



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) Número de Publicação: PT 652229 E

(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)

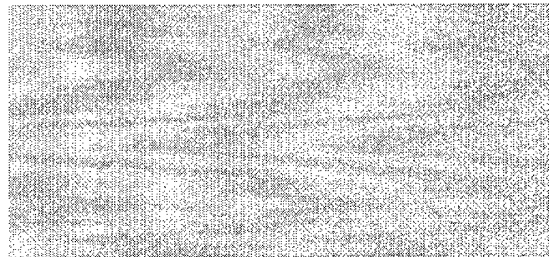
C07K005/06 A C07K005/08 B  
C07K005/00 B A01N047/12 B  
A01N037/18 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1994.10.03	(73) Titular(es): ISAGRO S.P.A. VIA FELICE CASATI, 20 I-20124 MILANO	IT
(30) Prioridade: 1993.10.05 IT MI932113		
(43) Data de publicação do pedido: 1995.05.10	(72) Inventor(es): ERNESTO SIGNORINI GIOVANNI CAMAGGI LUCIO FILIPPINI MARILENA GUSMEROLI CARLO GARAVAGLIA	IT IT IT IT IT
(45) Data e BPI da concessão: 2000.05.24	(74) Mandatário(s): JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: OLIGOPEPTIDOS COM ACTIVIDADE FUNGICIDA

(57) Resumo:





**FOLHA DO RESUMO**

PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>		MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º <b>652.229</b> (11)		N.º Objectos <input type="checkbox"/>		N.º Desenhos <input type="checkbox"/>		
DATA DO PEDIDO ___ / ___ / ___ (22)						
REQUERENTE (71) <b>ISAGRO S.p.A., italiana, industrial, com sede em Via Felice Casati,</b> (NOME E MORADA)  <b>20, 20124 Milano, Itália</b>  CÓDIGO POSTAL [ ][ ][ ][ ][ ][ ]						
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72)  <b>CAMAGGI, GIOVANNI; GUSMEROLI, MARILENA; GARAVAGLIA, CARLO; e SIGNORINI,</b>  <b>ERNESTO</b>						
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA ( para interpretação do resumo)			
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO				
EPÍGRAFE (54)  <b>"OLIGOPEPTIDOS COM ACTIVIDADE FUNGICIDA"</b>			COLAR FIGURA			
RESUMO (max. 150 palavras) (57)  Compostos oligopeptídicos de fórmula geral (I) :  $K-[-A-]_z-[-B-]_w-L \quad (I)$ Os compostos de fórmula geral (I) são antifúngicos para fins agrícolas.						

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

## DESCRIÇÃO

### “OLIGOPEPTIDOS COM ACTIVIDADE FUNGICIDA”

A presente invenção diz respeito a compostos oligopeptídicos.

Mais particularmente, a presente invenção refere-se a compostos oligopeptídicos com actividade antifúngica elevada, a um processo para a sua preparação e à sua utilização no domínio agrícola como fungicidas.

Por consequência, o objecto da presente invenção são compostos oligopeptídicos de fórmula geral (I) :



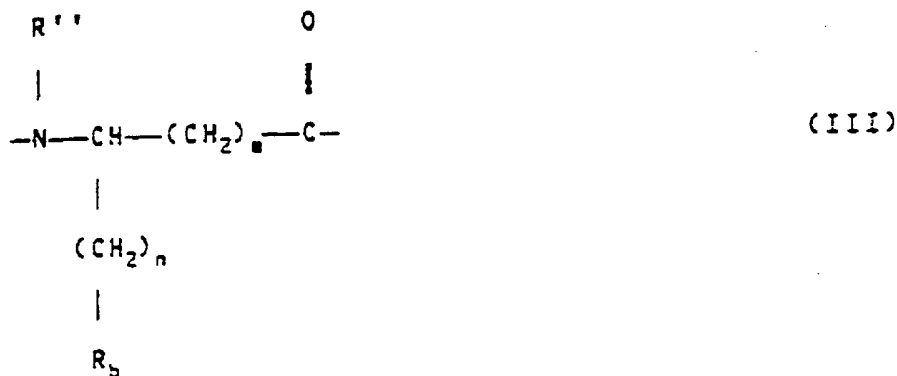
na qual :

- os símbolos z e w representam, cada um, o número 1;
- o símbolo A representa um radical aminoacídico de fórmula geral (II) :



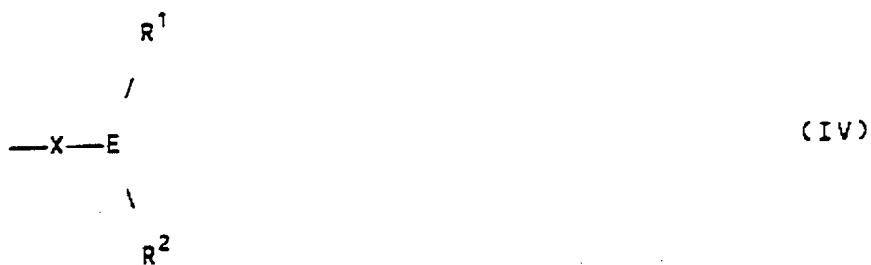
na qual :

- o símbolo  $R_a$  representa um radical alquilo  $C_3$  de cadeia linear ou ramificada;
- o símbolo  $R'$  representa um átomo de hidrogénio;
- o símbolo B representa um radical aminoacídico de fórmula geral (III) :



na qual :

- o símbolo  $R_b$  representa um radical fenilo, podendo o referido radical fenilo ser eventualmente substituído;
- os símbolos  $m$  e  $n$  representam, cada um, o número 0;
- o símbolo  $R''$  representa um átomo de hidrogénio;
- o símbolo  $L$  representa um radical de fórmula geral (IV) :



na qual :

- o símbolo  $E$  representa uma cadeia alquilénica ou haloalquilénica em  $C_1$ - $C_8$  linear ou ramificada; uma cadeia omega-oxa- $C_2$ - $C_8$ -alquilica;
- o símbolo  $R^1$  representa um átomo de hidrogénio; ou um radical cicloalquilo  $C_3$ - $C_6$ ; um radical fenilo ou um radical heterocíclico aromático, sendo os referidos radicais fenilo e heterocíclico também eventualmente substituídos;
- o símbolo  $R^2$  representa um átomo de hidrogénio; um radical carboxialquilo

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear ou ramificada; um radical carbamoilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; um radical ciano; ou um átomo de halogéneo escolhido de entre flúor, cloro e bromo;

- o símbolo X representa um radical -O-; um radical de fórmula geral -N(R<sup>3</sup>)- ou um radical de fórmula geral -N(R<sup>4</sup>)-; em que :
  - o símbolo R<sup>3</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical alquilo ou alcoxi em C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; ou, conjuntamente com o símbolo R<sub>1</sub>, representa uma ligação directa ou uma cadeia alquilénica em C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
  - o símbolo R<sup>4</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; ou, conjuntamente com o símbolo R<sub>1</sub>, representa uma ligação directa;
- o símbolo K representa um radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadeia linear ou ramificada; ou um grupo protector de fórmula geral (V) :



na qual :

- o símbolo Y representa um átomo de oxigénio; ou uma ligação directa;
- o símbolo M representa uma cadeia alquilénica ou haloalquilénica em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linear, ramificada ou cíclica; ou uma ligação directa;
- o símbolo R<sub>5</sub> representa um átomo de hidrogénio; um radical fenilo eventualmente substituído; um radical fenoxi eventualmente substituído; um radical tiazólico eventualmente substituído; um radical carbamoilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de

cadeia linear, ramificada ou cíclica; um radical carbalcoxi  $C_1-C_6$  de cadeia linear, ramificada ou cíclica; ou um radical ciano;

- o símbolo  $R^6$  representa um átomo de hidrogénio; um radical alcoxi ou haloalcoxi em  $C_1-C_3$ ; um radical acetato; um radical acetamídico; ou um átomo de halogéneo escolhido de entre flúor, cloro e bromo;

apropriados para utilização como agentes antifúngicos em agricultura,

com a condição de quando os símbolos Y e M representarem simultaneamente ligações directas, o símbolo  $R^5$  representa um átomo de hidrogénio; um radical fenilo substituído; um radical fenoxi eventualmente substituído; um radical tiazólico eventualmente substituído; um radical carbamoilo em  $C_2-C_6$  de cadeia linear, ramificada ou cíclica; um radical carbalcoxi em  $C_1-C_6$  de cadeia linear, ramificada ou cíclica; ou um radical ciano.

A estrutura de fórmula geral (I) contém dois ou mais centros de quiralidade. A finalidade da presente invenção é tomar em consideração ambos os compostos isomericamente puros de fórmula geral (I), bem como as suas misturas.

Os compostos de fórmula geral (I) tal como reivindicados na reivindicação 17 são utilizados como agentes antifúngicos para fins agrícolas.

Por “radical heterocíclico aromático”, entende-se um radical heterocíclico aromático pentagonal ou hexagonal, o qual contém entre 1 e 3 heteroátomos, os quais podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, e são escolhidos de entre azoto, oxigénio e enxofre.

Quando se descreve um radical fenilo ou um radical heterocíclico aromático, como sendo “eventualmente substituído”, deve entender-se que o

referido radical pode ser substituído por um ou mais átomos de halogéneo, os quais podem ser iguais ou diferentes uns dos outros e são escolhidos de entre flúor, cloro, bromo e iodo, ou por um ou mais grupos, os quais podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, e são escolhidos de entre radicais alquilo ou haloalquilo em C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> de cadeia linear ou ramificada, radicais alcoxi ou haloalcoxi em C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> de cadeia linear ou ramificada; radicais cicloalquilo ou cicloalcoxi em C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>; radicais carbalcoxi em C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>; radicais ciano; radicais metilenodioxí de fórmula geral (VI) :



na qual :

-- os símbolos R<sup>7</sup> e R<sup>8</sup>, iguais ou diferentes um do outro, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um átomo de flúor; ou um radical alquilo ou haloalquilo em C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

Quando se descreve um radical fenoxi ou um radical tiazólico como sendo eventualmente substituído, deve entender-se que o referido radical pode ser substituído por um ou mais átomos de halogéneo, os quais podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, escolhidos de entre flúor, cloro, bromo e iodo, ou por um radical metilo ou trifluorometilo.

Um exemplo de radicais R<sub>a</sub>, quando o símbolo R<sub>a</sub> representa um radical alquilo, é isopropilo.

Exemplos de radicais aminoacídicos representados por A, quando o símbolo R<sub>a</sub> representa um radical alquilo, são (entre parêntesis rectos, refere-se a

forma abreviada que deriva da simbologia internacional utilizada para os péptidos) :

L-Valina (-L[Val]-), DL-Valina (-DL[Val]-), D-Valina (-D[Val]-).

Exemplos de radicais heterocíclicos aromáticos pentagonais ou hexagonais que contêm entre 1 e 3 heteroátomos, que podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, e são escolhidos de entre azoto, oxigénio e enxofre, são : piridina, pirimidina, pirrol, imidazol, triazol, tiazol, oxazol, isooxazol, e assim por diante.

Exemplos de radicais amidoacídicos representados pelo símbolo B, quando o símbolo  $R_b$  representa um radical fenilo eventualmente substituído e o símbolo n representa o número 0, são : D-Fenilglicina (-D[Phg]-), DL-Fenilglicina (-DL[Phg]-), DL-p-Cl-Fenilglicina (-DL[Phg](4-Cl)-).

Exemplos de L, quando o símbolo X representa um átomo de oxigénio, são : metoxi, etoxi, isopropoxi, terc.-butoxi, benziloxi.

Exemplos de L, quando o símbolo X representa um radical de fórmula geral  $-N(R^3)-$ , são : metilamino, isopropilamino, butilamino, octilamino, N,N-dimetilamino, piperidilo, morfol-4-ilo, benzilamino, 4-clorobenzilamino, 2,4-diclorobenzilamino,  $\alpha$ -metil-4-clorobenzilamino,  $\alpha$ -metil-4-bromobenzilamino,  $\alpha$ -metil-4-metoxi-benzilamino,  $\alpha$ -metil-4-trifluorometilbenzilamino, tiazol-2-ilamino, imidaz-2-ilamino,  $\alpha$ -cianobenzilamino,  $\alpha$ -cianoisopropilamino,  $\alpha$ -carbometoxi-etilamino,  $\alpha$ -carboisopropoxi-etilamino,  $\alpha$ -carbometoxiisobutilamino, 2-carboisopropoxipirrolid-1-ilo,  $\alpha$ -(N-metilcarbamoil)-etilamino,  $\alpha$ -carbamoil-etilamino, 2-(N,N-dimetilcarbamoilpirrolid-1-ilo), 2-(N,N-dimetilcarbamoilpiperid-1-ilo), e assim por diante.

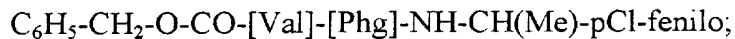
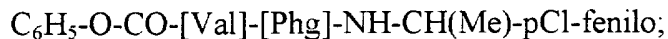
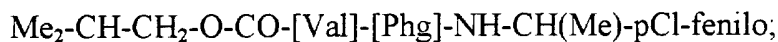
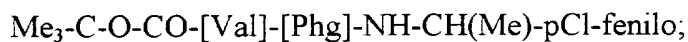
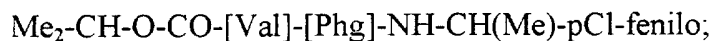
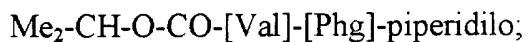
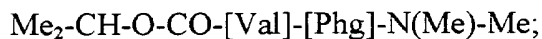
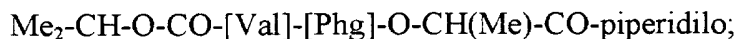
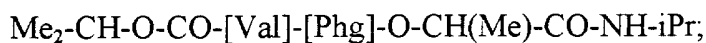
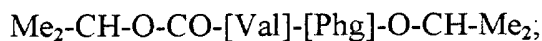
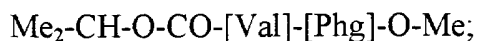
Exemplos de L, quando o símbolo X representa um radical de fórmula

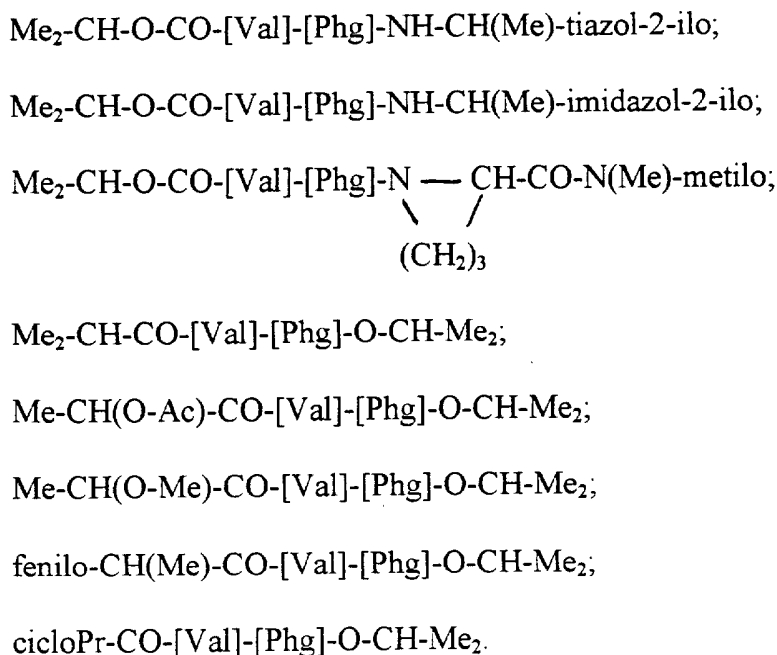
geral  $-N(R^4)-O-$ , são : metoxiamino, benziloxiamino, N-metil-N-benziloxiamino, e assim por diante.

Exemplos de K, quando o símbolo Y representa um átomo de oxigénio, são : carbometoxi, carboisopropoxi, carboisobutoxi, carbo-terc.-butoxi, carbobenziloxi, carbofenoxi, e assim por diante.

Exemplos de K, quando o símbolo Y representa uma ligação directa, são : acetilo, isobutanoílo, benzoílo, ciclopropanoílo, 2-metoxi-propanoílo, 2-acetamidopropanoílo, 2-carbometoxiacetilo, e assim por diante.

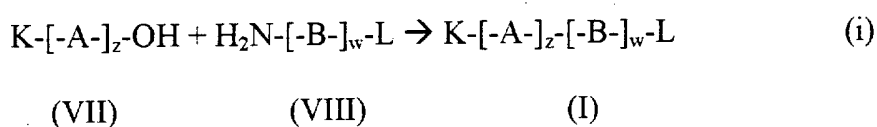
Compostos de fórmula geral (I) não ilustrados nos exemplos, mas igualmente interessantes no tocante à sua actividade fungicida, são (os compostos referidos mais abaixo no seguimento, são representados de acordo com a simbologia internacional utilizada para os péptidos) :





Os compostos de fórmula geral (I) de acordo com a presente invenção podem ser obtidos recorrendo a diversos processos.

Quando o símbolo K não representa um átomo de hidrogénio, pode obter-se os compostos de fórmula geral (I) por meio de um processo que pode ser ilustrado esquematicamente como segue (i) :



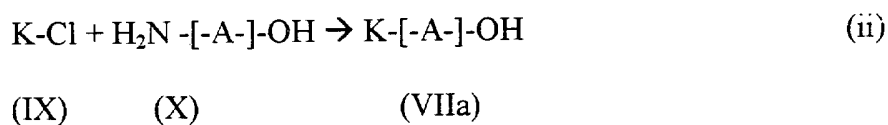
em que os símbolos K, A, z, B e w têm os significados definidos antes (o símbolo K não representa um átomo de hidrogénio).

A reacção de condensação esquematizada anteriormente (i), realiza-se fazendo reagir os derivados aminoácidos de fórmula geral (VII) com um agente de condensação tal como, por exemplo, dicitlo-hexilcarbodiimida ou carbonildiimidazol, na presença de um solvente polar, por exemplo, tetra-hidrofurano, e adicionando subsequentemente os derivados aminácidos de

fórmula geral (VIII). Realiza-se a reacção a uma temperatura compreendida na gama entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e a temperatura ambiente.

Após a adição do derivado aminoacídico de fórmula geral (VIII), mantém-se a solução com agitação durante cerca de 10-15 horas. Purifica-se normalmente o composto resultante de fórmula geral (I) mediante cristalização a partir de um solvente apropriado tal como, por exemplo, éter etílico, éter isopropílico, metanol, isopropanol, e assim por diante, ou a partir de uma mistura de solventes tal como, por exemplo, éter etílico / metanol, acetato de etilo / hexano, e assim por diante.

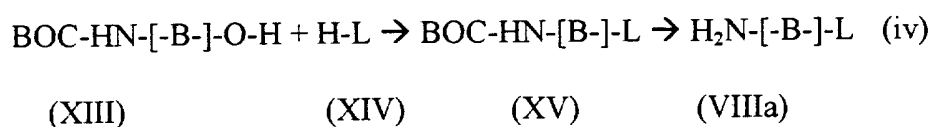
Quando o símbolo z representa o número 1, obtém-se o derivado aminoacídico de fórmula geral (VIIa) por meio de um processo que pode ser esquematizado como segue (ii) :



na qual os símbolos K e A têm os significados definidos antes (o símbolo K não representa um átomo de hidrogénio).

Pode realizar-se a reacção de condensação (ii) esquematizada anteriormente, entre o cloreto de fórmula geral (IX) e o derivado aminoacídico de fórmula geral (X) tanto na presença de solventes próticos tais como, por exemplo, água, como na presença de bases orgânicas tais como, por exemplo, trietilamina ou N,N-dimetilanilina bem como na presença de bases inorgânicas tais como, por exemplo, carbonato de hidrogénio e sódio ou hidróxido de sódio, a uma temperatura compreendida na gama entre  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $+25^{\circ}\text{C}$ .

Quando o símbolo w representa o número 1, obtém-se o derivado aminoácido de fórmula geral (VIIIa) por meio de um processo que pode ser ilustrado esquematicamente como segue (iv) :



em que os símbolos B e L têm os significados definidos antes.

Realiza-se a reacção (iv) ilustrada esquematicamente acima, entre o derivado aminoácido de fórmula geral (XIII), protegido na sua função amina por meio de um grupo benzilcarboxi (BOC) e um composto de fórmula geral (XIV), procedendo de acordo com as mesmas condições que foram descritas para a reacção ilustrada no Esquema (i). O grupo protector (BOC) no composto resultante de fórmula geral (XV) é eliminado subsequentemente mediante hidrólise ácida em acetato de etilo, à temperatura ambiente, conforme referido em Bulletin of Chemical Society Japanese (1977), pág. 718.

Os aminoácidos [A] e [B], quando não forem produtos comerciais, podem ser preparados de acordo com o que se encontra descrito em documentos publicados, tais como, por exemplo, em Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Vol. 15 : Synthese von Peptiden I e II, (1974); Greenstein-Winitz, "Chemistry of The Aminoacids", (1961), John Wiley Inc.; Synthetic Communications (1993) pág. 349 - 356; Tetrahedron Letters (1975), pág. 4393 - 4394; Tetrahedron Letters (1988), pág. 6465 - 6466.

Os compostos de fórmula geral (I) mostram uma actividade fungicida particularmente elevada contra fungos fitopatogénicos que atacam as vinhas, a

beterraba sacarina, os cereais, as cucurbitáceas e as colheitas de pomares.

As doenças das plantas que podem ser combatidas através dos compostos de fórmula geral (I) de acordo com a presente invenção são, por exemplo, as seguintes :

- Plasmopara viticola em vinhas;
- Sphaerotheca fuliginea em cucurbitáceas;
- Phythium em colheitas de horticultura;
- Phytophthora spp. em colheitas de horticultura;
- Helminthosporium teres nos cereais;
- Erisyphe graminis em cereais;
- Puccinia spp. em cereais;
- Septoria spp. em cereais;
- Rhynchosporium em cereais;
- Podosphaera leucotricha em cereais;
- Uncinula necator em vinhas;
- Venturia spp. em árvores de fruto;
- Pyricularia oryzae no arroz;
- Botrytis cinerea;
- Fusarium spp. nos cereais, e assim por diante.

Os compostos de fórmula geral (I) são susceptíveis de desempenhar uma acção fungicida com carácter tanto curativo como preventivo e, adicionalmente, apresentam uma baixa toxicidade para as plantas, ou não apresentam mesmo qualquer toxicidade.

258  
12

Para usos práticos em agricultura, é frequentemente útil ter-se composições fungicidas disponíveis que contenham um ou mais compostos de fórmula geral (I), eventualmente também sob a forma de uma mistura de isómeros, como substância activa.

Pode realizar-se a aplicação destas composições ou sobre quaisquer partes da planta, por exemplo, sobre as folhas, os troncos, os ramos e as raízes, ou sobre as mesmas sementes antes da sementeira, ou igualmente ao local onde a planta se desenvolve.

Podem usar-se composições que aparecem sob a forma de pós secos, pós molháveis, concentrados emulsionáveis, microemulsões, pastas, granulados, soluções, suspensões e assim por diante : a escolha do tipo de composição dependerá do uso específico.

Preparam-se as composições recorrendo a quaisquer modalidades conhecidas da técnica anterior, por exemplo, mediante diluição ou dissolução das substâncias activas com um meio solvente e/ou um diluente sólido, eventualmente na presença de agentes tensioactivos.

Como diluentes sólidos, ou veículos, podem utilizar-se os seguintes : sílica, argila da China, bentonite, talco, farinha fóssil, dolomite, carbonato de cálcio, magnésia, giz, argilas, silicato sintético, atapulgite, sepiolite.

Como diluentes líquidos, como é evidente, para além da água, podem utilizar-se diversos solventes, por exemplo, aromáticos (xilenos ou misturas de alquilbenzenos), cloroaromáticos (clorobenzeno), parafinas, (fracções de petróleo), álcoois (metanol, propanol, butanol, octanol, glicerol), aminas, amidas

(N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona), cetonas (ciclo-hexanona, acetona, acetofenona, isoforona, etilamilcetona), ésteres (acetato de isobutilo).

Como agentes tensioactivos, podem utilizar-se sódio, cálcio, trietanolamina ou sais de trietilamina de alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilfenóis polietoxilados, álcoois gordos condensados com óxido de etileno, ácidos gordos polioxietilados, ésteres de sorbitol polioxietilados, sulfonatos de lignina.

As composições podem também conter aditivos especiais para fins particulares tais como, por exemplo, promotores da adesão, tais como goma arábica, álcool polivinílico, polivinilpirrolidona.

Se assim se desejar, às composições de acordo com a presente invenção podem também adicionar-se outras substâncias compatíveis, tais como, por exemplo, fungicidas, fito-reguladores, antibióticos, herbicidas, insecticidas, fertilizantes.

A concentração de substância activa na referida composição anterior pode variar entre limites afastados, de acordo com o composto activo, a cultura, a praga, as condições ambientais e o tipo de formulação adoptada.

De uma maneira geral, a concentração de substância activa encontra-se compreendida na gama entre 0,1 % e 95 %, de preferência entre 0,5 % e 90 %.

Referem-se os exemplos seguintes a título ilustrativo e os mesmos não devem ser construídos como limitativos da presente invenção.

#### EXEMPLO 1

Síntese de N-(terc.-butiloxicarbonil)-L-valinil-DL-fenilglicina-4-clorofeniletilamida

(Composto N° 1)

Adiciona-se 1,3 g de carbonildiimidazol a uma solução de 1,5 g de terc.-butiloxicarbonil-L-valina em 10 cm<sup>3</sup> de tetra-hidrofurano, com agitação e sob corrente de azoto.

Decorridos 20 minutos à temperatura de 25°C, adiciona-se gota a gota, no decurso de 5 minutos, 2,0 g de DL-fenil-glicina-4-clorofeniletamida em 5 cm<sup>3</sup> de tetra-hidrofurano.

Após deixar com agitação durante a noite, adiciona-se a mistura reaccional gota a gota a 100 cm<sup>3</sup> de água e extrai-se com (2 x 50 cm<sup>3</sup>) de acetato de etilo. Lava-se a fase orgânica com água e seca-se então cuidadosamente sobre sulfato de sódio após o que se evapora sob vazio.

Purifica-se o produto bruto resultante mediante cristalização, utilizando éter etílico como solvente.

Obtém-se 1,3 g do composto desejado, com um rendimento de 40 % ( $[\alpha]_D^{20}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -14,20^\circ$ ).

EXEMPLOS 2 - 32

Procedendo de maneira análoga ao Exemplo 1, prepararam-se os compostos números 2 - 32, cujas estruturas se encontram referidas nos quadros 1 - 4, conjuntamente com os seus resultados da análise elementar.

EXEMPLO 33

Determinação da actividade fungicida preventiva contra o mildeo penujento das vinhas (Plasmopara viticola)

Tratam-se mediante pulverização folhas de plantas de vinha de variedade

Dolcetto, desenvolvidas em vasos num ambiente condicionado ( $20 \pm 1^\circ$ , humidade relativa 70 %), sobre ambas as faces das folhas com os compostos 1-32 em uma solução de água-acetona para acetona a 20 % em volume.

Após um repouso durante 24 horas num ambiente condicionado, pulverizam-se ambas as faces das folhas das plantas com uma suspensão aquosa de conídeos de Plasmopara viticola (200 000 conídios por  $\text{cm}^3$ ).

Mantêm-se as plantas num ambiente saturado de humidade, à temperatura de  $21^\circ\text{C}$ , durante o tempo de incubação do fungo.

No final deste intervalo de tempo (7 dias), avalia-se a actividade fungicida de acordo com uma escala de avaliação percentual entre 100 (planta saudável) e 0 (planta completamente infectada).

Todos os compostos sintetizados apresentam uma taxa de controlo mais elevada do que 90, para a sua concentração de utilização de 500 ppm.

#### EXEMPLO 34

##### Determinação da actividade fungicida preventiva contra o míldio pulverulento do pepino (Sphaerotheca fuliginea)

Tratam-se mediante pulverização folhas de pepino da variedade Marketer, desenvolvidas em vasos no interior de um ambiente condicionado ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , humidade relativa 70 %), em ambas as faces das suas folhas com os compostos 1 - 32 em uma solução de acetona-água para acetona a 20 % em volume.

Após uma estada de 24 horas em ambiente condicionado, pulverizam-se ambas as faces das folhas das plantas com uma suspensão aquosa de conídios de Sphaerotheca fuliginea (200 000 conídios por  $\text{cm}^3$ ).

258

Mantêm-se as plantas num ambiente saturado de humidade, à temperatura de 21°C, durante o tempo de incubação do fungo.

No final deste intervalo de tempo (8 dias), avalia-se a actividade fungicida de acordo com uma escala de avaliação percentual de 100 (planta saudável) até 0 (planta completamente infectada).

Todos os compostos sintetizados apresentaram uma taxa de controlo superior a 90, para a sua concentração de utilização de 1000 ppm.

Caf<sup>h</sup>

## Quadro 1

Compostos de fórmula geral (I), na qual : z e w = 1, n = 0, X = -N(R<sup>3</sup>)-.

COMPOSTO Nº	K	-[A]- <sub>x</sub>	-[B]- <sub>z</sub>	L	ANÁLISE ELEMENTAR		
					C %, teórico	H %, teórico	N %, teórico
1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> )-(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63,92 (63,99)	7,10 (7,02)	8,57 (8,61)
2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-D[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> )(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63,95 (63,99)	7,00 (7,02)	8,66 (8,61)
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	64,41 (64,43)	8,45 (8,50)	10,82 (10,73)
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CN)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	67,28 (67,22)	6,95 (6,94)	12,00 (12,06)
5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH <sub>3</sub> (4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63,30 (63,35)	6,83 (6,80)	8,91 (8,86)
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66,49 (66,50)	7,50 (7,51)	9,00 (8,95)
7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CN	63,39 (63,44)	7,70 (7,74)	13,48 (13,45)
8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-D[Val]-	-DL[Phg]-	(+)-NH-CH(CH <sub>3</sub> )-(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63,94 (63,99)	6,99 (7,02)	8,65 (8,61)
9	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-D[Val]-	-DL[Phg]-	(-)-NH-CH(CH <sub>3</sub> )(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64,02 (63,99)	7,00 (7,02)	8,64 (8,61)
10	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-N(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	63,62 (63,64)	8,25 (8,28)	11,18 (11,13)
11	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72,26 (72,21)	7,19 (7,23)	8,09 (8,15)
12	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	67,67 (67,65)	9,30 (9,39)	9,18 (9,10)
13	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH <sub>3</sub> (2,4Cl <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	59,11 (59,06)	6,17 (6,15)	8,23 (8,26)
14	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63,95 (63,99)	6,95 (7,02)	8,58 (8,61)
15	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -O (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	63,07 (62,99)	8,02 (7,93)	10,12 (10,02)
16	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> )(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58,60 (58,65)	6,38 (6,44)	7,88 (7,89)
17	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> )(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66,30 (66,20)	6,01 (5,95)	8,35 (8,27)

## QUADRO 2

Compostos de fórmula geral (I) em que : z e w = 1, n = 0, X = -O-

COMPOSTO Nº	K	[-A-] <sub>z</sub>	[-B-] <sub>w</sub>	L	ANÁLISE ELEMENTAR		
					C %, teórico	H %, teórico	N %, teórico
18	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-D[Phg]-	-O-CH <sub>3</sub>	62,60 (62,62)	7,69 (7,74)	7,72 (7,69)
19	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-L[Phg]-	-O-CH <sub>3</sub>	62,50 (62,62)	7,71 (7,74)	7,63 (7,69)
20	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64,34 (64,26)	8,31 (8,22)	7,04 (7,14)
21	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-D[Phg]-	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64,22 (64,26)	8,17 (8,22)	7,13 (7,14)
22	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-D[Val]-	-DL[Phg]-	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64,22 (64,26)	8,23 (8,22)	7,15 (7,14)
23	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg](4Cl)-	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59,16 (59,08)	7,39 (7,32)	6,50 (6,56)
24	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO-CO-	-L[Val]-	-D[Phg]-	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64,28 (64,26)	8,28 (8,22)	7,09 (7,14)

## QUADRO 3

Compostos de fórmula geral (I) em que : z e w = 1, n = 0, outros exemplos para K


COMPOSTO Nº	K	[-A-] <sub>z</sub>	[-B-] <sub>w</sub>	L	ANÁLISE ELEMENTAR		
					C %, teórico	H %, teórico	N %, teórico
25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-(CO) <sub>2</sub> -	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> )-(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	61,49 (61,53)	6,13 (6,20)	8,65 (8,61)
26	CH <sub>3</sub> OCO-CH <sub>2</sub> CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> )-(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	61,56 (61,53)	6,25 (6,20)	8,62 (8,61)
27	CicloC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-CH(CH <sub>3</sub> )-(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	65,87 (65,85)	6,66 (6,63)	9,17 (9,22)
28	CicloC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -CO-	-L[Val]-	-D[Phg]-	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	66,62 (66,64)	7,79 (7,83)	7,70 (7,77)
29	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CO-	-L[Val]-	-D[Phg]-	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70,81 (70,73)	7,68 (7,60)	6,54 (6,60)

## QUADRO 4

Compostos de fórmula geral (I)

COMPOSTO Nº	K	[-A-] <sub>z</sub>	[-B-] <sub>w</sub>	L	ANÁLISE ELEMENTAR		
					C %, teórico	H %, teórico	N %, teórico
30	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-O-CH(CH <sub>3</sub> )-(4Cl)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63,83 (63,86)	6,76 (6,80)	5,75 (5,73)
31	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-NH-O-CH <sub>2</sub> -(4iPro)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	65,51 (65,48)	7,67 (7,65)	8,12 (8,18)
32	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C-O-CO-	-L[Val]-	-DL[Phg]-	-OCN(CH <sub>3</sub> )-CO-(piperidilo)	63,79 (63,78)	8,10 (8,03)	8,59 (8,58)

Lisboa, 22 de Agosto de 2000


 O Agente Oficial da Propriedade Industrial

**JOSÉ DE SAMPAIO**  
A.O.P.L.  
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.  
1250 LISBOA

## REIVINDICAÇÕES

1. Compostos oligopeptídicos de fórmula geral (I) :



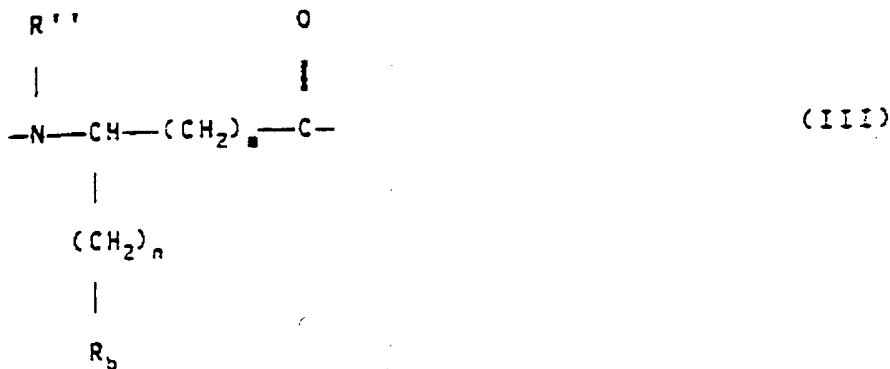
na qual :

- os símbolos z e w representam, cada um, o número 1;
- o símbolo A representa um radical aminoacídico de fórmula geral (II) :



na qual :

- o símbolo  $R_a$  representa um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada;
- o símbolo  $R'$  representa um átomo de hidrogénio;
- o símbolo B representa um radical aminoacídico de fórmula geral (III) :

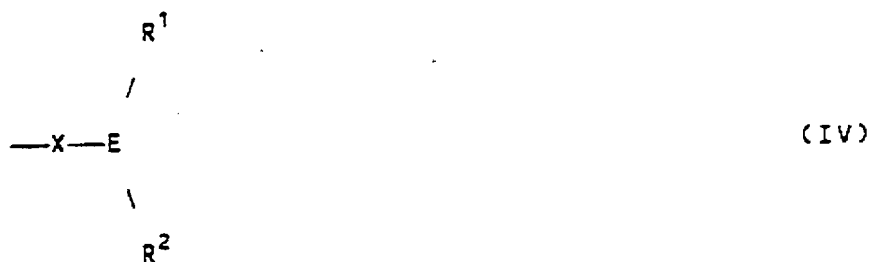


na qual :

- o símbolo  $R_b$  representa um radical fenilo, podendo o referido radical fenilo

ser eventualmente substituído;

- os símbolos m e n representam, cada um, o número 0;
- o símbolo R'' representa um átomo de hidrogénio;
- o símbolo L representa um radical de fórmula geral (IV) :



na qual :

- o símbolo E representa uma cadeia alquilénica ou haloalquilénica em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linear ou ramificada; uma cadeia omega-oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alquilica;
- o símbolo R<sup>1</sup> representa um átomo de hidrogénio; ou um radical cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>; um radical fenilo ou um radical heterocíclico aromático, sendo os referidos radicais fenilo e heterocíclico eventualmente substituídos;
- o símbolo R<sup>2</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical carboxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear ou ramificada; um radical carbamoilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; um radical ciano; ou um átomo de halogéneo escolhido de entre flúor, cloro e bromo;
- o símbolo X representa um radical -O-; um radical de fórmula geral -N(R<sup>3</sup>)- ou um radical de fórmula geral -N(R<sup>4</sup>)-; em que :
  - o símbolo R<sup>3</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical alquilo ou alcoxi em C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; ou, conjuntamente com o símbolo R<sub>1</sub>, representa uma

ligação directa ou uma cadeia alquilénica em C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

- o símbolo R<sup>4</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical alquilo em C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; ou, conjuntamente com o símbolo R<sub>1</sub>, representa uma ligação directa;
- o símbolo K representa um radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadeia linear ou ramificada; ou um grupo protector de fórmula geral (V) :



na qual :

- o símbolo Y representa um átomo de oxigénio; ou uma ligação directa;
- o símbolo M representa uma cadeia alquilénica ou haloalquilénica em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linear, ramificada ou cíclica; ou uma ligação directa;
- o símbolo R<sub>5</sub> representa um átomo de hidrogénio; um radical fenilo eventualmente substituído; um radical fenoxi eventualmente substituído; um radical tiazólico eventualmente substituído; um radical carbamoilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; um radical carbalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; ou um radical ciano;
- o símbolo R<sup>6</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical alcoxi ou haloalcoxi em C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; um radical acetato; um radical acetamídico; ou um átomo de halogéneo escolhido de entre flúor, cloro e bromo;

apropriados para utilização como agentes antifúngicos em agricultura,

com a condição de quando os símbolos Y e M representarem simultaneamente

ligações directas, o símbolo R<sup>5</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical fenilo substituído; um radical fenoxi eventualmente substituído; um radical tiazólico eventualmente substituído; um radical carbamoilo em C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; um radical carbalcoxi em C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; ou um radical ciano.

2. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o radical heterocíclico aromático é um radical heterocíclico aromático pentagonal ou hexagonal contendo 1 a 3 heteroátomos, os quais podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, escolhidos de entre azoto, oxigénio e enxofre.

3. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o radical fenilo e o radical heterocíclico aromático são substituídos por um ou mais átomos de halogéneo, os quais podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, e são escolhidos de entre flúor, cloro, bromo e iodo, ou por um ou mais grupos, que podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, e são escolhidos de entre radicais alquilo ou haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> de cadeia linear ou ramificada, radicais alcoxi ou haloalcoxi em C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> de cadeia linear ou ramificada; radicais cicloalquilo ou cicloalcoxi em C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, radicais carbalcoxi em C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>; radicais ciano; radicais metilenodioxi de fórmula geral (VI):



na qual :

os símbolos  $R^7$  e  $R^8$ , iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou de flúor; ou um radical alquilo ou haloalquilo em  $C_1-C_3$ .

4. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o radical fenoxi ou o radical tiazólico são substituídos por um ou mais átomos de halogéneo, os quais podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, e são escolhidos de entre átomos de flúor, cloro, bromo e iodo, ou por um radical metilo ou trifluorometilo.

5. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o símbolo  $R_a$  representa um grupo isopropilo.

6. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que os radicais aminoácidos A, quando o símbolo  $R_a$  representa um radical alquilo são : L-Valina (-L[Val]-), DL-Valina (-DL[Val]-), D-Valina (-D[Val]-).

7. Compostos de acordo com a reivindicação 2, em que os radicais heterocíclicos aromáticos pentagonais ou hexagonais contendo 1 a 3 heteroátomos, que podem ser iguais ou diferentes uns dos outros, e são escolhidos de entre azoto, oxigénio e enxofre, são : piridina, pirimidina, pirrol, imidazol, triazol, tiazol, oxazol, isooxazol.

8. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que os radicais aminoácidos B, quando o símbolo  $R_b$  representa um radical fenilo eventualmente substituído e o símbolo n representa o número 0, são : D-fenilglicina (-D[Phg]-); DL-fenilglicina (-DL[Phg]-), DL-pCl-fenilglicina (-DL[Phg](4-Cl)-).

9. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o símbolo L, quando o símbolo X representa um átomo de oxigénio, representa : metoxi, etoxi, isopropoxi, terc.-butoxi, benziloxi.

10. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o símbolo L, quando o símbolo X representa um radical de fórmula geral  $-N(R^3)-$ , representa : metilamino, isopropilamino, butilamino, octilamino, N,N-dimetilamino, piperidilo, morfol-4-ilo, benzilamino, 4-clorobenzilamino, 2,4-diclorobenzilamino,  $\alpha$ -metil-4-clorobenzilamino,  $\alpha$ -metil-4-bromobenzilamino,  $\alpha$ -metil-4-metoxi-benzilamino,  $\alpha$ -metil-4-trifluorometilbenzilamino, tiazol-2-ilamino, imidaz-2-ilamino,  $\alpha$ -cianobenzilamino,  $\alpha$ -cianoisopropilamino,  $\alpha$ -carbometoxi-etilamino,  $\alpha$ -carboisopropoxi-etilamino,  $\alpha$ -carbometoxiisobutilamino, 2-carboisopropoxipirrolid-1-ilo,  $\alpha$ -(N-metilcarbamoil)-etilamino,  $\alpha$ -carbamoil-etilamino, 2-(N,N-dimetilcarbamoil-pirrolid-1-ilo), 2-(N,N-dimetilcarbamoilpiperid-1-ilo).

11. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o símbolo L, quando o símbolo X representa um radical de fórmula geral  $-N(R^4)-O-$ , representa : metoxiamino, benziloxiamino, N-metil-N-benziloxiamino.

12. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o símbolo K, quando o símbolo Y representa um átomo de oxigénio, representa : carbometoxi, carboisopropoxi, carboisobutoxi, carbo-terc.-butoxi, carbobenziloxi, carbofenoxi.

13. Compostos de acordo com a reivindicação 1, em que o símbolo K, quando o símbolo Y representa uma ligação directa, representa : acetilo, isobutanoílo, benzoílo, ciclopropanoílo, 2-metoxi-propanoílo, 2-acetamido-propanoílo, 2-carbometoxiacetilo.

14. Processo para a preparação de compostos de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13, que compreende a reacção de condensação do derivado aminoacídico de fórmula geral (VII) com o derivado aminoacídico de fórmula geral

(VIII) :



(VII)                      (VIII)                      (I)

em que os símbolos K, A, z, B e w têm os significados definidos antes na presença de um agente de condensação e de um solvente polar, a uma temperatura compreendida entre -10°C e a temperatura ambiente.

15. Composições fungicidas que contêm um ou mais compostos de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13, sozinhos ou na presença de um veículo sólido, diluentes líquidos, agentes tensoactivos ou ainda outros princípios activos.

16. Processo para combater as pragas fúngicas que consiste em aplicar às plantas, às folhas, aos troncos, aos ramos e às raízes ou às próprias sementes antes da sementeira, ou ao solo onde crescem as plantas, composições fungicidas de acordo com a reivindicação 15.

17. Utilização dos compostos oligopeptídicos de fórmula geral (I) :



na qual :

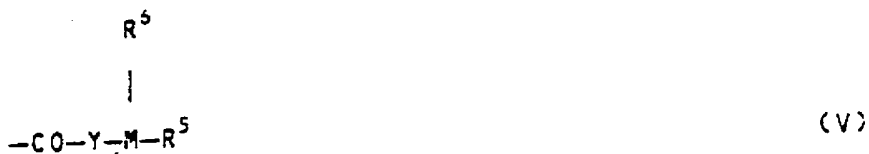
- os símbolos z e w representam, cada um, o número 1;
- o símbolo A representa um radical aminoacídico de fórmula geral (II) :





linear ou ramificada; uma cadeia omega-oxa-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alquílica;

- o símbolo R<sup>1</sup> representa um átomo de hidrogénio; ou um radical cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>; um radical fenilo ou um radical heterocíclico aromático, sendo os referidos radicais fenilo e heterocíclico também eventualmente substituídos;
- o símbolo R<sup>2</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical carboxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear ou ramificada; um radical carbamoilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; um radical ciano; ou um átomo de halogéneo escolhido de entre flúor, cloro e bromo;
- o símbolo X representa um radical -O-; um radical de fórmula geral -N(R<sup>3</sup>)- ou um radical de fórmula geral -N(R<sup>4</sup>)-; em que :
  - o símbolo R<sup>3</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical alquilo ou alcoxi em C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; ou, conjuntamente com o símbolo R<sub>1</sub>, representa uma ligação directa ou uma cadeia alquilénica em C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
  - o símbolo R<sup>4</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; ou, conjuntamente com o símbolo R<sub>1</sub>, representa uma ligação directa;
- o símbolo K representa um radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadeia linear ou ramificada; ou um grupo protector de fórmula geral (V) :



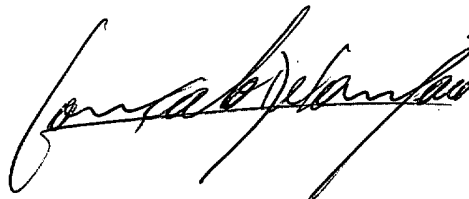
na qual :

- o símbolo Y representa um átomo de oxigénio; ou uma ligação directa;

- o símbolo M representa uma cadeia alquilénica ou haloalquilénica em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linear, ramificada ou cíclica; ou uma ligação directa;
- o símbolo R<sub>5</sub> representa um átomo de hidrogénio; um radical fenilo eventualmente substituído; um radical fenoxi eventualmente substituído; um radical tiazólico eventualmente substituído; um radical carbamoilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; um radical carbalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica; ou um radical ciano;
- o símbolo R<sup>6</sup> representa um átomo de hidrogénio; um radical alcoxi ou haloalcoxi em C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; um radical acetato; um radical acetamídico; ou um átomo de halogéneo escolhido de entre flúor, cloro e bromo, como agentes antifúngicos.

Lisboa, 26 de Maio de 2000.

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial



**JOSÉ DE SAMPAIO**  
A.O.P.I.  
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.  
1250 LISBOA

## RESUMO

### “OLIGOPEPTIDOS COM ACTIVIDADE FUNGICIDA”

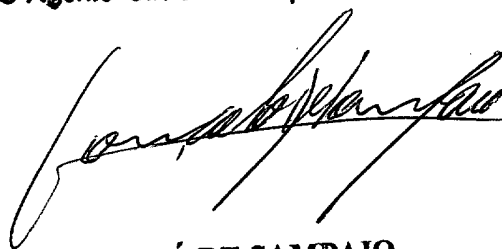
Compostos oligopeptídicos de fórmula geral (I) :



Os compostos de fórmula geral (I) são antifúngicos para fins agrícolas.

Lisboa, 26 de Maio de 2000

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial



**JOSÉ DE SAMPAIO**  
A.O.P.I.  
Rua do Salitre, 193, 1.º-Dr.  
1250 LISBOA