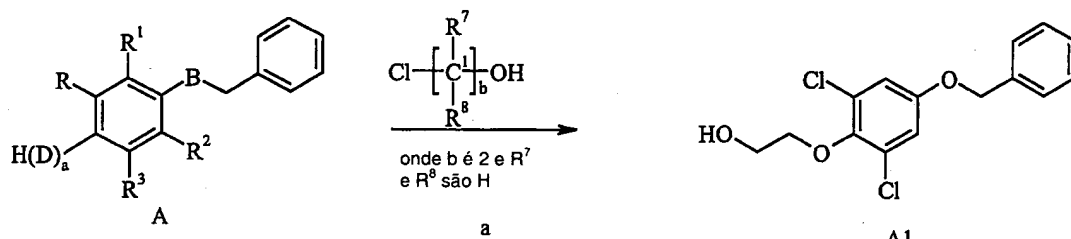
Quando empregado nesta especificação e a menos que de outra maneira indicado, os termos substituintes "alquila" e "alcóxi", empregados
15 sozinhos ou como parte de uma porção maior, incluem cadeias lineares ou ramificadas de pelo menos um ou dois átomos de carbono, quando apropriado ao substituinte, e preferivelmente até 12 átomos de carbono, mais preferivelmente até dez átomos de carbono, mais preferivelmente até sete átomos de carbono. Os termos "haloalquila" e "haloalcóxi" empregados sozinhos ou
20 como parte de uma porção maior, inclui cadeias lineares ou ramificadas de pelo menos um ou dois átomos de carbono, quando apropriado ao substituinte, e preferivelmente até 12 átomos de carbono, mais preferivelmente, até dez átomos de carbono, muito mais preferivelmente até sete átomos de carbono, em que um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos com átomos de halogênio, por exemplo, trifluorometila ou 2,2,2-trifluoroetóxi. Os
25 termos "alquenila" e "alquinila" empregados sozinhos ou como parte de uma porção maior, inclui cadeias lineares ou ramificadas de pelo menos dois átomos de carbono contendo pelo menos uma ligação tripla ou ligação dupla de carbono-carbono, e preferivelmente até 12 átomos de carbono, mais preferivelmente até dez átomos de carbono, preferivelmente, até sete átomos de carbono. O termo "arila" se refere a uma estrutura de anel aromático, incluindo anéis fundidos, tendo seis a dez átomos de carbono, por exemplo,
30

fenila, indanila, indenila, naftila ou 5,6,7,8-tetraidronaftila. O termo "heteroarila" se refere a uma estrutura de anel aromático, incluindo anéis fundidos, em que pelo menos um dos átomos é diferente de carbono, por exemplo, sem limitação, enxofre, oxigênio, ou nitrogênio. Anéis de heteroarila incluem, sem limitação, por exemplo, oxazolila, tiazolila, imidazolila, pirazolila, triazolila ou tiadiazolila. O termo "DMF" se refere a N,N-dimetilformamida. O termo "THF" se refere a tetraidrofurano. O termo "TEA" se refere a trietilamina. O termo "DIEA" se refere a N,N-diisopropiletilamina. O termo "HBTU" se refere a hexafluorofosfato de O-benzotriazol-1-il-N,N,N',N'-tetrametilurônio. O termo "HOBT" se refere a hidrato de 1-hidroxibenzotriazol. O termo "TFA" se refere a ácido trifluoroacético. O termo "halogênio" ou "halo" se refere a flúor, bromo, iodo, ou cloro. Por exemplo, o termo "temperatura ambiente", por exemplo, em referência a uma temperatura de mistura de reação química, se refere a uma temperatura na faixa de 20°C a 30°C. O termo "inseticida"(inseticidal) ou "acaricida"(acaricidal), "inseticida"(inceticide) ou "acaricida"(acaricide) refere-se a um composto da presente invenção, sozinho ou em mistura com pelo menos um composto adicional, ou com pelo menos um veículo compatível, que causa a destruição ou a inibição da ação de insetos ou ácaros. O termo "independentemente selecionado a partir de" como mencionado acima e na seção de reivindicações da presente especificação se refere à possibilidade que porções, por exemplo R^5 e R^6 , podem ser as mesmas ou elas podem ser diferentes dentro do grupo que a seleção é feita.

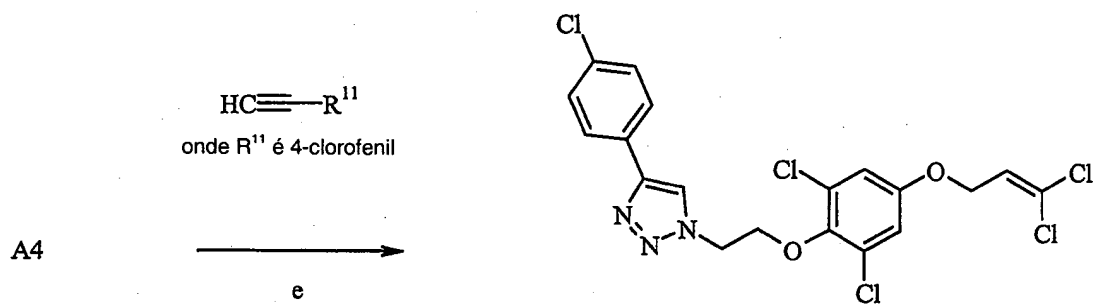
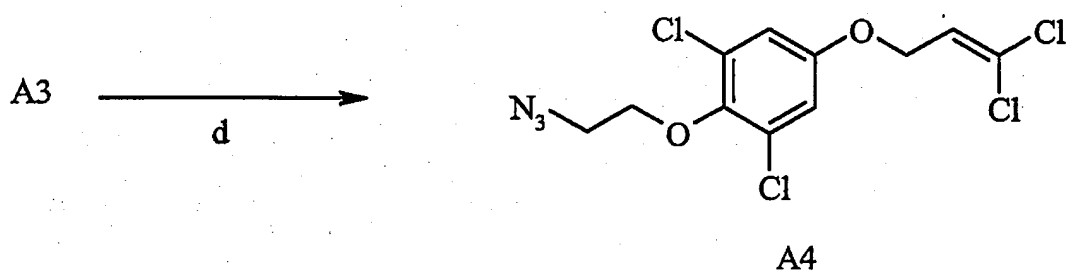
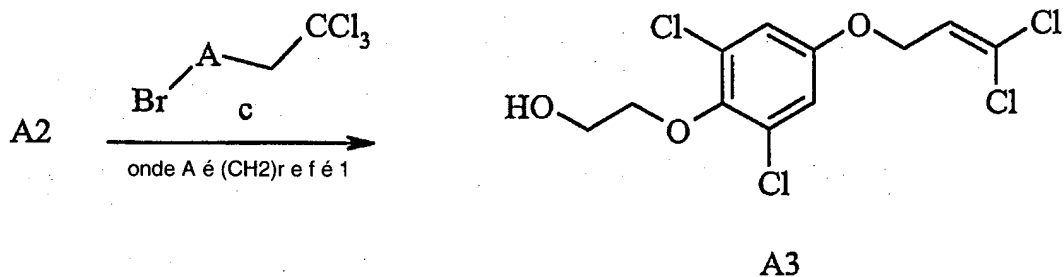
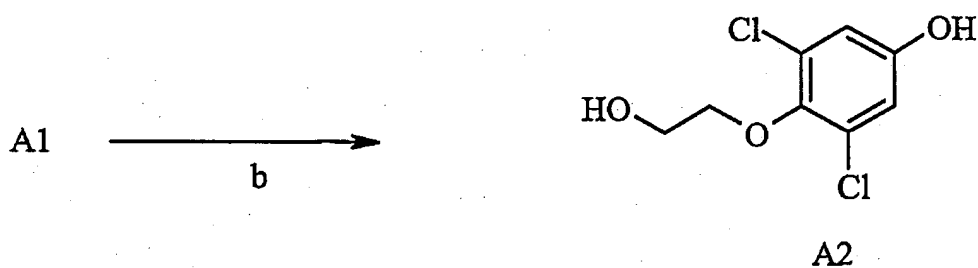
Os derivados de heteroarila substituída por fenilalquila da fórmula I podem ser sintetizados por métodos que são individualmente conhecidos por alguém versado na técnica de compostos intermediários disponíveis.

O esquema 1 abaixo ilustra um procedimento geral para sintetizar derivados de heteroarila substituída por fenilalquila da fórmula I, *inter alia* onde, por exemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 são hidrogênio; R , R^3 , R^5 e R^6 são cloro; A é $(CH_2)_f$ onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; b é 2; E é (E1); c e d são 0; R^{11} é 4-clorofenila:

Esquema 1:



composto conhecido onde
 a é 1, B e D são O, R e R^3
 são cloro e R^1 e R^2 são
 hidrogênio



a) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}/80^\circ\text{C}$

b) $\text{H}_2/10\%\text{Pd}$ em carbono/ EtOH

c) K_2CO_3 /DMF/95°C

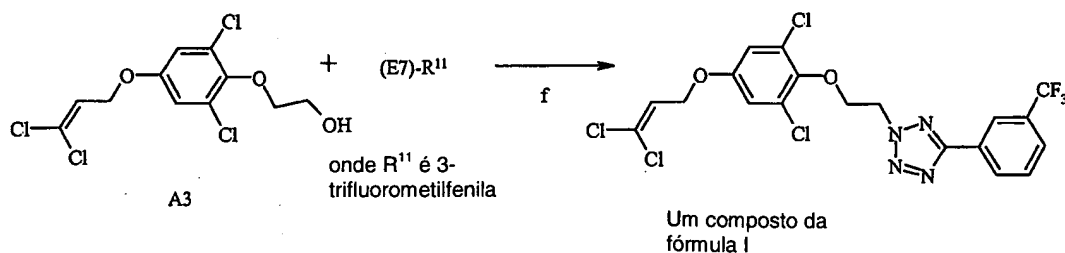
d) (1) Cloreto de metanossulfonila/TEA/ CH_2Cl_2 (2) DMSO/ NaN_3

e) t-butanol:água (1:1)/ascorbato de sódio/pentaidrato de sulfato de cobre (II)

Como descrito no esquema 1, o composto conhecido 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol foi reagido sob condições básicas com, por exemplo, um álcool de haloalquila tal como 2-cloroetanol, proporcionando o álcool correspondente (A1), por exemplo, 2-(2,6-dicloro-4-(fenilmetóxi)fenóxi)etan-1-ol. O intermediário (A1) foi tratado com gás de hidrogênio sob condições de hidrogenação catalítica, fornecendo o intermediário (A2). O intermediário (A2) foi tratado com, por exemplo, 3-bromo-1,1,1-tricloropropano, sob condições básicas, proporcionando o intermediário (A3) correspondente. O intermediário (A3) foi reagido com cloreto de metanossulfonila sob condições básicas para formar um intermediário de mesilato que foi tratado com azida de sódio em um solvente apropriado para proporcionar o intermediário de azidoetanol correspondente (A4), por exemplo, 4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-dicloro-1-(2-azidoetóxi)benzeno. O intermediário de azidoetanol (A4) foi reagido com um etinilbenzeno apropriadamente substituído na presença de ascorbato de sódio e uma quantidade catalítica de pentaidrato de sulfato de cobre (II), fornecendo compostos da fórmula I, tal como, 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2-(2-(4-(4-clorofenil)1,2,3-triazolil)etóxi)benzeno. Este processo é descrito em detalhes no Exemplo 1 mencionado abaixo.

O esquema 2 abaixo ilustra um procedimento geral para sintetizar derivados de heteroarila substituída por fenilalquila da fórmula I, *inter alia*, onde, por exemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 são hidrogênio; R , R^3 , R^5 e R^6 são cloro; A é $(CH_2)_f$ onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; b é 2; E é (E7); c e d são 0; R^{11} é 3-trifluorometilfenila:

Esquema 2:

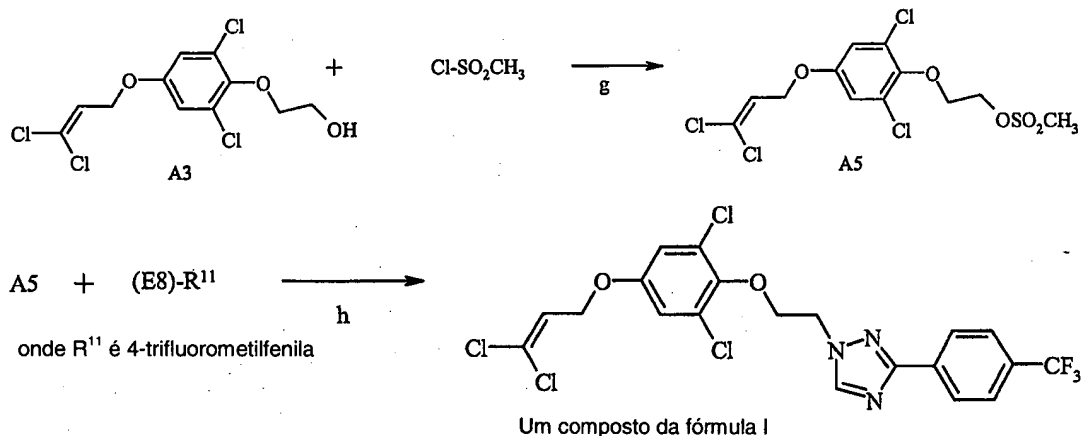


f) PPh₃, azodicarboxilato de diisopropila, THF

Como descrito no esquema 2, a reação do intermediário (A3) com um tetrazol apropriadamente substituído, por exemplo, 5-(3-trifluorometilfenil)-2H-1,2,3,4-tetrazol, na presença de trifetilfosfina e azodicarboxilato de diisopropila em um solvente apropriado para fornecer os compostos da fórmula I, onde E é fórmula (E7), por exemplo, 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2-(2-(5-(3-trifluorometilfenil)(1,2,3,4-tetrazol-2-il))etóxi)benzeno. Este processo é descrito em detalhes no Exemplo 2 mencionado abaixo.

O esquema 3 abaixo ilustra um procedimento geral para sintetizar derivados de heteroarila substituída por fenilalquila da fórmula I, *inter alia*, onde, por exemplo, R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸ são hidrogênio; R, R³, R⁵ e R⁶ são cloro; A é (CH₂)_f onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; b é 2; E é (E8); c e d são 0; R¹¹ é 4-trifluorometilfenila:

Esquema 3:

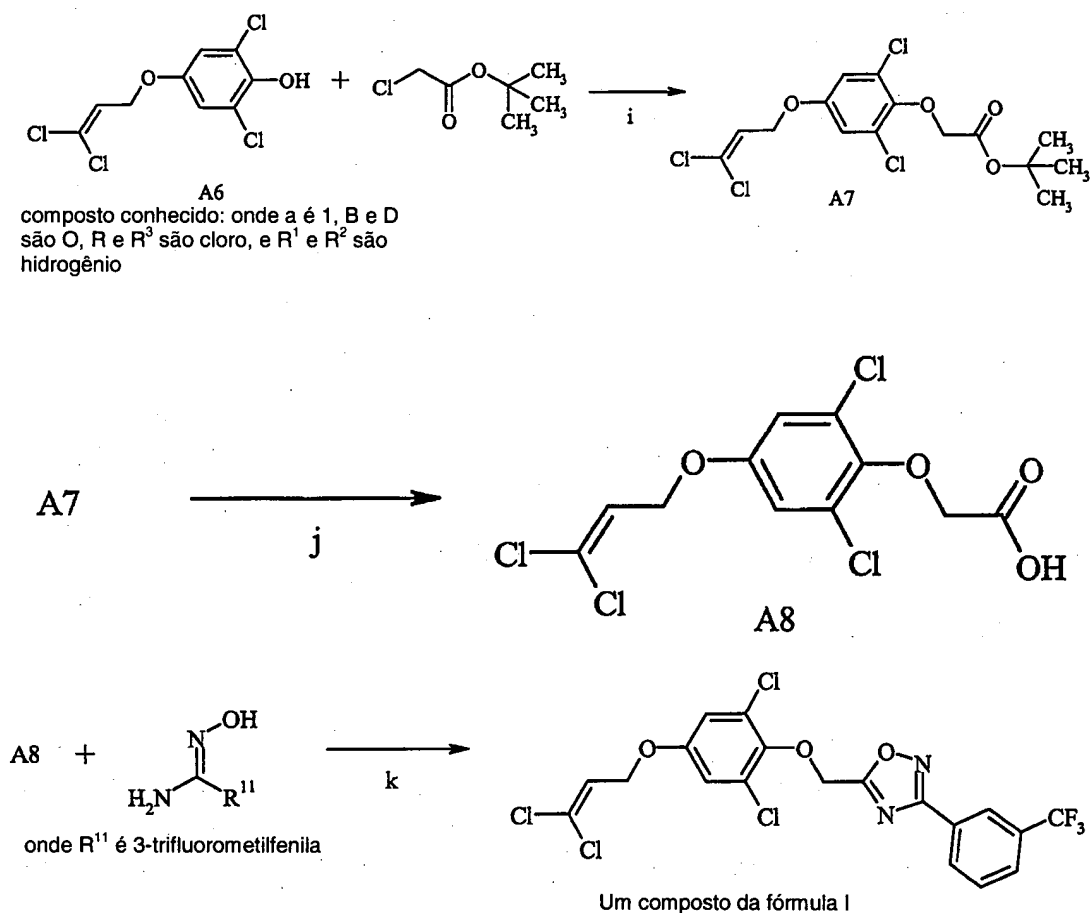


Como descrito no esquema 3, a reação do intermediário (A3) com cloreto de metanossulfonila produziu mesilato de intermediário (A5), metilsulfonato de 2-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)etila. A reação do intermediário (A5) com hidreto de sódio e um triazol apropriadamente substituído, por exemplo, 3-(4-trifluorometilfenil)-1H-1,2,4-triazol, produziu compostos a partir da fórmula I onde E é fórmula (E8), por exemplo, 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2-(2-(3-(4-trifluorometilfenil)(1,2,4-triazolil))etóxi)benzeno. Este processo é descrito em detalhes no Exemplo 3

5 mencionado abaixo.

O Esquema 4 abaixo ilustra um procedimento geral para sintetizar derivados de heteroarila substituída por fenilalquila da fórmula I, *inter alia*, onde, por exemplo, R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸ são hidrogênio; R, R³, R⁵ e R⁶ são cloro; A é (CH₂)_f onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; b é 1; E é (E14); c e d são 0; R¹¹ é 3-trifluorometilfenila:

Esquema 4:



Como descrito no esquema 4, o composto conhecido 4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenol (A6) foi reagido sob condições básicas com cloroacetato de terc-butila sob condições básicas, proporcionando o intermediário de acetato de fenóxi de terc-butila correspondente (A7), por exemplo, 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)acetato de terc-butila. O intermediário de agitação (A7) em uma solução de ácido trifluoroacético produziu o intermediário de ácido acético (A8), por exemplo, ácido 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi) acético. A reação do interme-

diário (A8) com uma benzamidoxima, por exemplo, 3-(trifluorometil)benzamidoxima, na presença de HBTU e HOBT sob condições básicas moderadas produziu os compostos de 1,2,4-oxadiazol da fórmula I, por exemplo, 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2((3-(3-trifluorometilfenil) (1,2,4-oxadiazol-5-il))metóxi)benzeno. Este processo é descrito em detalhes no Exemplo 4 mencionado abaixo.

Alguém versado na técnica, claro, reconhecerá que a formulação e modo de aplicação de um toxicante podem afetar a atividade do material em uma determinada aplicação. Desse modo, para uso agrícola, os presentes compostos inseticidas podem ser formulados como um granulado de tamanho de partícula relativamente grande (por exemplo, 8/16 ou 4/8 Malhas dos US), como grânulos dispersíveis em água ou solúveis em água, como pós pulverulentos, como pós umectáveis, como concentrados emulsificáveis, como emulsões aquosas, como soluções, ou como quaisquer outros tipos conhecidos de formulações agricolamente úteis, dependendo do modo desejado de aplicação. Deve ser entendido que as quantidades especificadas nesta especificação são pretendidas ser apenas aproximadas, como se a palavra "cerca de" fosse colocada na frente das quantidades especificadas.

Estas composições inseticidas podem ser aplicadas como sprays diluídos em água, ou pós, ou grânulos às áreas em que supressão de insetos é desejada. Estas formulações podem conter tão pouco quanto 0,1%, 0,2% ou 0,5% a tanto quanto 95% ou mais em peso do ingrediente ativo.

Pós são misturas de fluxo livre do ingrediente ativo com sólidos finamente divididos tais como talco, argilas naturais, diatomito, farinhas tais como cascas de noz e farinhas de caroço de algodão, e outros sólidos orgânicos e inorgânicos que agem como dispersantes e veículos para o toxicante; estes sólidos finamente divididos têm um tamanho de partícula médio menor do que cerca de 50 microns. Uma formulação em pó típica útil aqui é aquela contendo 1,0 parte ou menos do composto inseticida e 99,0 partes de talco.

Pós umectáveis, da mesma forma formulações úteis para inseti-

cidas, estão na forma de partículas finamente divididas que dispersam facilmente em água ou outro dispersante. O pó umectável é finalmente aplicado no lugar onde controle de inseto é necessário como um pó seco ou como uma emulsão em água ou outro líquido. Veículos típicos para pós umectáveis incluem gredas de pisoeiro, argilas de caulim, sílicas, e outros diluentes inorgânicos facilmente úmidos altamente absorventes. Pós umectáveis, normalmente, são preparados para conter cerca de 5 - 80% do ingrediente ativo, dependendo da absorvência do veículo, e, normalmente, da mesma forma contém uma quantidade pequena de um agente umectante, dispersante ou emulsificante para facilitar a dispersão. Por exemplo, uma formulação em pó umectável útil contém 80,0 partes do composto inseticida, 17,9 partes de argila de Palmito, e 1,0 parte de lignossulfonato de sódio e 0,3 parte de poliéster alifático sulfonado como agentes umectantes. Agente umectante adicional e/ou óleo será freqüentemente adicionado a uma mistura de tanque para facilitar a dispersão sobre a folhagem da planta.

Outras formulações úteis para aplicações inseticidas são concentrados emulsificáveis (ECs) que são composições líquidas homogêneas dispersíveis em água ou outro dispersante, e podem consistir totalmente no composto inseticida e um agente emulsificante líquido ou sólido, ou pode da mesma forma conter um veículo líquido, tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona, ou outros solventes orgânicos não voláteis. Para aplicação inseticida, estes concentrados são dispersos em água ou outro veículo líquido e normalmente aplicados como um spray à área a ser tratada. A porcentagem em peso do ingrediente ativo essencial pode variar de acordo com a maneira em que a composição será aplicada, porém, em geral compreende 0,5 a 95% do ingrediente ativo em peso da composição inseticida.

Formulações fluíveis são similares a ECs, a não ser que o ingrediente ativo seja suspenso em veículo líquido, geralmente água. Fluíveis, como ECs, podem incluir uma quantidade pequena de um tensoativo, e tipicamente conterão ingredientes ativos na faixa de 0,5 a 95%, freqüentemente, de 10 a 50% em peso da composição. Para aplicação, fluíveis podem ser diluídos em água ou outro veículo líquido, e são normalmente aplicados co-

mo um spray à área a ser tratada.

Agentes emulsificantes, dispersantes ou umectantes típicos empregados em formulações agrícolas incluem, porém, não são limitados aos sulfatos e sulfonatos de alquila e alquilarila e seus sais de sódio; álcoois de poliéter de alquilarila; álcoois superiores sulfatados; óxidos de polietileno; óleos animais e vegetais sulfonados; óleos de petróleo sulfonados; ésteres de ácido graxo de álcoois poliídricos e os produtos de adição de óxido de etileno de tais ésteres; e o produto de adição de mercaptanos de cadeia longa e óxido de etileno. Muitos outros tipos de agentes tensoativos úteis estão disponíveis no comércio. Agentes tensoativos, quando empregados, normalmente compreendem 1 a 15% em peso da composição.

Outras formulações úteis incluem suspensões do ingrediente ativo em um solvente relativamente não-volátil tal como água, óleo de milho, querosene, propileno glicol, ou outros solventes adequados.

Ainda outras formulações úteis para aplicações inseticidas incluem soluções simples do ingrediente ativo em um solvente no qual é completamente solúvel na concentração desejada, tal como acetona, naftalenos alquilados, xileno, ou outros solventes orgânicos. Formulações granulares, em que o toxicante é continuado em partículas grossas relativas, são de utilidade particular para distribuição aérea ou para penetração da copa da colheita de cobertura. *Sprays* pressurizados, tipicamente aerossóis, em que o ingrediente ativo é disperso na forma finamente dividida como resultado de vaporização de um veículo de solvente dispersante de baixa ebulição podem ser da mesma forma empregados. Grânulos dispersíveis em água ou solúveis em água são de fluxo livre, não-pulverulento, e facilmente solúveis em água ou miscíveis em água. Em uso pelo agricultor no campo, as formulações granulares, concentrados emulsificáveis, concentrados fluíveis, emulsões aquosas, soluções, etc., podem ser diluídos com água para produzir uma concentração do ingrediente ativo na faixa de dito 0,1% ou 0,2% a 1,5% ou 2%.

Os compostos inseticidas ativos desta invenção podem ser formulados e/ou aplicados com um ou mais compostos adicionais. Tais combi-

nações podem fornecer certas vantagens, tal como, sem limitação, exibir efeitos sinérgicos para maior controle de pragas de inseto, taxas de redução de aplicação de inseticida, desse modo, minimizar qualquer impacto ao ambiente e a segurança do trabalhador, controlar um espectro mais amplo de pragas de inseto, segurança de plantas de colheita para fitotoxicidade, e melhorar tolerância por espécies de não-praga, tais como mamíferos e peixes.

Compostos adicionais incluem, sem limitação, outros praguicidas, reguladores de cultivo de planta, fertilizantes, condicionadores de solo, ou outras químicas agrícolas. Na aplicação de um composto ativo desta invenção, se formulado sozinho ou com outras químicas agrícolas, uma concentração e quantidade eficaz do composto ativo são, claro, empregadas; a quantidade pode variar na faixa de, por exemplo, cerca de 0,001 a cerca de 3 kg/ha, preferivelmente, cerca de 0,03 a cerca de 1 kg/ha. Para uso em campo, onde há perdas de inseticida, taxas de aplicação superiores (por exemplo, quatro vezes as taxas mencionadas acima) podem ser empregadas.

Quando os compostos inseticidas ativos da presente invenção são empregados em combinação com pelo menos um composto adicional, por exemplo, com outros pesticidas tais como herbicidas, os herbicidas incluem, sem limitação, por exemplo: N- (fosfonometil)glicinas tal como glifosato; ácidos ariloxialcanóicos, tais como, 2,4-D, MCPA, e MCPP; uréias tais como isoproturona; imidazolinonas tais como imazapir, imazametabenz, imazetapir, e imazaquina; éteres de difenila tais como acifluorfen, bifeno, e fomesafen; hidroxibenzonitrilos tais como ioxinila e bromoxinila; sulfoniluréias tais como clorimurona, aclorsulfurona, bensulfurona, pirazossulfurona, tifensulfurona, e triassulfurona; ácidos 2-(4-ariloxifenóxi)alcanóicos tais como fenoxaprop, fluazifop, quizalofop, e diclofop; benzotiadiazinonas tais como bentazona; 2-cloroacetanilidas tais como butaclor, metolaclor, acetoclor, e dimetenamida; ácidos arenocarboxílicos tal como dicamba; ácidos piridiloxiacéticos tal como fluroxipir, aril triazolinonas tais como sulfentrazone e carfentrazone-etila; isoxazolidinonas tal como clomazona; e outros herbicidas.

Quando os compostos inseticidas ativos da presente invenção

são empregados em combinação com pelo menos um composto adicional, por exemplo, com outros pesticidas tais como outros inseticidas, os outros inseticidas incluem, por exemplo: inseticidas de organofosfato, tais como clorpirifos, diazinona, dimetoato, malationa, paration-metila, e terbufos; inseticidas piretróides, tais como fenvalerato, deltametrina, fempopatrina, ciflutrina, flucitrinato, *alfa*-cipermetrina, *beta*-cipermetrina, *zeta*-cipermetrina, bifentrina, cipermetrina, permetrina, cialotrina resolvida, etofemprox, esfenvalerato, tralometrina, teflutrina, cicloprotrina, betaciflutrina, e acrinatrina; inseticidas de carbamato, tais como, aldecarb, carbarila, carbofurano, e metomila; inseticidas de organoclorina, tais como, endossulfano, endrina, heptaclor, e lindano; inseticidas de benzoiluréia, tais como, diflubenurona, triflumurona, teflubenzurona, clorfluazurona, flucicloxurona, hexaflumurona, flufenoxurona, e lufenurona; e outros inseticidas, tais como amitraz, clofentezina, fenpiroximato, hexitiazox, spinosad, imidacloprida, e outros inseticidas.

Quando os compostos inseticidas ativos da presente invenção são empregados em combinação com um ou mais de um composto adicional, por exemplo, com outros pesticidas tais como fungicidas, os fungicidas incluem, por exemplo: fungicidas de benzimidazol, tais como, benomila, carbendazim, tiabendazol, e tiofanato-metila; fungicidas de 1,2,4- triazol, tais como epoxiconazol, ciproconazol, flusilazol, flutriafol, propiconazol, tebuconazol, triadimefona, e triadimenol; fungicidas de anilida substituída, tais como metalaxila, oxadixila, procimidona, e vinclozolina; fungicidas de organofósforo, tais como fosetila, iprobenfos, pirazofos, edifenfos, e tolclofos-metila; fungicidas de morfolina, tais como fenpropimorfo, tridemorf, e dodemorf; outros fungicidas sistêmicos, tais como fenarimol, imazalila, procloraz, triclozazol, e triforina; fungicidas de ditiocarbamato, tais como mancozeb, maneb, propineb, zineb, e ziram; fungicidas não sistêmicos, tais como clorotalonila, diclofluanid, ditianona, e iprodiona, captana, dinocap, dodina, fluazinam, gluzatina, PCNB, pencicurona, quintozeno, tricilamida, e validamicina; fungicidas inorgânicos, tais como produtos de cobre e enxofre, e outros fungicidas.

Quando os compostos inseticidas ativos da presente invenção são empregados em combinação com pelo menos um composto adicional,

por exemplo, com outros pesticidas tais como nematicidas, as nematicidas incluem, por exemplo: carbofurano, carbossulfano, terbufos, aldecarb, etoprop, fenanfós, oxamila, isazofós, cadusafós, e outros nematicidas.

Quando os compostos inseticidas ativos da presente invenção são empregados em combinação com um ou mais de um composto adicional, por exemplo, com outros materiais tais como reguladores de crescimento de planta, os reguladores de crescimento de planta incluem, por exemplo: hidrazida maléica, cloromequat, etefona, giberelina, mepiquat, tidiazona, inabenfida, triafentenol, paclobutrazol, uniconazol, DCPA, proexadiona, trinexapac-etila, e outros reguladores de cultivo de planta.

Condicionadores de solo são materiais que, quando adicionados ao solo, promovem uma variedade de benefícios para o crescimento eficaz de plantas. Condicionadores de solo são empregados para reduzir a compactação do solo, promover e aumentar a eficácia da drenagem, melhorar a permeabilidade do solo, promover o teor de nutriente de planta ideal no solo, e promover melhor praguicida e incorporação de fertilizante. Quando os compostos inseticidas ativos da presente invenção são empregados em combinação com um ou mais dos segundos compostos, por exemplo, com outros materiais tais como condicionadores de solo, os condicionadores de solo incluem matéria orgânica, tal como húmus, que promove a retenção de nutrientes de planta de cátion no solo; misturas de nutrientes de cátion, tais como complexos de cálcio, magnésio, potassa, sódio, e hidrogênio; ou composições de microorganismos que promovem condições no solo favoráveis para o crescimento da planta. Tais composições de microorganismo incluem, por exemplo, *bacillus*, *pseudomonas*, *azotobacter*, *azospirillum*, *rhizobium*, e *cyanobacteria* transportados pelo solo.

Fertilizantes são suplementos alimentícios de planta, que geralmente contêm nitrogênio, fósforo, e potássio. Quando os compostos inseticidas ativos da presente invenção são empregados em combinação com um ou mais dos segundos compostos, por exemplo, com outros materiais tais como fertilizantes, os fertilizantes incluem fertilizantes de nitrogênio, tais como, sulfato de amônio, nitrato de amônio, e farinha óssea; fertilizantes de

fosfato, tais como superfosfato, superfosfato triplo, sulfato de amônio, e sulfato de diamônio; e fertilizantes de potássio, tais como muriato de potassa, sulfato de sódio, e nitrato de potássio, e outros fertilizantes.

Os seguintes exemplos também ilustram a presente invenção, porém, claro, não devem ser interpretados de qualquer maneira como limitantes de seu escopo. Os exemplos são organizados para apresentar protocolos para a síntese dos compostos da fórmula I da presente invenção, mencionar uma lista de tais espécies sintetizadas, e mencionar certos dados biológico indicando a eficácia de tais compostos.

10 EXEMPLO 1

Este exemplo ilustra um protocolo para a preparação de 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2-(2-(4-(4-clorofenil)-1,2,3-triazolil)etóxi)benzeno
(Composto 1-2)

15 Etapa A Síntese de 2-(2,6-dicloro-4-(fenilmetóxi)fenóxi)etan-1-ol como um intermediário

A mistura de 13 gramas (0,048 mol) de 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (composto conhecido), 6,8 gramas (0,048 mol) de carbonato de potássio e 3,9 gramas (0,048 mol) de 2-cloroetanol entre 80 mL de DMF foi aquecida a 70°C onde agitada durante três horas. Depois deste tempo, a
20 mistura de reação foi permitida resfriar em temperatura ambiente. A mistura de reação foi diluída com 100 mL de ácido clorídrico aquoso a 10%, em seguida extraída com três porções de 150 mL de acetato de etila. Os extratos combinados foram lavados com uma solução de cloreto de sódio saturada aquosa, secados com sulfato de magnésio e filtrados. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida em um resíduo. O resíduo bruto foi purificado com cromatografia de coluna em sílica-gel empregando 6 : 4 de heptano : acetato de etila como um eluente. As frações apropriadas foram combinadas e concentradas sob pressão reduzida, produzindo 10,3 gramas do composto
25 objeto. O espectro de RMN foi consistente com a estrutura proposta.

30 Etapa B Síntese de 3,5-dicloro-4-(2-hidroxietóxi)fenol como um intermediário

A mistura de 10,3 gramas (0,033 mol) de 2-(2,6-dicloro-4-(fenilmetóxi)fenóxi)etan-1-ol e 0,4 grama (catalisador) de 10% de paládio em carbono em 100 mL de etanol foi submetida a condições de hidrogenação (2,81 kg/cm²) (40 Psi) empregando um hidrogenador Parr. Depois da captação teórica de hidrogênio, a mistura de reação foi filtrada e concentrada sob pressão reduzida, produzindo 7,0 gramas do composto objeto como um resíduo. O espectro de RMN foi consistente com a estrutura proposta.

Etapa C Síntese de 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)etan-1-ol como um intermediário

Uma solução de 7,0 gramas (0,386 mol) de 3,5-dicloro-4-(2-hidroxietóxi)fenol em 60 mL de DMF foi agitada, e 2,8 gramas (0,039 mol) de 3-bromo-1,1,1,-tricloropropano foram adicionadas, seguido por 10,0 gramas (0,08 mol) de carbonato de potássio. Na conclusão da adição, a mistura de reação foi aquecida a 95°C durante um período de seis horas. Depois deste tempo, a mistura de reação foi resfriada em temperatura ambiente, diluída com 250 mL de água e extraída com duas porções de 150 mL de acetato de etila. Os extratos foram combinados, lavados com uma solução de ácido clorídrico a 10 % aquosa, secados com sulfato de magnésio e filtrados. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida em um resíduo. O resíduo foi purificado com cromatografia de coluna em sílica-gel empregando 75 : 25 de heptano : acetato de etila como um eluente. As frações apropriadas foram combinadas e concentradas sob pressão reduzida, produzindo 4,6 gramas do composto objeto. O espectro de RMN foi consistente com a estrutura proposta.

Etapa D Síntese de 4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-dicloro-1-(2-azidoetóxi)benzeno como um intermediário

A mistura de 1,0 grama (0,003 mol) de 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)etan-1-ol 0,33 grama (0,0033 mol) de TEA e 0,37 grama (0,0032 mol) de cloreto de metanossulfonila em 10 mL de cloreto de metileno foi agitada em temperatura ambiente durante duas horas. A mistura de reação foi diluída com 25 mL de cloreto de metileno e foi lavada primeiro com 25 mL de água seguido por 10 mL de uma solução de cloreto de sódio

aquosa saturada. A fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio, filtrada e o filtrado concentrado sob pressão reduzida produzindo um óleo, que solidificou-se em repouso. O sólido foi dissolvido em 10 mL de DMSO, o qual 0,32 grama (0,005 mol) de azida de sódio foi adicionado. A mistura de reação agitada em temperatura ambiente durante cerca de 18 horas, tempo no qual a mistura de reação foi aquecida a 60°C durante uma hora. A mistura foi permitida resfriar em temperatura ambiente, diluída com 25 mL de água e extraída com duas porções de 25 mL de acetato de etila. Os extratos combinados foram lavados com 20 mL de uma solução de cloreto de sódio saturada aquosa, secados com sulfato de magnésio e filtrados. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida fornecendo 0,86 grama do composto objeto como uma espuma. O espectro de RMN foi consistente com a estrutura proposta.

Etapa E Síntese de 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2-(2-(4-(4-clorofenil)1,2,3-triazolil)etóxi)benzeno (Composto 2)

Em uma mistura agitada de 0,36 grama (0,001 mol) de 4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-dicloro-1-(2-azidoetóxi)benzeno e 0,14 grama (0,0001 mol) de 1-cloro-4-etinilbenzeno em 5 mL de uma mistura de 1 a 1 de t-butanol e água foi adicionado 0,1 mL de uma solução de 1M de ascorbato de sódio em água e uma quantidade catalítica (cerca de 0,0002 grama) de pentaidrato de sulfato de cobre (II). A mistura de reação foi permitida agitar em temperatura ambiente durante cerca de 18 horas, e em seguida foi diluída com 10 mL de água. A mistura foi extraída com porções de 5 mL de acetato de etila e os extratos combinados foram secados com sulfato de magnésio e filtrados. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida fornecendo 0,45 grama do composto objeto como um óleo. O espectro de RMN foi consistente com a estrutura proposta.

EXEMPLO 2

Este exemplo ilustra um protocolo para a preparação de 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2-(2-(5-(3-trifluorometilfenil)(1,2,3,4-tetraazol-2-il)etóxi)benzeno (Composto 7 - 54) .

Azodicarboxalato de diisopropila (0,056 grama, 0,00028 mol) foi

adicionado a uma mistura fria (0°C) agitada, de 0,072 grama (0,00028 mol) de trifenilfosfina, 0,045 grama (0,00021 mol) de 5-(3-trifluorometilfenil)-2H-1,2,3,4-tetrazol e 0,075 grama (0,00023 mol) de 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)etan-1-ol. A mistura de reação fria agitou-se durante uma hora, tempo no qual a mistura foi concentrada sob pressão reduzida em um resíduo. O resíduo foi submetido à cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo com hexanos : acetato de etila (80 : 20). As frações apropriadas foram combinadas e concentradas sob pressão reduzida para produzir 0,125 grama de um óleo. Este óleo foi combinado com óleos similarmente obtidos de três reações preformadas de uma maneira similar. O óleo combinado foi também purificado por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluindo com misturas de hexanos, cloreto de metileno e acetato de etila para produzir 0,267 grama do composto objeto como um óleo. O espectro de RMN foi consistente com a estrutura proposta.

15 EXEMPLO 3

Este exemplo ilustra um protocolo para a preparação de 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2-(2-(3-(4-trifluorometilfenil)(1,2,4-triazolil))etóxi)benzeno (Composto 8 - 2) .

Etapa A Síntese de metilsulfonato de 2-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)etila como um intermediário.

Em uma mistura agitada de 0,25 grama (0,00075 mol) de 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)etan-1-ol e 0,113 grama (0,00113 mol) de trietilamina em 3,75 mL de THF foi adicionado 0,086 grama (0,00075 mol) de cloreto de sulfonila de metano. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente durante uma hora. Depois deste tempo, a mistura de reação foi diluída com 5 mL de solução de cloreto de amônio aquoso, em seguida, extraída com duas porções de 7 mL de éter de dietila. Os extratos foram combinados, secados com sulfato de sódio e filtrados. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida para produzir 0,31 grama do composto objeto como um óleo.

Etapa B Síntese de 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2-(2-(3-(4-trifluorometilfenil)(1,2,4-triazolil))etóxi)benzeno

Uma mistura de 0,1 grama (0,00046 mol) de 3-(4-trifluorometilfenil)-1H-1,2,4-triazol e 0,01 grama (0,00042 mol) de hidreto de sódio (60% em óleo mineral) em 2,0 mL de DMSO foi agitada em temperatura ambiente durante 15 minutos. Uma solução de 0,172 grama (0,00042 mol) de metilsulfonato de 2(-3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)etila dissolvi-

5 da em uma quantidade pequena de DMSO foi adicionada à mistura de reação. Depois da adição concluída, a mistura de reação foi aquecida a 90°C, onde agitada durante cerca de 18 horas. A mistura de reação foi permitida resfriar, diluída com 5 mL de bicarbonato de sódio aquoso, em seguida, extraída com 15 mL de uma mistura de hexanos e acetato de etila (7:3). O ex-

10 trato foi lavado com duas porções de 5 mL de água e uma porção de 5 mL de solução de cloreto de sódio aquosa saturada, secado com sulfato de sódio e filtrado. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida em um resíduo de óleo. O resíduo de óleo foi purificado por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluído com misturas de cloreto de metileno e éter de dietila. As fra-

15 ções apropriadas foram combinadas e concentradas sob pressão reduzida, produzindo 0,1 grama do composto objeto como um sólido quase branco.

EXEMPLO 4

Este exemplo ilustra um protocolo para a preparação de 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2((3-(3-trifluorometilfenil)(1,2,4-oxadiazol-5-il))metóxi)benzeno (Composto 14 - 54) .

20

Etapa A Síntese de 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)acetato de terc-butila como um intermediário

A mistura de 0,5 grama (0,0017 mol) de 4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenol (composto conhecido), 0,26 grama (0,0019 mol) de carbonato de potássio e 0,26 grama (0,0017 mol) de cloroacetato de terc-butila em 0,12 mL de DMF foi aquecida a 70°C onde agitada durante cerca de 18 horas. Depois deste tempo, a mistura de reação foi permitida resfriar em temperatura ambiente. A mistura de reação foi diluída com 30 mL de água, em seguida, extraída com três porções de 30 mL de acetato de etila. Os

25

30 extratos combinados foram secados com sulfato de sódio e foram filtrados. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida em um óleo amarelo. O óleo

bruto foi purificado com cromatografia de coluna em sílica-gel empregando uma mistura de hexanos e acetato de etila (93 : 7) como um eluente. As frações apropriadas foram combinadas e concentradas sob pressão reduzida, produzindo 0,7 grama do composto objeto.

5 Etapa B Síntese de ácido 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)acético como um intermediário

A mistura de 0,3 grama (0,0008 mol) de 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)acetato de terc-butila em 3,0 mL de cloreto de metileno foi agitada e resfriada a 0°C. Ácido trifluoroacético (3,0 mL, 0,04 mol) foi
10 adicionado e a mistura de reação foi permitida aquecer em temperatura ambiente onde agitada durante duas horas. A mistura de reação foi concentrada sob pressão reduzida fornecendo um resíduo. O resíduo foi dissolvido em cloreto de metileno e a solução concentrada sob pressão reduzida e o resíduo resultante foi dissolvido em cloreto de metileno novamente. A solução foi
15 concentrada sob pressão reduzida para produzir uma quantidade quantitativa do composto objeto como um pó branco.

Etapa C Síntese de 5-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-1,3-dicloro-2((3-(3-trifluorometilfenil)(1,2,4-oxadiazol-5-il))metóxi)benzeno (Composto 14 - 54)

Em uma solução agitada de 0,129 grama (0,00037 mol) de ácido
20 2-(4-(3,3-dicloroprop-2-enilóxi)-2,6-diclorofenóxi)acético em 1,9 mL de DMF foi adicionado 0,141 grama (0,00037 mol) de HBTU, 0,008 grama (0,00006 mol) de HOBT e 0,24 grama (0,0019 mol) de DIEA. A mistura de reação agitada durante 10 minutos tempo no qual 0,075 grama (0,00037 mol) de 3-(trifluorometil)benzamidoxima foi adicionado. Na conclusão da adição, a
25 mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente, em seguida, aquecida a 112°C onde agitada durante quatro horas. Depois deste tempo, a mistura de reação foi resfriada em temperatura ambiente, diluída com água e extraída com uma mistura de hexanos e acetato de etila (70 : 30). O extrato foi lavado em sucessão com duas porções de 5 mL de água, uma porção de 5 mL de
30 uma solução de ácido clorídrico aquosa e uma porção de 5 mL de bicarbonato de sódio aquoso, secado com sulfato de sódio e filtrado. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida em um resíduo. O resíduo foi purificado

com cromatografia de coluna em sílica-gel empregando uma mistura de hexanos e acetato de etila como um eluente. As frações apropriadas foram combinadas e concentradas sob pressão reduzida, produzindo 0,35 grama do composto objeto como um sólido quase branco.

5 É bem-conhecido por alguém versado na técnica que os compostos semelhantes aos compostos da fórmula I da presente invenção podem conter formas racêmicas e oticamente ativas. É, da mesma forma, bem-conhecido na técnica que compostos semelhantes aos compostos de fórmula I podem conter formas estereoisoméricas, formas tautoméricas e/ou exibir
10 polimorfismo. Será entendido que a presente invenção abrange qualquer forma racêmica, oticamente ativa, polimórfica, tautomérica, ou estereoisomérica, ou misturas destas. Deve ser notado que é bem-conhecido na técnica como preparar formas oticamente ativas, por exemplo, por resolução de uma mistura racêmica, ou por síntese de intermediários oticamente ativos.

15 A seguinte tabela menciona alguns compostos da fórmula I:

Tabela 1

Derivados de Uréia Cíclica Substituída por Fenilalquila

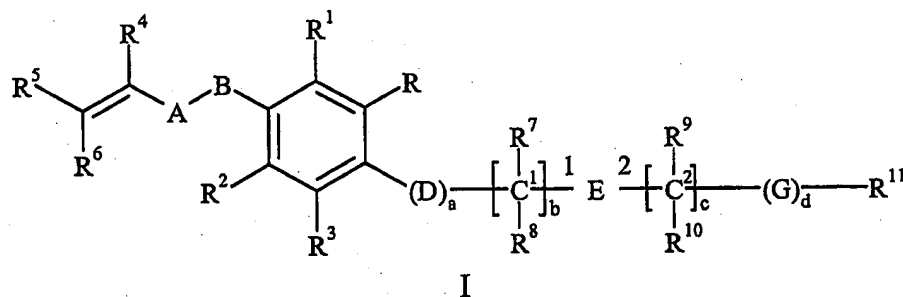
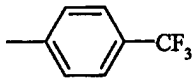
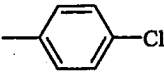
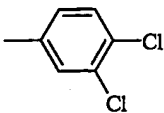
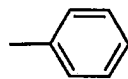
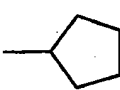
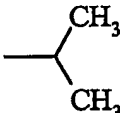
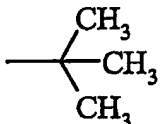
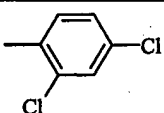
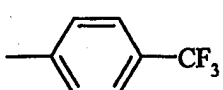
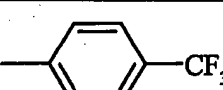
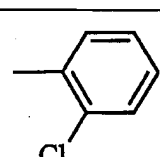
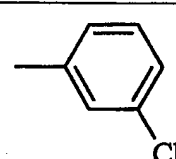
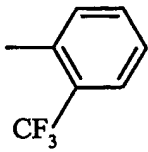
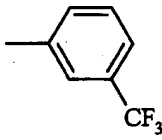
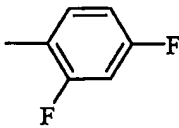
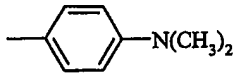
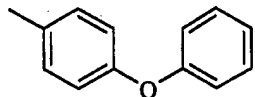
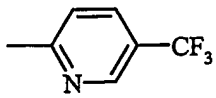
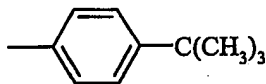
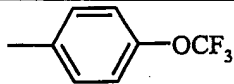
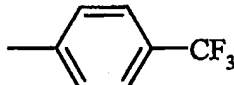
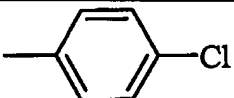
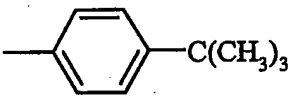
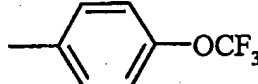
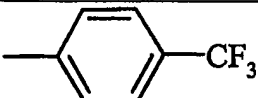
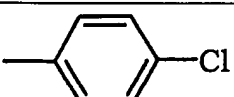


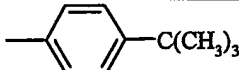
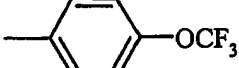
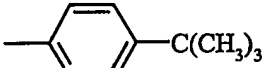
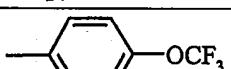
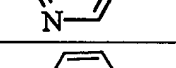
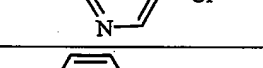
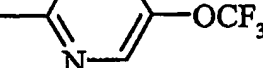
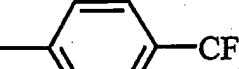
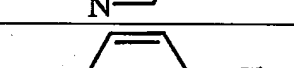
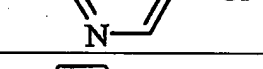
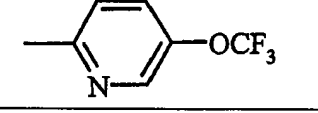
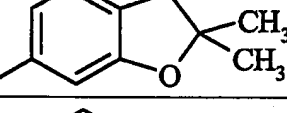
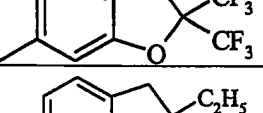
Tabela I-1

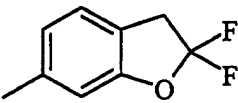
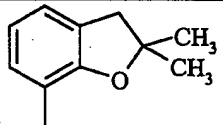
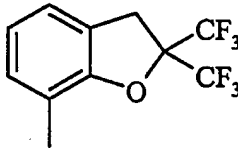
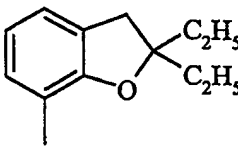
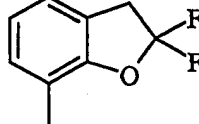
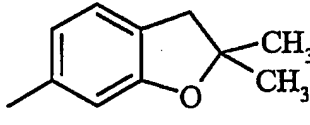
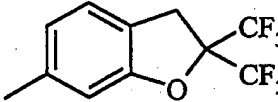
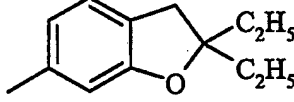
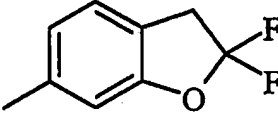
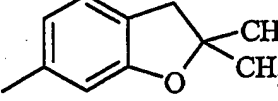
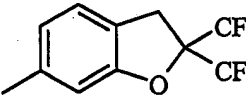
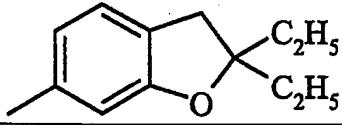
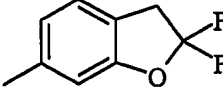
Fórmula I onde R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} são hidrogênio; R , R^3 , R^5 e R^6 são cloro; A é $(CH_2)_f$ onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; E é (E1); G é O; fornecendo os seguintes compostos:

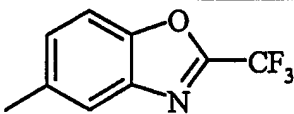
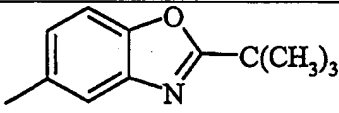
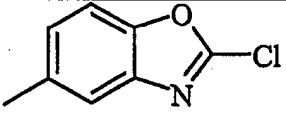
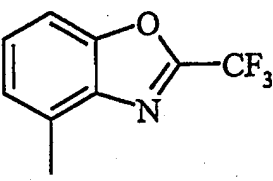
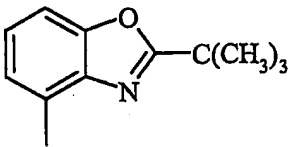
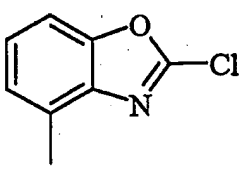
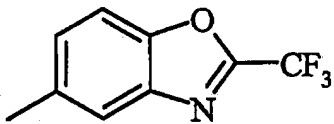
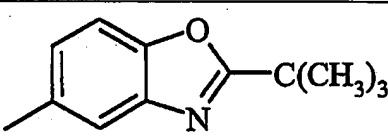
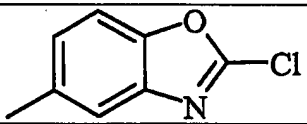
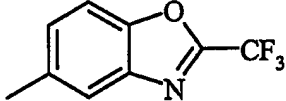
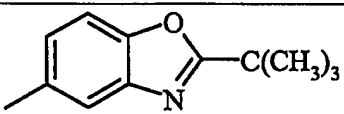
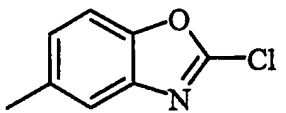
20

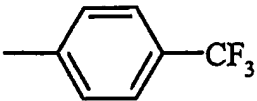
Número Composto	b	c	d	R ¹¹
1-1	2	0	0	
1-2	2	0	0	
1-3	2	0	0	
1-4	2	1	0	
1-5	2	1	0	
1-6	2	1	0	
1-7	2	0	0	
1-8	2	0	0	
1-9	3	0	0	
1-10	4	0	0	
1-11	2	0	0	
1-12	2	0	0	

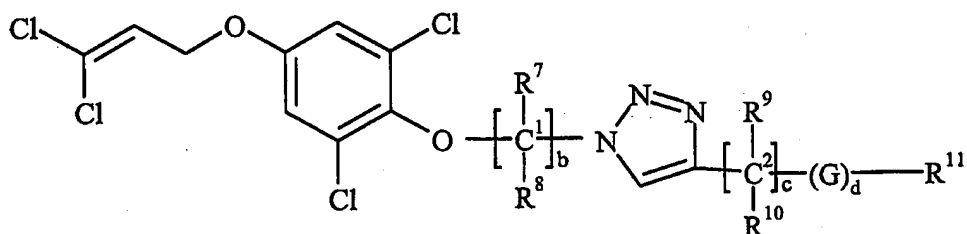
Número Composto	b	c	d	R ¹¹
1-13	2	0	0	
1-14	2	0	0	
1-15	2	0	0	
1-16	2	0	0	
1-17	2	0	0	
1-18	2	0	0	
1-19	3	0	0	Si(CH ₃) ₃
1-20	2	0	0	
1-21	2	0	0	
1-22	2	1	0	
1-23	2	1	0	
1-24	2	1	0	
1-25	2	1	0	
1-26	3	0	0	
1-27	3	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
1-28	3	0	0	
1-29	3	0	0	
1-30	2	0	0	
1-31	2	0	0	
1-32	2	0	0	
1-33	2	1	0	
1-34	2	1	0	
1-35	2	1	0	
1-36	2	1	0	
1-37	3	0	0	
1-38	3	0	0	
1-39	3	0	0	
1-40	3	0	0	
1-41	2	0	0	
1-42	2	0	0	
1-43	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
1-44	2	0	0	
1-45	2	0	0	
1-46	2	0	0	
1-47	2	0	0	
1-48	2	0	0	
1-49	2	1	0	
1-50	2	1	0	
1-51	2	1	0	
1-52	2	1	0	
1-53	3	0	0	
1-54	3	0	0	
1-55	3	0	0	
1-56	3	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
1-57	2	0	0	
1-58	2	0	0	
1-59	2	0	0	
1-60	2	0	0	
1-61	2	0	0	
1-62	2	0	0	
1-63	2	1	0	
1-64	2	1	0	
1-65	2	1	0	
1-66	3	0	0	
1-67	3	0	0	
1-68	3	0	0	

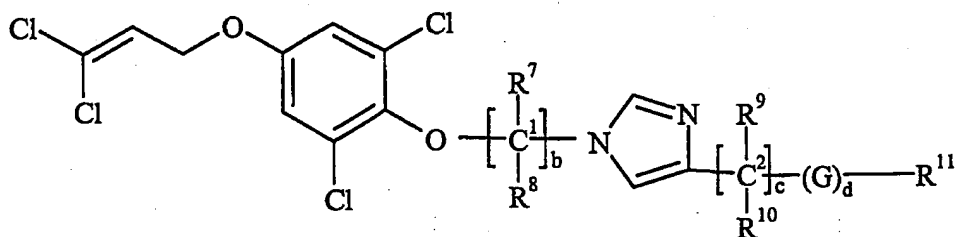
Número Composto	b	c	d	R ¹¹
1-69	2	1	1	



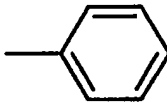
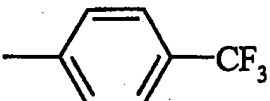
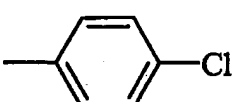
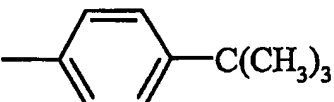
I-1

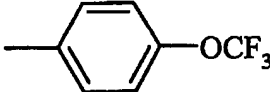
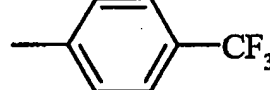
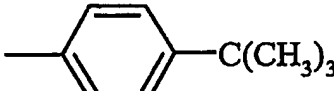
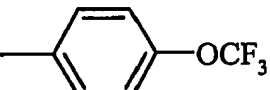
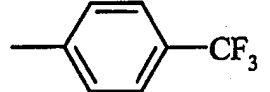
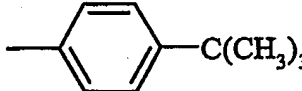
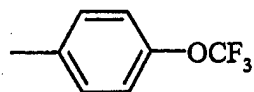
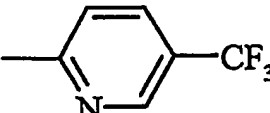
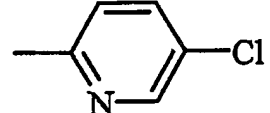
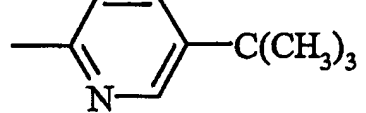
Tabela I-2

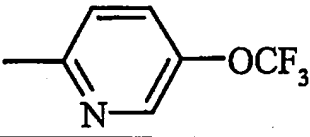
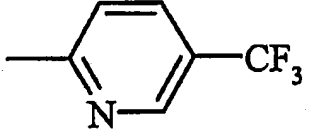
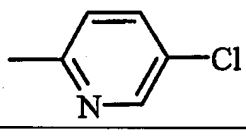
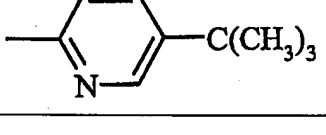
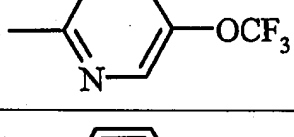
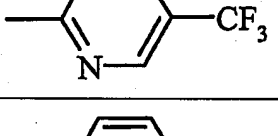
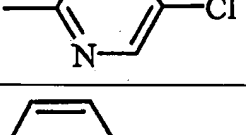
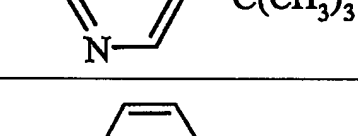
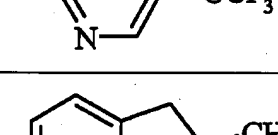
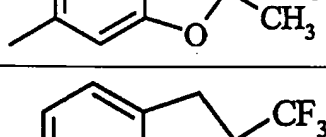
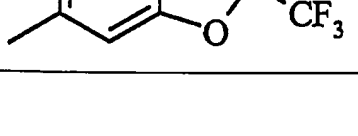
Fórmula I onde R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ são hidrogênio; R, R³, R⁵ e R⁶ são cloro; A é (CH₂)_f onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; E é (E2); G é O; fornecendo os seguintes compostos:

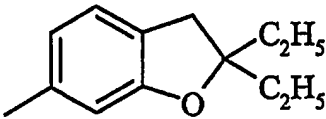
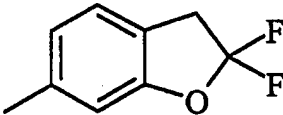
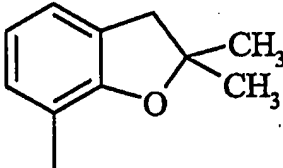
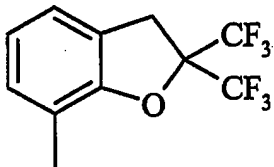
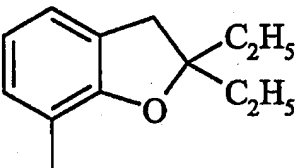
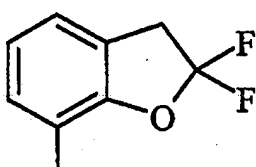
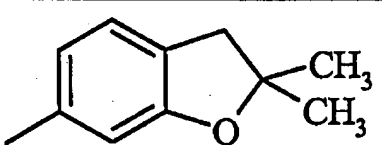
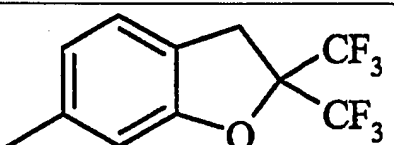
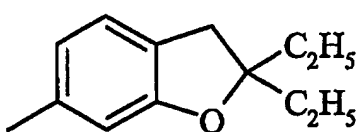


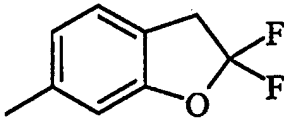
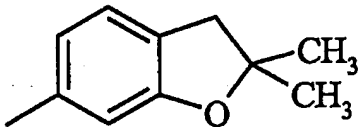
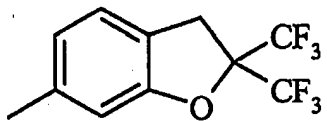
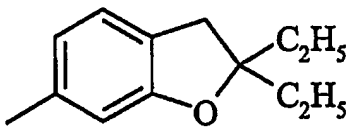
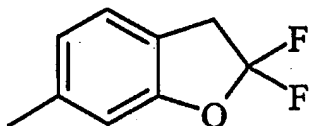
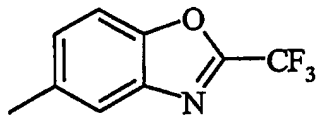
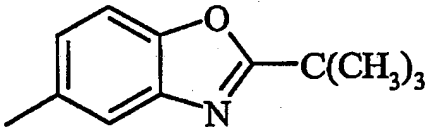
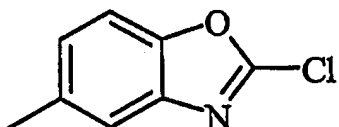
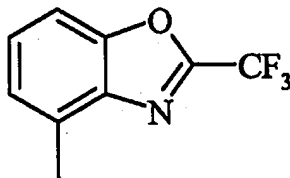
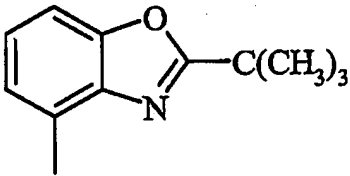
I-2

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
2-1	2	0	0	
2-2	2	0	0	
2-3	2	0	0	
2-4	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
2-5	2	0	0	
2-6	2	1	0	
2-7	2	1	0	
2-8	2	1	0	
2-9	2	1	0	
2-10	3	0	0	
2-11	3	0	0	
2-12	3	0	0	
2-13	3	0	0	
2-14	2	0	0	
2-15	2	0	0	
2-16	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
2-17	2	0	0	
2-18	2	1	0	
2-19	2	1	0	
2-20	2	1	0	
2-21	2	1	0	
2-22	3	0	0	
2-23	3	0	0	
2-24	3	0	0	
2-25	3	0	0	
2-26	2	0	0	
2-27	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
2-28	2	0	0	
2-29	2	0	0	
2-30	2	0	0	
2-31	2	0	0	
2-32	2	0	0	
2-33	2	0	0	
2-34	2	1	0	
2-35	2	1	0	
2-36	2	1	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
2-37	2	1	0	
2-38	3	0	0	
2-39	3	0	0	
2-40	3	0	0	
2-41	3	0	0	
2-42	2	0	0	
2-43	2	0	0	
2-44	2	0	0	
2-45	2	0	0	
2-46	2	0	0	

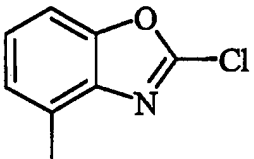
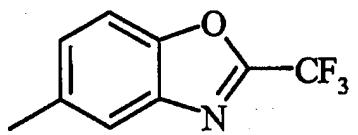
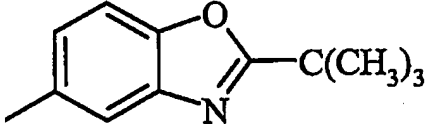
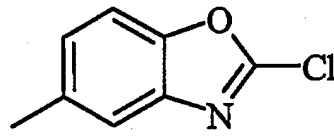
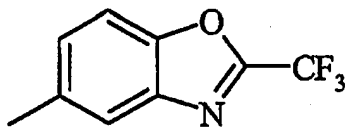
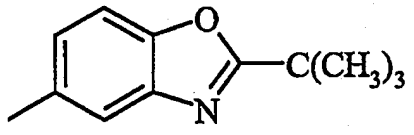
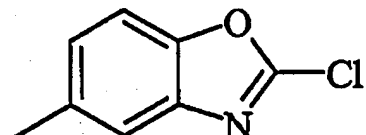
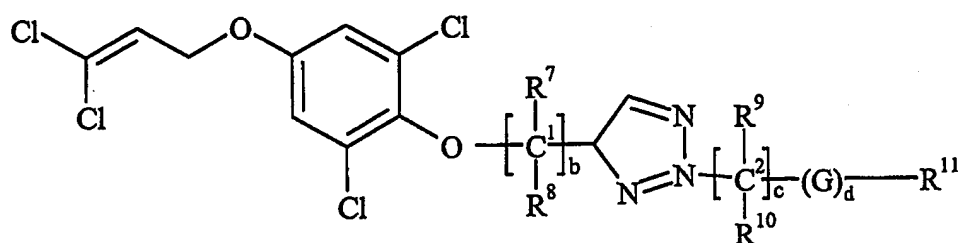
Número Composto	b	c	d	R ¹¹
2-47	2	0	0	
2-48	2	1	0	
2-49	2	1	0	
2-50	2	1	0	
2-51	3	0	0	
2-52	3	0	0	
2-53	3	0	0	

Tabela I-3, todos os compostos mencionados na tabela I-2 em que E é (E3)

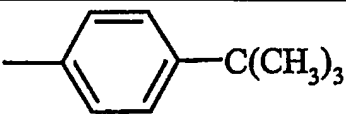
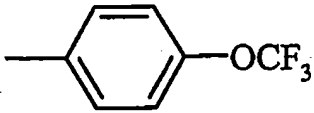
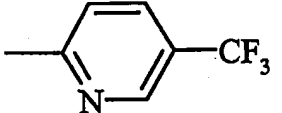
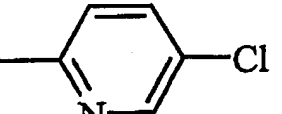
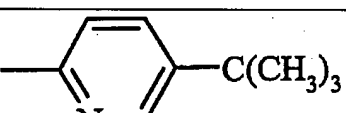
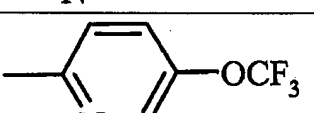
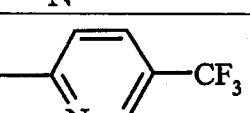
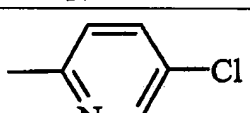
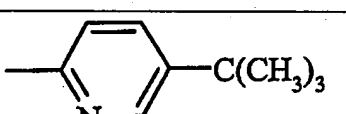
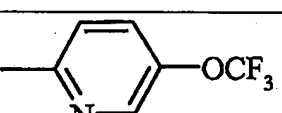
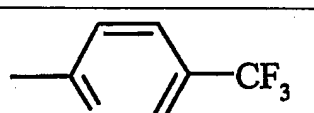
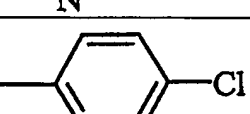
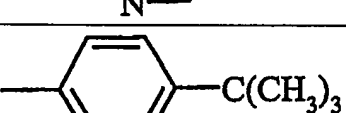
Tabela I-4

Fórmula I onde R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ são hidrogênio; R, R³, R⁵ e R⁶ são cloro; A é (CH₂)_f onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; E é (E4); G é O; fornecendo os seguintes compostos:



I-4

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
4-1	2	0	0	
4-2	2	0	0	
4-3	2	0	0	
4-4	2	0	0	
4-5	2	0	0	
4-6	2	1	0	
4-7	2	1	0	
4-8	2	1	0	
4-9	2	1	0	
4-10	3	0	0	
4-11	3	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
4-12	3	0	0	
4-13	3	0	0	
4-14	2	0	0	
4-15	2	0	0	
4-16	2	0	0	
4-17	2	0	0	
4-18	2	1	0	
4-19	2	1	0	
4-20	2	1	0	
4-21	2	1	0	
4-22	3	0	0	
4-23	3	0	0	
4-24	3	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
4-25	3	0	0	
4-26	2	0	0	
4-27	2	0	0	
4-28	2	0	0	
4-29	2	0	0	
4-30	2	0	0	
4-31	2	0	0	
4-32	2	0	0	
4-33	2	0	0	
4-34	2	1	0	
4-35	2	1	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
4-36	2	1	0	
4-37	2	1	0	
4-38	3	0	0	
4-39	3	0	0	
4-40	3	0	0	
4-41	3	0	0	
4-42	2	0	0	
4-43	2	0	0	
4-44	2	0	0	
4-45	2	0	0	
4-46	2	0	0	

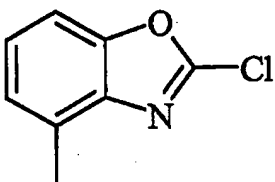
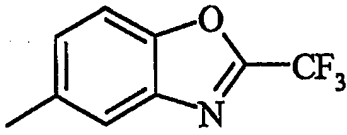
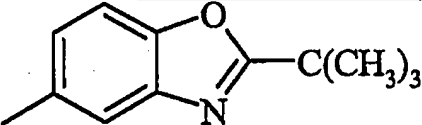
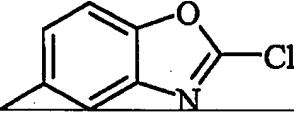
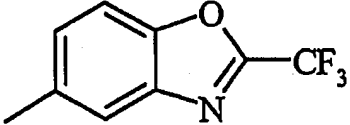
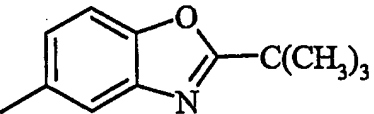
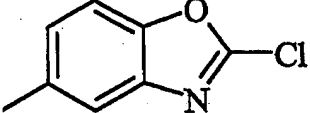
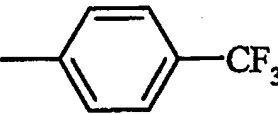
Número Composto	b	c	d	R ¹¹
4-47	2	0	0	
4-48	2	1	0	
4-49	2	1	0	
4-50	2	1	0	
4-51	3	0	0	
4-52	3	0	0	
4-53	3	0	0	
4-54	1	0	0	

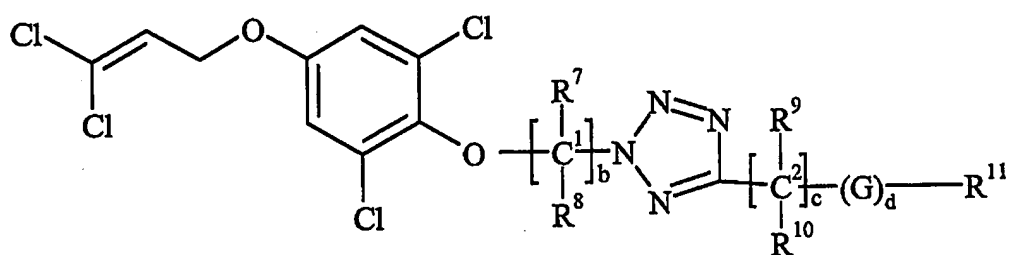
Tabela I-5, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E5)

Tabela I-6, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E6)

5

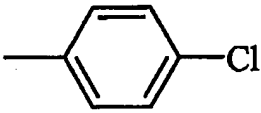
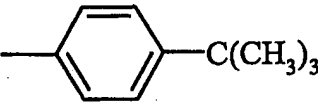
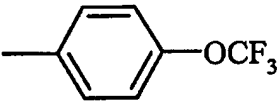
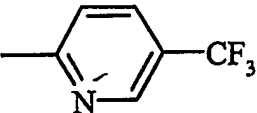
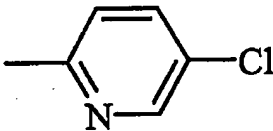
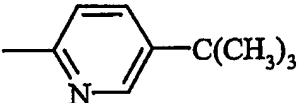
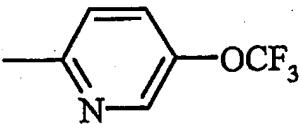
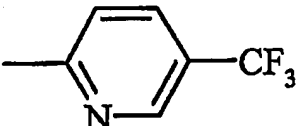
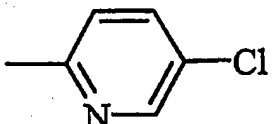
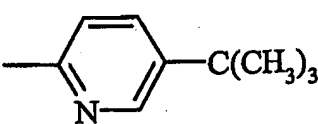
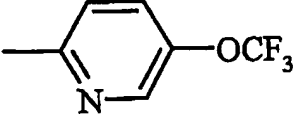
Tabela 1-7

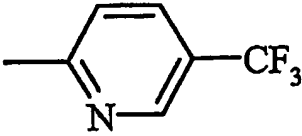
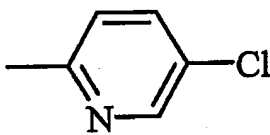
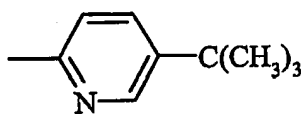
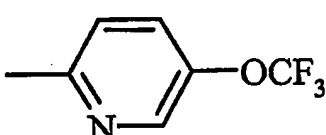
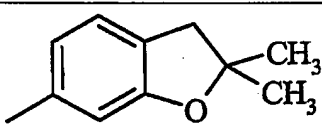
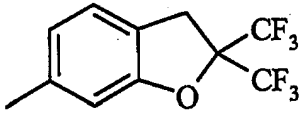
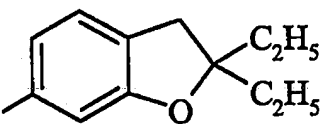
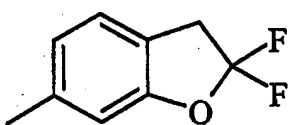
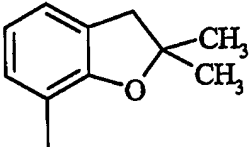
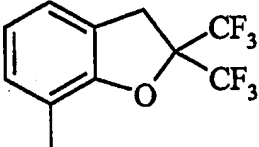
Fórmula I onde R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ são hidrogênio; R, R³, R⁵ e R⁶ são cloro; A é (CH₂)_f onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; E é (E7); G é O; fornecendo os seguintes compostos:

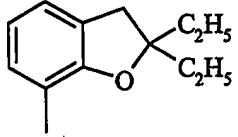
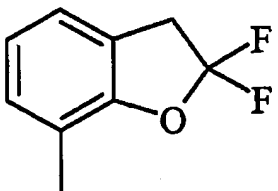
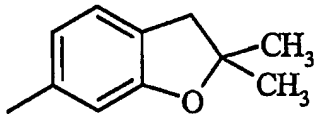
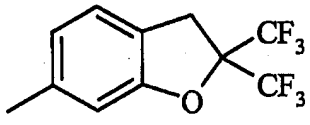
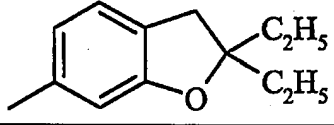
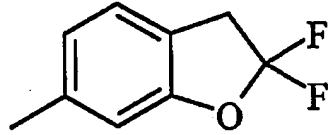
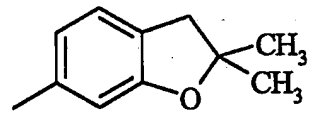
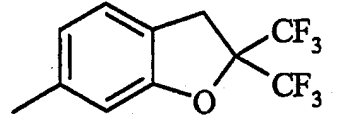
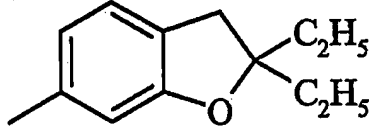
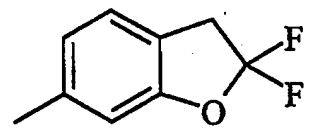
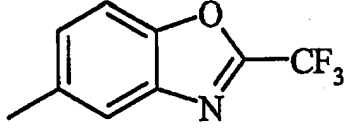


I-7

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
7-1	2	0	0	
7-2	2	0	0	
7-3	2	0	0	
7-4	2	0	0	
7-5	2	0	0	
7-6	2	1	0	
7-7	2	1	0	
7-8	2	1	0	
7-9	2	1	0	
7-10	3	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
7-11	3	0	0	
7-12	3	0	0	
7-13	3	0	0	
7-14	2	0	0	
7-15	2	0	0	
7-16	2	0	0	
7-17	2	0	0	
7-18	2	1	0	
7-19	2	1	0	
7-20	2	1	0	
7-21	2	1	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
7-22	3	0	0	
7-23	3	0	0	
7-24	3	0	0	
7-25	3	0	0	
7-26	2	0	0	
7-27	2	0	0	
7-28	2	0	0	
7-29	2	0	0	
7-30	2	0	0	
7-31	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
7-32	2	0	0	
7-33	2	0	0	
7-34	2	1	0	
7-35	2	1	0	
7-36	2	1	0	
7-37	2	1	0	
7-38	3	0	0	
7-39	3	0	0	
7-40	3	0	0	
7-41	3	0	0	
7-42	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
7-43	2	0	0	
7-44	2	0	0	
7-45	2	0	0	
7-46	2	0	0	
7-47	2	0	0	
7-48	2	1	0	
7-49	2	1	0	
7-50	2	1	0	
7-51	3	0	0	
7-52	3	0	0	

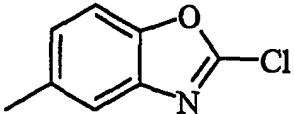
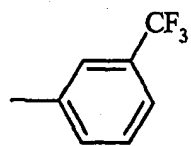
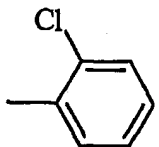
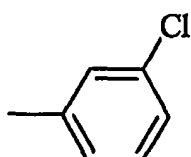
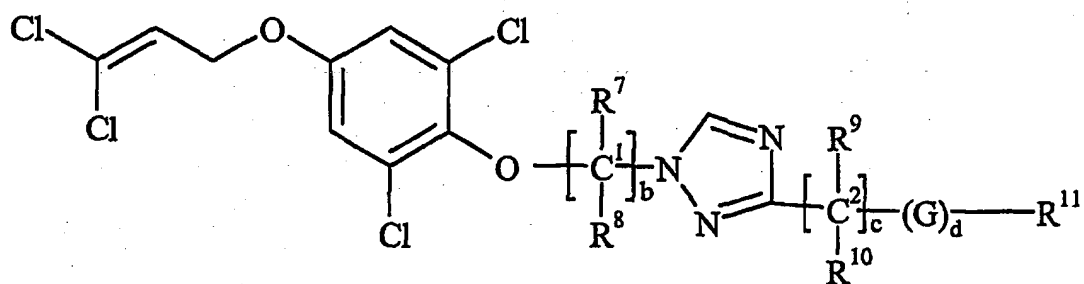
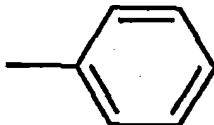
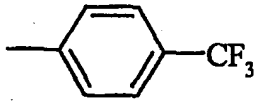
Número Composto	b	c	d	R ¹¹
7-53	3	0	0	
7-54	2	0	0	
7-55	2	0	0	
7-56	2	0	0	

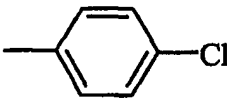
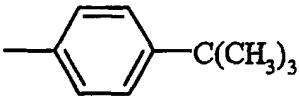
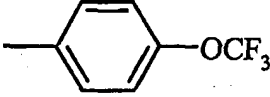
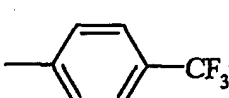
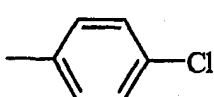
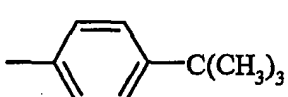
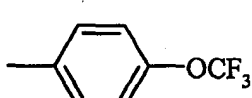
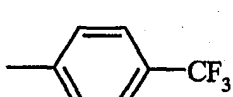
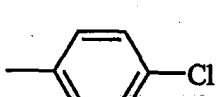
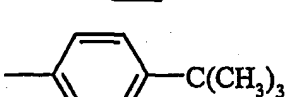
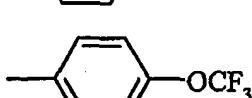
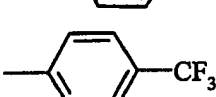
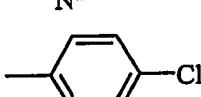
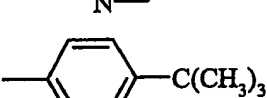
Tabela 1-8

Fórmula I onde R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ são hidrogênio; R, R³, R⁵ e R⁶ são cloro; A é (CH₂)_f onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; E é (E8); G é O; fornecendo os seguintes compostos:

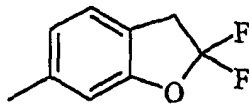
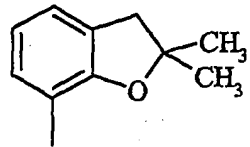
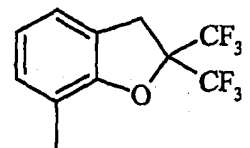
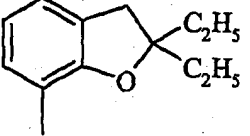
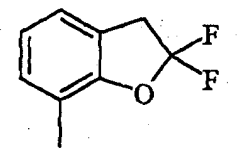
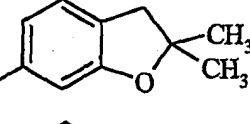
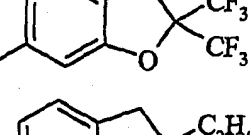
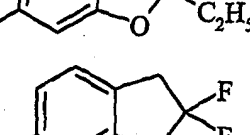
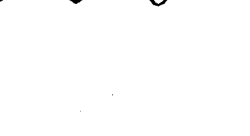


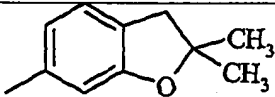
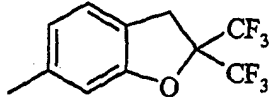
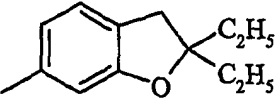
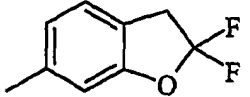
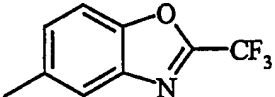
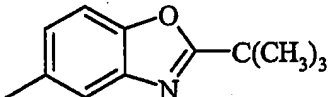
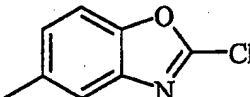
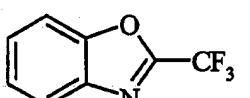
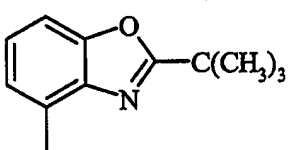
I-8

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
8-1	2	0	0	
8-2	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
8-3	2	0	0	
8-4	2	0	0	
8-5	2	0	0	
8-6	2	1	0	
8-7	2	1	0	
8-8	2	1	0	
8-9	2	1	0	
8-10	3	0	0	
8-11	3	0	0	
8-12	3	0	0	
8-13	3	0	0	
8-14	2	0	0	
8-15	2	0	0	
8-16	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
8-17	2	0	0	
8-18	2	1	0	
8-19	2	1	0	
8-20	2	1	0	
8-21	2	1	0	
8-22	3	0	0	
8-23	3	0	0	
8-24	3	0	0	
8-25	3	0	0	
8-26	2	0	0	
8-27	2	0	0	
8-28	2	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
8-29	2	0	0	
8-30	2	0	0	
8-31	2	0	0	
8-32	2	0	0	
8-33	2	0	0	
8-34	2	1	0	
8-35	2	1	0	
8-36	2	1	0	
8-37	2	1	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
8-38	3	0	0	
8-39	3	0	0	
8-40	3	0	0	
8-41	3	0	0	
8-42	2	0	0	
8-43	2	0	0	
8-44	2	0	0	
8-45	2	0	0	
8-46	2	0	0	

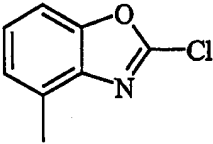
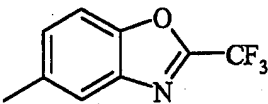
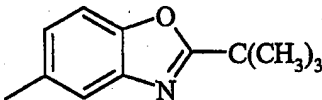
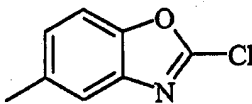
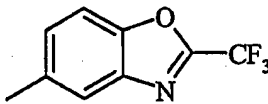
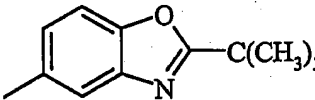
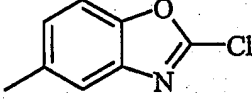
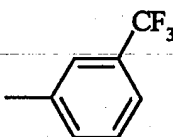
Número Composto	b	c	d	R ¹¹
8-47	2	0	0	
8-48	2	1	0	
8-49	2	1	0	
8-50	2	1	0	
8-51	3	0	0	
8-52	3	0	0	
8-53	3	0	0	
8-54	1	0	0	

Tabela I-9, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E9)

Tabela I-10, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E10)

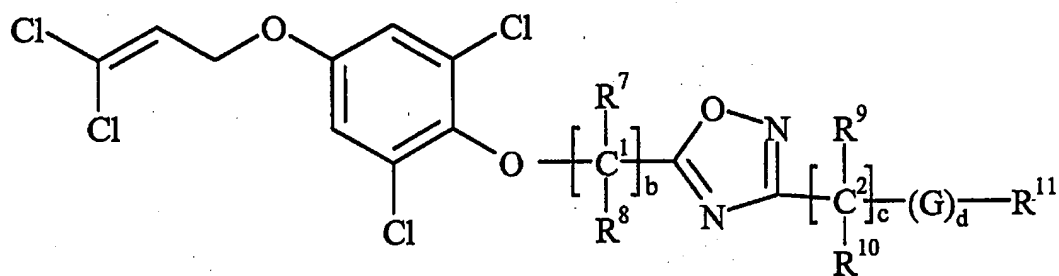
5 Tabela I-11, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E11)

Tabela I-12, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E12)

10 Tabela I-13, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E13)

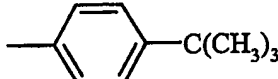
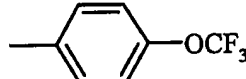
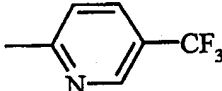
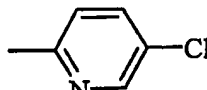
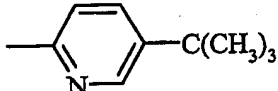
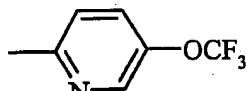
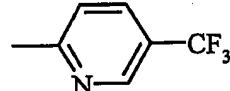
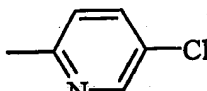
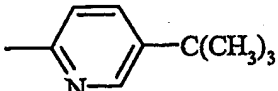
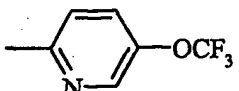
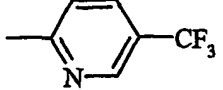
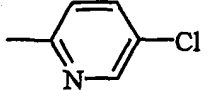
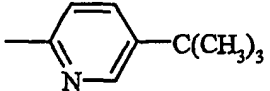
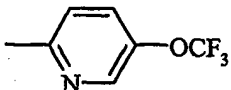
Tabela 1-14

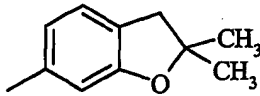
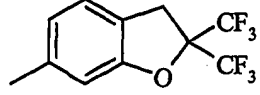
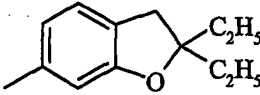
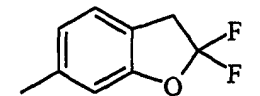
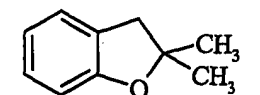
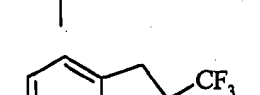
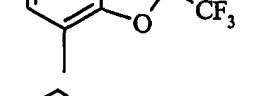
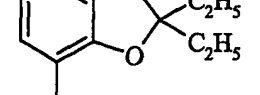
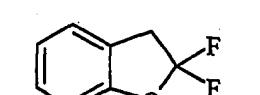
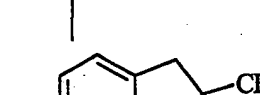
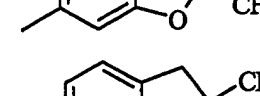
Fórmula I onde $R^1, R^2, R^4, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ são hidrogênio; R, R^3, R^5 e R^6 são cloro; A é $(CH_2)_f$ onde f é 1; B é O, a é 1, e D é O; E é (E14); G é O; fornecendo os seguintes compostos:

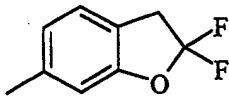
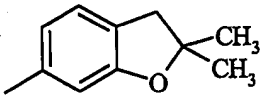
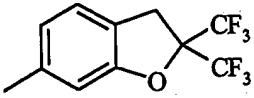
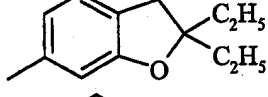
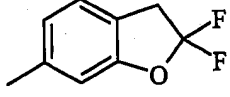
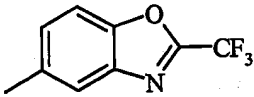
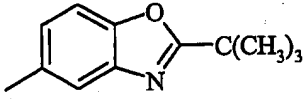
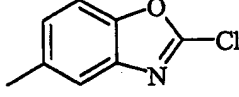
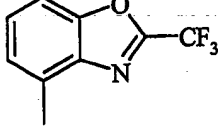
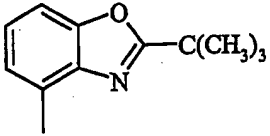


I-14

Número Composto	b	c	d	R^{11}
14-1	2	0	0	
14-2	2	0	0	
14-3	2	0	0	
14-4	2	0	0	
14-5	2	0	0	
14-6	2	1	0	
14-7	2	1	0	
14-8	2	1	0	
14-9	2	1	0	
14-10	3	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
14-11	3	0	0	
14-12	3	0	0	
14-13	3	0	0	
14-14	2	0	0	
14-15	2	0	0	
14-16	2	0	0	
14-17	2	0	0	
14-18	2	1	0	
14-19	2	1	0	
14-20	2	1	0	
14-21	2	1	0	
14-22	3	0	0	
14-23	3	0	0	
14-24	3	0	0	
14-25	3	0	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
14-26	2	0	0	
14-27	2	0	0	
14-28	2	0	0	
14-29	2	0	0	
14-30	2	0	0	
14-31	2	0	0	
14-32	2	0	0	
14-33	2	0	0	
14-34	2	1	0	
14-35	2	1	0	
14-36	2	1	0	

Número Composto	b	c	d	R ¹¹
14-37	2	1	0	
14-38	3	0	0	
14-39	3	0	0	
14-40	3	0	0	
14-41	3	0	0	
14-42	2	0	0	
14-43	2	0	0	
14-44	2	0	0	
14-45	2	0	0	
14-46	2	0	0	

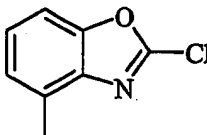
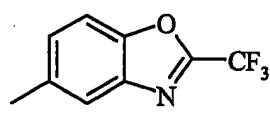
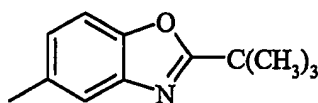
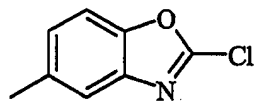
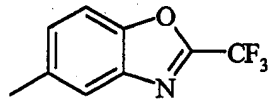
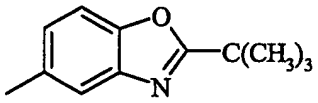
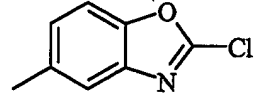
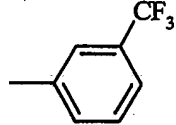
Número Composto	b	c	d	R ¹¹
14-47	2	0	0	
14-48	2	1	0	
14-49	2	1	0	
14-50	2	1	0	
14-51	3	0	0	
14-52	3	0	0	
14-53	3	0	0	
14-54	1	0	0	

Tabela I-15, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E15).

Tabela I-16, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E16).

5 Tabela I-17, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E17).

Tabela I-18, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E18).

10 Tabela I-19, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E19).

Tabela I-20, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E20).

Tabela I-21, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E21).

5 Tabela I-22, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E22) em que ligação 1 está na posição '2' e ligação 2 está na posição '5'.

Tabela I-23, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E23) em que a ligação 1 está na posição '2' e ligação 2 está na posição '5'.

10 Tabela I-24, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E24).

Tabela I-25, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E25).

Tabela I-26, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E26).

15 Tabela I-27, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E27).

Tabela I-28, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E28).

20 Tabela I-29, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E29).

Tabela I-30, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E30).

Tabela I-31, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E31).

25 Tabela I-32, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E32).

Tabela I-33, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E33).

30 Tabela I-34, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E34).

Tabela I-35, todos os compostos mencionados na Tabela I-2 em que E é (E35).

A seguinte tabela menciona dados de caracterização físicos para certos compostos da fórmula I da presente invenção. Os compostos de teste da fórmula I são identificados por números que correspondem àqueles na Tabela 1:

- 5 A seguinte tabela menciona dados de caracterização físicos para certos compostos da fórmula I da presente invenção. Os compostos de teste da fórmula I são identificados por números que correspondem àqueles na Tabela 1:

Tabela 2

10 Derivados de Uréia Cíclica Substituída por Fenilalquila
Caracterização de Composto

	Fórmula Molecular	Ponto de Fusão (°C) de Estado Físico ou Sólido
1-1	$C_{20}H_{14}Cl_4F_3N_3O_2$	99-101
1-2	$C_{19}H_{14}Cl_5N_3O_2$	FOAM
1-3	$C_{19}H_{13}Cl_6N_3O_2$	Óleo
1-4	$C_{20}H_{17}Cl_4N_3O_2$	Óleo
1-5	$C_{19}H_{21}Cl_4N_3O_2$	Óleo
1-6	$C_{17}H_{19}Cl_4N_3O_2$	Óleo
1-7	$C_{17}H_{19}Cl_4N_3O_2$	Óleo

	Fórmula Molecular	Ponto de Fusão (°C) de Estado Físico ou Sólido
1-8	$C_{19}H_{13}Cl_6N_3O_2$	116-118
1-9	$C_{21}H_{16}Cl_4F_3N_3O_2$	87-88
1-10	$C_{22}H_{18}Cl_4F_3N_3O_2$	112-113
1-11	$C_{19}H_{14}Cl_5N_3O_2$	120-121
1-12	$C_{19}H_{14}Cl_5N_3O_2$	73-75
1-13	$C_{20}H_{14}Cl_4F_3N_3O_2$	Óleo
1-14	$C_{20}H_{14}Cl_4F_3N_3O_2$	Óleo
1-15	$C_{19}H_{13}Cl_4F_2N_3O_2$	112-113
1-16	$C_{21}H_{20}Cl_4N_4O_2$	85-88
1-17	$C_{25}H_{19}Cl_4N_3O_3$	94-95
1-18	$C_{19}H_{13}Cl_4F_3N_4O_2$	115-116
1-19	$C_{17}H_{21}Cl_4N_3O_2Si$	Óleo
1-69	$C_{21}H_{16}Cl_4F_3N_3O_3$	108-110
2-1	$C_{20}H_{16}Cl_4N_2O_2$	Óleo Laranja
4-6	$C_{21}H_{16}Cl_4F_3N_3O_2$	Óleo
4-54	$C_{19}H_{12}Cl_4F_3N_3O_2$	118-119
7-1	$C_{18}H_{14}Cl_4N_4O_2$	Óleo Amarelo
7-2	$C_{19}H_{13}Cl_4F_3N_4O_2$	Óleo Incolor
7-3	$C_{18}H_{13}Cl_5F_3N_4O_2$	Sólido Quase Branco
7-54	$C_{19}H_{13}Cl_4F_3N_4O_2$	Óleo Amarelo Branco
7-55	$C_{18}H_{13}Cl_5N_4O_2$	Óleo Amarelo
7-56	$C_{18}H_{13}Cl_5N_4O_2$	Óleo Amarelo
8-2	$C_{20}H_{14}Cl_4F_3N_3O_2$	Sólido Branco

Inseticidas candidatos foram avaliados quanto à atividade contra a lagarta do broto do tabaco (*Heliothis virescens* [Fabricius]) em um teste de dieta tratado com superfície. Neste teste, um mL de dieta artificial com base em germe de trigo fundida (65-70°C) foi pipetado em cada cavidade de uma

5 placa de multicavidade quatro por seis (24 cavidades) (IDNº 430345-15,5 mm de diâmetro x 17,6 mm de profundidade; Corning Costar Corp., One Alewife Center, Cambridge, MA 02140). A dieta foi permitida resfriar em temperatura ambiente antes do tratamento com o inseticida candidato.

Para uma determinação de atividade de inseticida, soluções de

10 inseticidas candidatos foram preparadas para o teste empregando-se um Packard 204DT Multiprobe® Robotic System (Packard Instrument Company, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06450) em que o robô primeiro diluiu uma solução de DMSO de 50 milimolares padrão do inseticida candidato com uma solução de 1 : 1 de água/acetona (V/V) em uma relação de 1 : 7 de

15 solução de matéria-prima para água/acetona. O robô subsequente

pipetou 40 microlitros da solução desse modo preparada sobre a superfície da dieta em cada uma das três cavidades na placa de multicavidade 24. O processo foi repetido com soluções de outros sete inseticidas candidatos. Uma vez tratado, os teores da placa de multicavidade foram permitidos se-

5 car, fornecendo 0,25 milimol de inseticida candidato na superfície da dieta, ou uma concentração de 0,25 milimolar. Controles não tratados apropriados contendo apenas DMSO na superfície da dieta foram da mesma forma incluídos neste teste.

Para avaliações da atividade inseticida de um inseticida candidato em taxas variadas de aplicação, o teste foi estabelecido como descrito acima empregando-se submúltiplos da solução de DMSO de 50 milimolares padrão de inseticida candidato. Por exemplo, a solução de 50 milimolares padrão foi diluída pelo robô com DMSO para produzir 5, 0,5, 0,05, 0,005, 0,0005 milimolar, ou soluções mais diluídas do inseticida candidato. Nestas

10 avaliações, houve seis réplicas de cada taxa de aplicação colocada sobre a superfície da dieta na placa de multicavidade 24, para um total de quatro taxas de aplicação de inseticida candidato em cada cavidade.

Em cada cavidade da placa teste foi colocado uma segunda larva de lagarta do broto do tabaco, pesando aproximadamente cinco miligramas. Depois que as larvas foram colocadas em cada cavidade, a placa foi selada com fita adesiva de polipelícula clara. A fita sobre cada cavidade foi perfurada para garantir um fornecimento de ar adequado. As placas foram, em seguida, mantidas em uma câmara de crescimento a 25°C e 60% de umidade relativa durante cinco dias (14 horas/dia de luz).

20

Depois que a atividade inseticida do período de exposição de cinco dias para cada taxa de aplicação de inseticida candidato foi avaliada como percentual de inibição do peso do inseto relativo ao peso de insetos de controles não tratados, e o percentual de mortalidade quando comparado ao número total de insetos infestados.

25

Dados de atividade inseticida em taxas selecionadas de aplicação deste teste são fornecidos na Tabela 3. Os compostos de teste da fórmula I são identificados por números que correspondem àqueles na Tabela

30

1.

Tabela 3

Atividade Inseticida de Certos Derivados de Uréia Cíclica Substituída por Fenilalquila Quando Aplicados à Superfície da Dieta da Lagarta do Broto do

5 Tabaco

(*Heliothis virescens* [Fabricius])

Composto Nº	Percentual de Morta- lidade	Percentual de Inibição de Cres- cimento	Composto Nº	Percentual de Morta- lidade	Percentual de Inibição de Cres- cimento
1-1	100	100	1-2	100	100
1-3	100	100	1-4	100	100
1-5	100	100	1-6	0	49
1-7	100	100	1-8	0	33
1-9	100	100	1-10	100	100
1-11	100	100	1-12	100	100
1-13	100	100	1-14	100	100
1-15	100	100	1-16	67	91
1-17	67	100	1-18	100	100
1-19	100	100	1-69	17	71
2-1	100	100	4-6	0	7
4-54	0	14	7-1	100	100
7-2	100	100	7-3	100	100
7-54	100	100	7-55	100	100
7-56	100	100	8-2	100	100
8-54	100	100	14-2	100	100
14-54	100	100			

Concentração do inseticida candidato sobre a superfície da dieta é de 0,25 milimolar

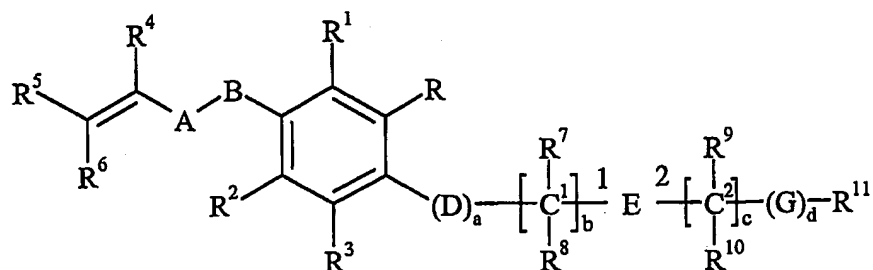
Como mencionado na Tabela 3, a maioria dos compostos testados da presente invenção fornece 100% de mortalidade e 100% de inibição de crescimento da lagarta do broto do tabaco.

10 Enquanto esta invenção foi descrita com uma ênfase nas modalidades preferidas, será entendido por aqueles versados na técnica que variações das modalidades preferidas podem ser empregadas e que, pretende-se que a invenção possa ser praticada de outra maneira que como especificamente descrito aqui. Desta maneira, esta invenção inclui todas as modificações abrangidas dentro do espírito e escopo da invenção como definidas

15 pelas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto da fórmula I



I

onde

- R e R³ são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, hidróxi, (C₁-C₆)alquila, (C₃-C₆)cicloalquila, (C₂-C₅)alquenila, (C₂-C₅)alquinila, halo(C₁-C₃)alquila, (C₁-C₃)alcóxi, halo(C₁-C₃)alcóxi, (C₁-C₃)alquiltio, halo(C₁-C₃)alquiltio, (C₁-C₃)alquilsulfonila, halo(C₁-C₃)alquilsulfonila, ciano, nitro, amino; amino opcionalmente substituído em que o substituinte opcional é selecionado a partir de (C₁-C₄)alquila, (C₁-C₃)alquilcarbonila e (C₁-C₃)alcoxycarbonila; imidazolila opcionalmente substituída, imidazolinila opcionalmente substituída, oxazolinila opcionalmente substituída, oxazolila opcionalmente substituída, oxadiazolila opcionalmente substituída, tiazolila opcionalmente substituída, pirazolila opcionalmente substituída, triazolila opcionalmente substituída, furanila opcionalmente substituída, tetraidrofurana opcionalmente substituída, dioxolanila opcionalmente substituída, dioxanila opcionalmente substituída, -C(=K)-L, e -C(R¹⁷)-M-R¹⁸, em que o substituinte opcional é selecionado a partir de (C₁-C₄)alquila, halogênio, halo(C₁-C₄)alquila, (C₁-C₄)alcóxi, (C₁-C₄)alcóxi(C₁-C₄)alquila, (C₃-C₆)cicloalquila, (C₂-C₅)alquenila, (C₂-C₅)alquinila, ciano, nitro e arila;

onde

- K é selecionado a partir de O, S, NR¹⁹, e NOR¹⁹, onde R¹⁹ é hidrogênio, (C₁-C₄)alquila, halo(C₁-C₄)alquila, arila e aril(C₁-C₄)alquila;
- L é selecionado a partir de hidrogênio, (C₁-C₃)alquila, halo(C₁-C₃)alquila, (C₁-C₃)alcóxi, (C₁-C₃)alquilamino e di(C₁-C₃)alquilamino;
- M é selecionado a partir de O, S, e NR¹⁹, onde R¹⁹ é como previamente des-

crito;

R^{17} e R^{18} são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C_1-C_4) alquila e halo (C_1-C_4) alquila, ou R^{17} e R^{18} são tomados juntos com -
 $Q(CHR^{19})_e$, onde e é um número inteiro de 2 a 4; Q é selecionado a partir

5 de O, S, e NR^{19} , onde R^{19} é como previamente descrito;

R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio e (C_1-C_3) alquila;

A é selecionado a partir de O, S, $*OCH_2$ e $(CH_2)_f$ onde o asterisco denota ligação em B, e f é um número inteiro selecionado a partir de 1, 2 e 3;

10 B é selecionado a partir de CH_2 , O, S e NR^{20} onde R^{20} é selecionado a partir de hidrogênio, (C_1-C_3) alquila, (C_1-C_3) alcóxi (C_1-C_3) alquila, aril (C_1-C_3) alquila, (C_2-C_4) alquenila (C_1-C_3) alquila, halo (C_2-C_4) alquenila (C_1-C_3) alquila, di (C_1-C_3) alquilfosfonato, (C_1-C_3) alquilcarbonila, halo (C_1-C_3) alquilcarbonila, (C_1-C_3) alcóxi (C_1-C_3) alquilcarbonila, arilcarbonila e (C_1-C_3) alquilsulfonila; contanto

15 que A e B não sejam simultaneamente O ou S;

R^4 é hidrogênio;

R^5 e R^6 são independentemente selecionados a partir de halogênio;

a é um número inteiro selecionado de 0 ou 1;

e quando a for 1,

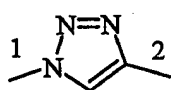
20 D será O, CH_2 , OCH_2 , CH_2O , $OCH=CH$, $C(=O)$, $S(O)_g$, $CH=CH$, $OC(=O)$, $OC(=O)NH$, $NHC(=O)$, $NHSO_2$, $N=CH$, e NR^{20} , ou N(óxido) R^{20} onde R^{20} é como previamente descrito, e g é um número inteiro selecionado de 0, 1 ou 2;

b é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3, ou 4;

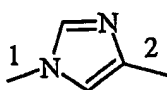
25 e quando b for 1 ou mais,

R^7 e R^8 serão independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, (C_1-C_4) alquila, ciclo (C_3-C_6) alquila, halo (C_1-C_4) alquila, ou arila;

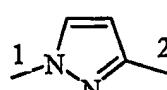
E é selecionado a partir de



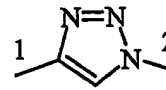
(E1)



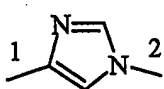
(E2)



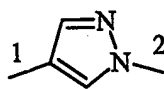
(E3)



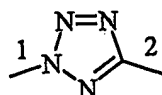
(E4)



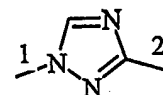
(E5)



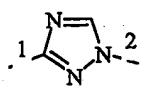
(E6)



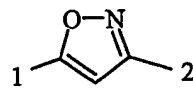
(E7)



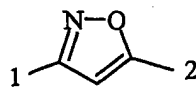
(E8)



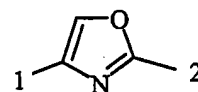
(E9)



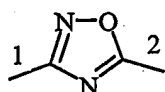
(E10)



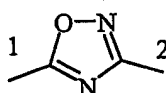
(E11)



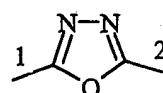
(E12)



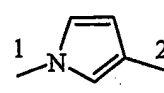
(E13)



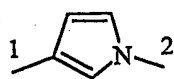
(E14)



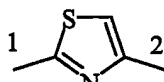
(E15)



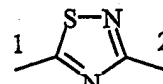
(E16)



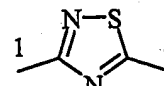
(E17)



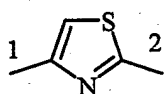
(E18)



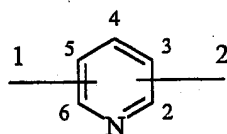
(E19)



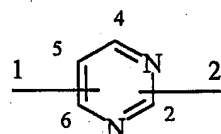
(E20)



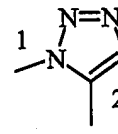
(E21)



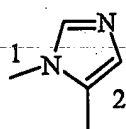
(E22)



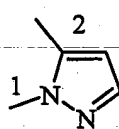
(E23)



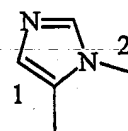
(E24)



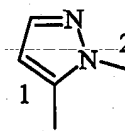
(E25)



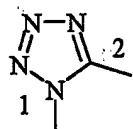
(E26)



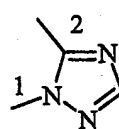
(E27)



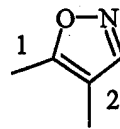
(E28)



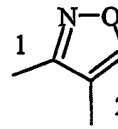
(E29)



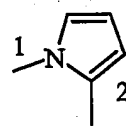
(E30)



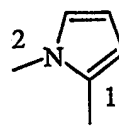
(E31)



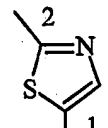
(E32)



(E33)



(E34)



(E35)

onde 1 e 2 indicam a ligação de união na fórmula I,

c é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3 ou 4;

e quando c for 1 ou mais,

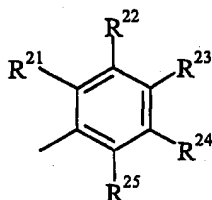
R^9 e R^{10} serão independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C_1-C_4) alquila, halo (C_1-C_4) alquila ou (C_1-C_4) alcóxi, ou arila;

5 d é um número inteiro selecionado de 0 ou 1; e,

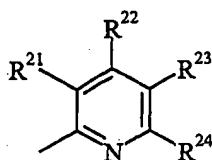
quando d for 1,

G será selecionado a partir de O, $CH=CH$, $S(O)_g$, $HC=N$, $C(=O)$, $OC(=O)$, $C(=O)O$, $C(=O)NH$, NR^{20} , $N(\text{óxido})R^{20}$ e $NR^{20}C(=O)$ onde g e R^{20} são como previamente descritos;

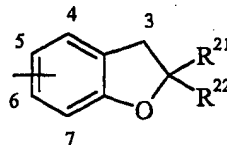
10 R^{11} é selecionado a partir de (C_1-C_6) alquila, tri (C_1-C_6) alquilsilila,



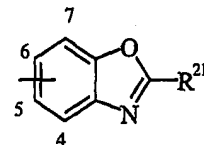
(R^{11} -1)



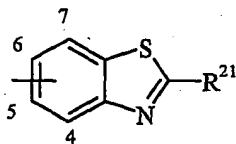
(R^{11} -2)



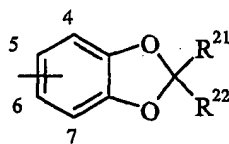
(R^{11} -3)



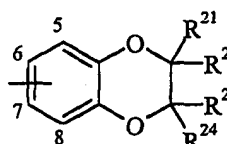
(R^{11} -4)



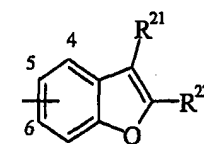
(R^{11} -5)



(R^{11} -6)



(R^{11} -7)



(R^{11} -8)

em que R^{21} a R^{25} são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, halogênio, (C_1-C_6) alquila, (C_2-C_4) alquenila, (C_2-C_4) alquinila, halo (C_1-C_6) alquila, hidróxi (C_1-C_6) alquila, ciclo (C_3-C_6) alquila, halo (C_2-C_4) alquenila, halo (C_2-C_4) alquinila, (C_1-C_6) alcóxi, (C_1-C_6) alcóxi (C_1-C_6) alquila, (C_2-C_4) alquenilóxi, (C_2-C_4) alquinilóxi, halo (C_1-C_6) alcóxi, halo (C_2-C_4) alquenilóxi, halo (C_2-C_4) alquinilóxi, (C_1-C_6) alquiltio, pentahalotia, (C_1-C_6) alquilsulfonila, (C_1-C_6) alquilsulfonila, halo (C_1-C_6) alquiltio, halo (C_1-C_6) alquilsulfonila, halo (C_1-C_6) alquilsulfonila, ciano, nitro; NR^cR^d , onde R^c e R^d são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, (C_1-C_6) alquila, halo (C_1-C_6) alquila, (C_1-C_6) alcóxi, (C_1-C_6) alquilcarbonila, e (C_1-C_6) alcoxycarbonila, ou R^c e R^d são tomados juntos para formar um anel insaturado ou saturado de 5 ou 6 membros contendo carbono, O, N, ou S; (C_1-C_6) alquilcarbonila, $(C_1-$

C₆)alquilcarbonilóxi, (C₁-C₆)alcoxycarbonila, (C₁-C₆)alcoxycarbonilóxi, (C₁-C₆)alquilaminocarbonila, (C₁-C₆)alquilaminocarbonilóxi, tri(C₁-C₆)alquilsilila, di(C₁-C₆)alquifosfinoila, arila, arilóxi, e aril(C₁-C₆)alcóxi; e sais agricolamente aceitáveis dos mesmos.

5 2. Composto, de acordo com a reivindicação 1, em que

R e R³ são independentemente selecionados a partir de halogênio e (C₁-C₃)alquila;

R¹, R² e R⁴ são hidrogênio;

R⁵ e R⁶ são halogênio;

10 A é (CH₂)_f onde f é 1;

B é O;

a é um número inteiro selecionado de 0 ou 1, e quando a for 1, D será selecionado a partir de O, CH₂ e OCH₂;

b é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3 ou 4, e quando b for 1 ou

15 mais, R⁷ e R⁸ serão cada qual hidrogênio;

E é fórmula (E1), fórmula (E2), fórmula (E4), fórmula (E7), fórmula (E8) ou fórmula (E14);

c é um número inteiro selecionado de 0, 1, 2, 3 e 4, e quando c for 1 ou mais, R⁹ e R¹⁰ serão cada qual hidrogênio;

20 d é 0 ou 1; e quando d for 1, G será selecionado a partir de O ou S; e

R¹¹ é selecionado a partir da fórmula (R¹¹-1), fórmula (R¹¹-2), fórmula (R¹¹-3), ou fórmula (R¹¹-4).

3. Composto, de acordo com a reivindicação 2, em que.

R e R³ são cada qual cloro;

25 a é 1 e D é O;

b é um número inteiro selecionado de 2, 3 ou 4;

E é fórmula (E1) ou fórmula (E7);

c é um número inteiro selecionado de 0 ou 1;

d é 0; e

30 R¹¹ é (R¹¹-1) ou (R¹¹-2).

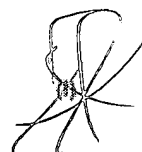
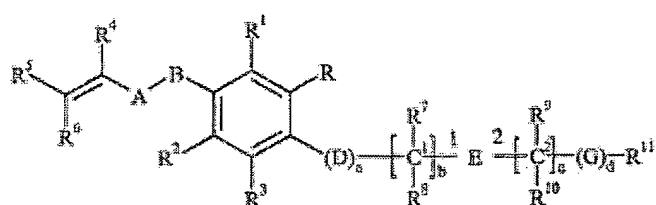
4. Composição compreendendo uma quantidade inseticidamente eficaz de um composto como definido na reivindicação 1, e pelo menos um

adjuvante ou extensor agricolamente aceitável.

5. Composição inseticida de acordo com a reivindicação 4, também compreendendo um ou mais compostos adicionais selecionados a partir do grupo consistindo em pesticidas, reguladores de crescimento de planta, fertilizantes e condicionadores de solo.

6. Método de controlar insetos, compreendendo aplicar uma quantidade inseticidamente eficaz de uma composição como definido na reivindicação 4, em um lugar onde os insetos estão presentes ou são esperados estar presentes.

- 10 7. Método de controlar insetos, compreendendo aplicar uma quantidade inseticidamente eficaz de uma composição como definido na reivindicação 5, em um lugar onde os insetos estão presentes ou são esperados estar presentes.

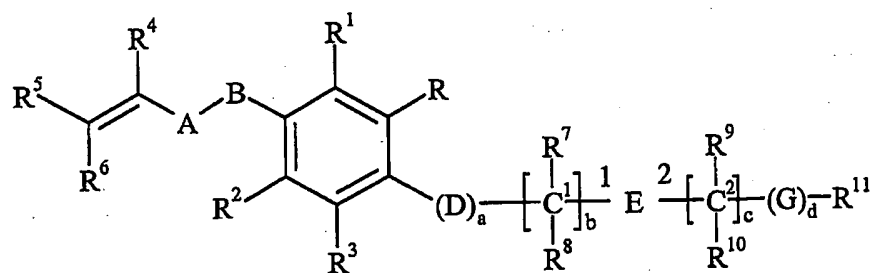


PI-061 3535-8

RESUMO

Patente de Invenção: "DERIVADOS DE HETEROARILA SUBSTITUÍDA POR FENILALQUILA".

A presente invenção refere-se a certos novos derivados de azol substituído por fenilalquila que têm atividade inseticida inesperada. Estes compostos são representados pela fórmula I:



I

onde A, B, D, E, G, a, b, c, d, e R a R¹¹, inclusivamente, são de forma extravagante descritos aqui. Além disso, composições compreendendo uma quantidade inseticidamente eficaz de pelo menos um composto da fórmula I, e opcionalmente, uma quantidade eficaz de pelo menos um de um segundo composto, com pelo menos um veículo inseticidamente compatível são da mesma forma descritas; juntamente com métodos de controlar insetos compreendendo aplicar as referidas composições em um lugar onde os insetos estão presentes ou espera-se que estejam presentes.