

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97 968

REQUERENTE: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica,
com sede em Imperial Chemical House, Mill-
bank, London SW1P 3JF, Inglaterra.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE
ÉTER OXIMA E DE COMPOSIÇÕES HERBICIDAS QUE O
CONTÊM"

INVENTORES: Harjinder Singh Bansal e Ian Trevor Kay.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Grã-Bretanha em 14 de Junho de 1990, sob o nº 9013352.1.



Descrição referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London SM1P 3JF, Inglaterra, (inventores: Harjinder Singh Bansal e Ian Trevor Kay, residentes na Inglaterra), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE ÉTER OXIMA E DE COMPOSIÇÕES HERBICIDAS QUE O CONTÊM".

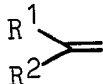
Descrição

A presente invenção refere-se a derivados de éter oxima que são úteis como herbicidas, aos processos para a sua preparação e às composições herbicidas que os contém.

De acordo com a presente invenção proporciona-se um composto de fórmula geral (I) em que:

O radical R^1 representa um grupo alquilo, arilo opcionalmente substituído ou um heterociclilo opcionalmente substituído;

O radical R^2 representa o átomo de hidrogénio ou um grupo opcionalmente substituído alquilo inferior, alcoxi inferior, cicloalquilo, halo-alquilo, tio-alquilo inferior, halo ou ciano; ou o grupo R^1



representa um grupo de sub-fórmula (i) em que:

q representa 0 ou um inteiro compreendido entre 1 e 4 e os radicais R^6 são seleccionados independentemente entre grupos hidroxil, alquilo, alcoxi, alquil-carbonilo, halogénio, nitrilo, nitro, halo-alquilo e halo-oxi; X representa o átomo de oxigénio.



nio ou de enxofre, p representa 0 ou 1, n representa 0 ou 1 e m representa 1, 2 ou 3 desde que no caso de n representar 0, p+m seja 2 ou 3 e no caso de n representar 1, p+m seja 1 ou 2; Os radicais R^3 e R^4 são seleccionados independentemente entre átomos de hidrogénio ou um grupo halo, alquilo ou alcoxi ou os radicais R^3 e R^4 em conjunto com o átomo de carbono ao qual estão ligados formam um anel carbocíclico; e o radical R^5 representa CN; CO_2R^7 em que o radical R^7 representa um átomo de hidrogénio, um catião ou um grupo de esterificação; um grupo $-CYNR^8R^9$ em que Y representa um átomo de oxigénio ou de enxofre e os radicais R^8 e R^9 são seleccionados independentemente entre átomos de hidrogénio ou grupos hidroxí, alquilo ou alcoxi ou em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão ligados formam um anel heterocíclico; ou o radical R^8 em conjunto com o radical R^3 e o grupo $-C(O)N-$ ao qual se encontra ligado formam um anel heterocíclico, ou o radical R^5 representa um grupo de sub-fórmula (ii) em que os radicais R^{10} , R^{11} , R^{12} e R^{13} são seleccionados independentemente entre átomos de hidrogénio ou grupos alquilo; ou representa um grupo de fórmula $S(O)_r R^{14}$ em que r representa 0, 1 ou 2 e R^{14} representa um grupo hidroxí, alquilo ou arilo inferior.

Em particular a presente invenção proporciona compostos de fórmula geral (I) em que o radical R^1 representa um grupo alquilo, arilo opcionalmente substituído ou heterocíclico; O radical R^2 representa o átomo de hidrogénio ou um grupo opcionalmente substituído alquilo inferior, alcoxi inferior, ciclo-alquilo, halo-alquilo, tio-alquilo inferior, halo ou ciano; ou o grupo R^1
 R^2 

representa de sub-fórmula (i) em que:

q representa 0 ou um inteiro compreendido entre 1 e 4 e os radicais R^6 são seleccionados independentemente entre grupos hidroxí, alquilo, alcoxi, alquil-carbonilo, halogéneo, nitrilo, nitro, halo-alquilo e halo-alcoxi; X representa o átomo de oxigénio ou de enxofre, p representa 0 ou 1, n representa 0 ou 1 e m representa 1, 2 ou 3 desde que no caso de n representar 0, p+m seja 2 ou 3 e no caso de n representar 1, p+m seja 1 ou 2;



Os radicais R^3 e R^4 são seleccionados independentemente entre hidrogénio, halo alquilo ou alcoxi ou os radicais R^3 e R^4 considerados em conjunto com o átomo de carbono ao qual estão ligados formam um anel carbocíclico;

O radical R^5 representa CN ; CO_2R^7 em que o radical R^7 representa um átomo de hidrogénio, um catião ou um grupo de esterificação; ou um grupo $CONR^8R^9$ em que os radicais R^8 e R^9 são seleccionados independentemente entre hidrogénio, alquilo ou alcoxi ou um conjunto com o átomo de azoto ao qual estão ligados formam um anel heterocíclico; ou o radical R^8 em conjunto com o radical R^3 e o grupo $\begin{array}{c} \text{CN} \\ || \\ O \end{array}$ ao qual se encontra ligado formam um

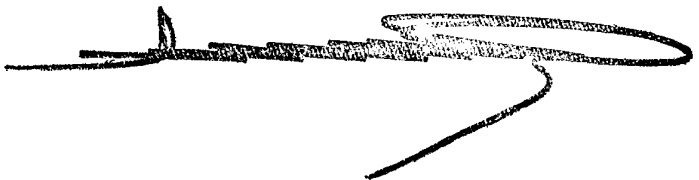
anel heterocíclico, ou o radical R^5 representa um grupo de sub-fórmula (ii) em que:

Os radicais R^{10} , R^{11} , R^{12} e R^{13} são seleccionados independentemente entre hidrogénio ou alquilo; ou representa um grupo de fórmula $S(O)_rR^{14}$ em que r representa 0, 1 ou 2 e o radical R^{14} representa um grupo hidroxil, alquilo ou arilo inferior.

Tal como agora utilizados os termos "alquilo e "alcoxi" referem-se respectivamente aos grupos alquilo ou alcoxi de cadeia linear ou ramificada que possuem adequadamente entre 1 e 10 e de preferência entre 1 e 6 átomos de carbono. A qualificação "inferior" significa que o número de átomos de carbono apresenta se encontra compreendido entre 1 e 4.

De modo idêntico o termo "halo-alquilo" refere-se a um grupo alquilo tal como anteriormente definido substituído por um ou vários átomos de halogéneo. Os átomos de halogéneo adequados para os grupos halo-alquilo e para os grupos halo englobam os átomos de flúor, cloro, bromo e iodo. O termo "arilo" agora utilizada engloba os grupos fenilo e naftilo. O termo "heterocíclico" engloba os sistemas ou anel que possuem 5 ou 6 átomos no anel podendo três deles ser seleccionados entre os átomos de oxigénio, azoto e enxofre.

Adequadamente o radical R^1 representa um grupo arilo opcionalmente substituído, em particular um grupo fenilo ou heterocíclico.



Como exemplos de substituintes de grupos R^1 arilo ou heterociclicos refere-se um ou vários grupos seleccionados entre hidroxí, alquilo, alcoxi, alquil-carbonilo, halogéneo, nitrilo, amino, nitro, halo-alquilo, halo-alcoxi, ou um grupo de fórmula $S(O)_t R^{15}$ em que t representa 0, 1 ou 2 e R^{15} representa um grupo alquilo.

Como substituintes adequados de grupos arilo representados por R^1 refere-se um ou vários grupos seleccionados entre hidroxí, alquilo, alquil-carbonilo, halogéneo, nitrilo, nitro, halo-alquilo e halo-alcoxi.

Os substituintes preferenciais dos grupos amino representados por R^1 são os grupos alquilo(C_1-C_6), alcoxi(C_1-C_6), (alquil inferior)-carbonilo, halo-alcoxi(C_1-C_6) ou halo em que os grupos halo são seleccionados entre átomos de flúor, cloro, bromo, e iodo.

Como exemplos particulares de substituintes refere-se os grupos metilo, metoxi, etoxi e os átomos de bromo, flúor ou cloro.

Como exemplos adicionais refere-se os grupos amino ou SO_2CH_3 .

Preferencialmente os substituintes encontram-se na posição orto ou meta no anel de fenilo, e mais preferencialmente encontram-se na posição orto.

Como exemplos de grupos heterociclicos representados por R^1 refere-se os grupos piridilo, tio-fenilo, pirrol, furilo e tiazolilo.

Os grupos heterociclicos adequados representados por R^1 englobam os grupos piridilo, tiofenilo, pirrol e furilo e tiazolilo.

Os substituintes adequados dos grupos heterociclicos representados por R^1 englobam os grupos alquilo, em particular o grupo metilo. Os substituintes podem estar ligados a um átomo de carbono ou a um heteroátomo quando possível. Em particular, o grupo substituído pode estar ligado a um átomo de azoto no anel.



Os substituintes opcionais adequados de grupos alquilo representados por R^2 englobam os que foram anteriormente inumerados relativamente aos grupos arilo ou heterociclicos representados por R^1 .

Como exemplos de grupos R^2 refere-se pelos átomos de hidrogénio ou os grupos alquilo inferior, alcoxi inferior, halo-alquilo inferior, ciclo-alquilo(C_3-C_6), tio-alquilo inferior halo ou ciano.

Em particular R^2 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo metilo, etilo, trifluoro-metilo, isopropilo, metoxi, ciclopropilo ou tio-metilo.

Adequadamente o radical R^2 representa o átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo inferior, alcoxi inferior, ciclo-alquilo(C_3-C_6), tio-alquilo inferior, halo ou ciano.

Em particular o radical R^2 representa o átomo de hidrogénio ou um grupo metilo, etilo, isopropilo, metoxi, ciclopropilo, tio-metilo ou ciano.

No caso de os radicais R^1 e R^2 em conjunto formarem um grupo ciclico de sub-fórmula (i) os grupos adequados são aqueles em que n representa 0. Os grupos particulares são aqueles em que n representa 0, p representa 0 e m representa o inteiro 2 ou 3 ou n representa 0, p representa 1 e m representa 2.

De preferência X representa o átomo de oxigénio.

Os grupos adequados representados por R^6 englobam os substituintes enumerados antes para o radical R^1 . De preferência o radical R^6 representa um átomo de halogéneo tal como o átomo de flúor. De preferência p representa 0 ou 1 e mais preferencialmente representa 0.

Os grupos adequados representados por R^3 e R^4 englobam átomos de hidrogénio ou grupos alquilo inferior, alcoxi inferior ou halo.

Como exemplo de grupos R^3 e R^4 refere-se os átomos de halogéneo ou os grupos metilo, metoxi, etilo, etoxi ou isopro-



pilo ou o átomo de flúor.

Como exemplos particulares dos grupos R^3 e R^4 refere-se os átomos de halogéneo ou os grupos metilo, etilo, metoxi ou etoxi ou o átomo de flúor.

De preferência os radicais R^3 e R^4 são diferentes do átomo de hidrogénio.

No caso dos radicais R^3 e R^4 em conjunto formarem um anel carbocíclico, esse anel contém adequadamente entre 3 e 7 átomos de carbono.

Adequadamente os grupos R^5 são de fórmula $-CYNR^8R^9$ em que Y representa o átomo de oxigénio ou de enxofre e os radicais R^8 e R^9 são seleccionados independentemente entre átomos de hidrogénio ou grupos alquilo inferior tal como grupos metilo ou etilo ou hidroxil.

Adequadamente os grupos R^5 são de fórmula $-CYNR^8R^9$ em que os radicais R^8 e R^9 são seleccionados independentemente entre grupos alquilo inferior tais como os grupos metilo ou etilo.

No caso de os radicais R^8 e R^9 em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão ligados representarem um anel heterocíclico, os anéis adequados englobam os anéis da piurrolidina, morfolina ou azetidina.

No caso de o radical R^8 em conjunto com o radical R^3 e com o grupo de fórmula $C(O)N$ ao qual estão ligados formarem um anel heterocíclico, esse anel contém adequadamente entre 5 a 7 átomos, de preferência 5 átomos de carbono.

No caso de o radical R^5 representar um grupo de fórmula CO_2R^7 , os grupos de esterificação adequados representados por R^7 englobam os grupos alquilo, alquenilo, alquinilo ou fenilo podendo qualquer deles ser facultativamente substituído.

Os substituintes opcionais adequados de R^7 englobam um ou vários grupos seleccionados entre halo tais como os átomos de flúor, cloro, bromo ou iodo; hidroxil; alcoxi(C_1-C_6); ciclo-alquilo; grupos heterocíclicos facultativamente substituídos por oxo; nitrilo; fenilo facultativamente substituído



por nitro ou por grupos halo tais como cloro, alcoxi ou carboxi os seus sais ou seus ésteres alquilicos (C_1-C_6); os grupos alquil-sililo tais como os grupos trimetil-sililo.

No caso de o radical R^7 representar um catião ou seleccionar adequadamente entre catiões aceitáveis em agricultura tais como os iões de sódio, potássio, cálcio, amónio ou os iões de amónio substituídos.

Os iões de amónio substituídos adequados são representados pela fórmula $NR^aR^bR^cR^d$ em que R^a , R^b , R^c e R^d são radicais seleccionados independentemente entre átomos de hidrogénio ou grupos alquilo opcionalmente substituídos.

De preferência o simbolo Y representa o átomo de oxigénio.

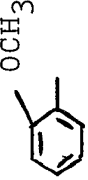
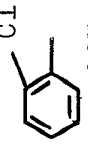
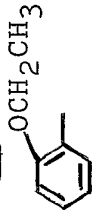
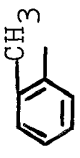
De preferência o radical R^5 representa um grupo de fórmula $CYNR^8R^9$.

Adequadamente os radicais R^{10} , R^{11} , R^{12} e R^{13} na sub-fórmula (i) representa o átomo de hidrogénio.

No caso de o radical R^5 representar um grupo de fórmula $S(O)_rR^{14}$, o radical R^{14} representa adequadamente um grupo alquilo inferior, em particular um grupo metilo ou etilo.

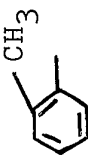
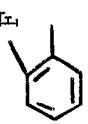
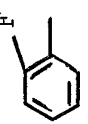
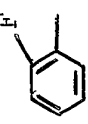
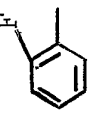
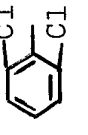
Os exemplos particulares de compostos de fórmula geral (I) encontram-se indicados nos quadros 1 a 3 seguintes.

QUADRO I

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	CON(CH ₃) ₂
2	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
3	C ₆ H ₅	CN	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
4	C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₂ CH ₃) ₂
5		CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
6		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
7		CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
8	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
9	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
10		CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂

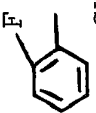
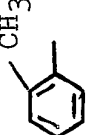
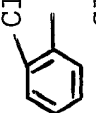
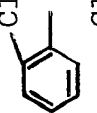
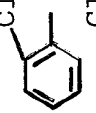
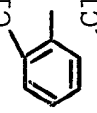
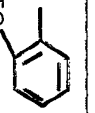


QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
11		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
12		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
13		CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
14		CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	CON(CH ₃) ₂
15		CH ₃	H	H	CON(CH ₃) ₂
16		H	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂

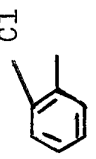
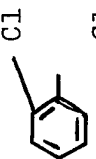
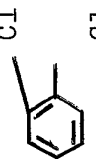
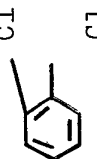
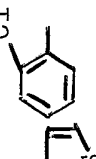
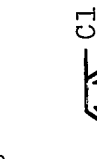
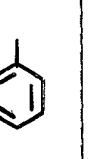


QUADRO I (continuação)

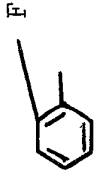
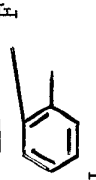
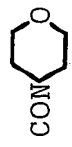
COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
17		H	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
18		H	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
19	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
20		CH ₃	H	H	CON(CH ₃) ₂
21		H	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
22		CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
23		CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	CON(CH ₃) ₂
24		CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂

1 . . .

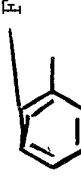
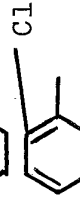
QUADRO I (continuação)

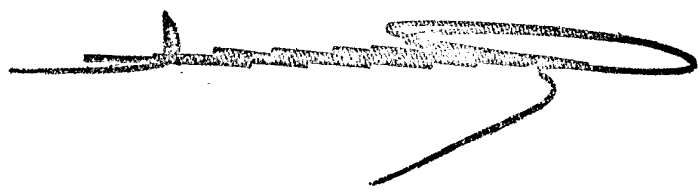
COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
25		CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₂ CH ₃) ₂
26	 C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
27		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CONH ₂
28		CH ₃	CH ₃	CH ₃	
29		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃
30		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ C(CH ₃) ₂
31		CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
32		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃

QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
33	C ₆ H ₅		H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
34	C ₆ H ₅		CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
35		CH ₃	H	OCH ₃	CON(CH ₃) ₂
36		CH ₃	H	OCH ₃	CONH ₂
37		CH ₃	H	OCH ₃	
38	C ₆ H ₅	SCH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
39	C ₆ H ₅	SCH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
40	C ₆ H ₅	CH ₃	H	F	CON(CH ₃) ₂
41		CH ₃	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂

QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
42		CH ₃	H	OCH ₃	CON(CH ₃) ₂
43		CH ₃	H	OCH ₃	CO ₂ CH ₃
44		CH ₃	H	OCH ₃	CO ₂ CH ₃
45	C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃
46	C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	SCH ₂ CH ₃
47	C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂ CH ₃
48	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	SOCH ₃
49	C ₆ H ₅		H	H	SCH ₃
50	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	SCH ₃



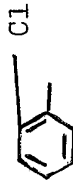
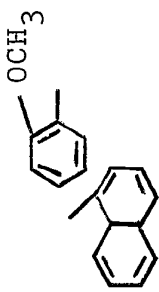
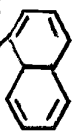
QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
51	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃
52	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	H	H	SCH ₃
53	Cl- 	CH ₂ CH ₃	H	H	SCH ₃
54	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H	H	SCH ₃
55	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	SCH ₃
56	Cl- 	CH ₃	H	H	SCH ₃
57	CH ₃ O- 	CH ₂ CH ₃	H	H	SCH ₃
58	NO ₂	CH ₃	H	H	SCH ₃
59	C ₆ H ₅	H	H	H	SCH ₃

[Handwritten signature]

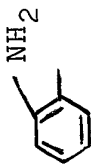
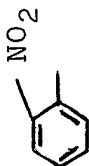
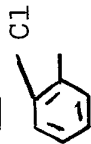
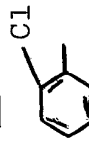
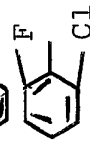
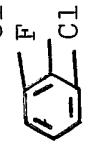
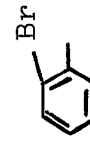
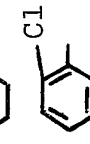
1

QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
60	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	S(O) ₂ CH ₃
61		CH ₃	H	H	S(O) ₂ CH ₃
62	C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	SCH ₃
63	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	SCH ₃
64	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	SCH ₂ CH ₃
65		CH ₃	H	H	SCH ₃
66	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	SC ₆ H ₅
67		CH ₃	H	H	SCH ₃
68		CH ₃	H	H	SCH ₃

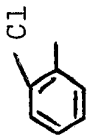
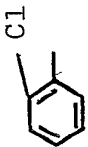
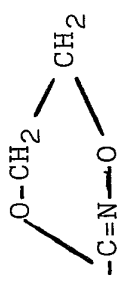
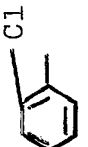
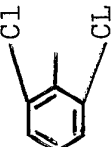
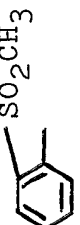
1 . . .

QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
69		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
70		CF ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
71		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
72		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CONHCH(CH ₃) ₂
73		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CONHC(CH ₃) ₃
74		H	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
75		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
76		H	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
77		CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	CON(CH ₃) ₂

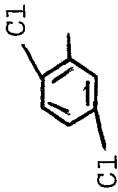
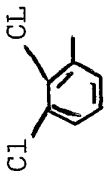
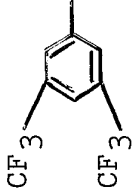
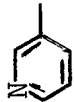
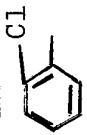
1 . . .

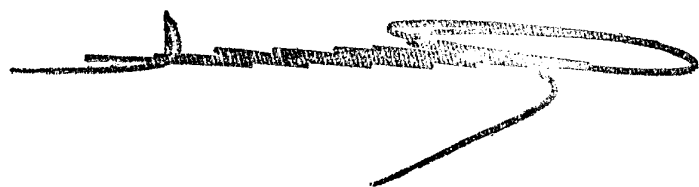
QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
78		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃)(C ₂ H ₅)
79		CH ₃	CH ₃	CH ₃	
80		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CONHOH
81		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
82		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
83		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂

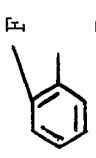
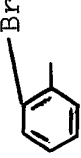
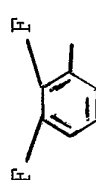
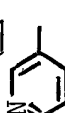
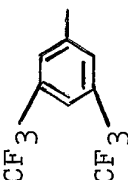
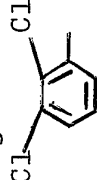
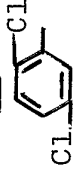
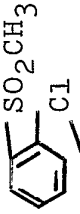
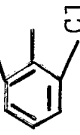
1 . . .

QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
84		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
85		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
86		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
87		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
88		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
89		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CSN(CH ₃) ₂

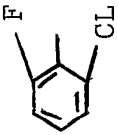
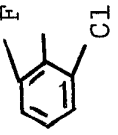
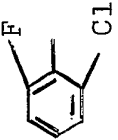
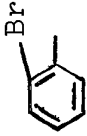
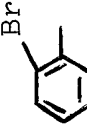
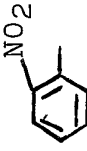


QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
90		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CSN(CH ₃) ₂
91		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CSN(CH ₃) ₂
92		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
93		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
94		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
95		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
96		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
97		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
98		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃

.....

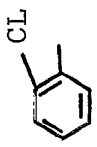
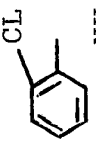
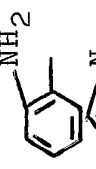
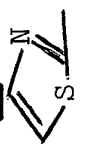
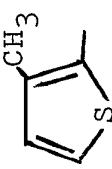
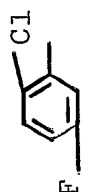
QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
99		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
100		H	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H
101		H	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
102		H	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H
103		H	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
104		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃



1 . . .

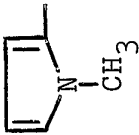
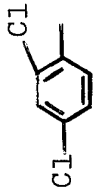
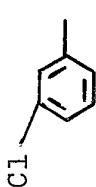
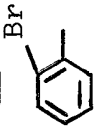
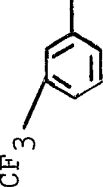
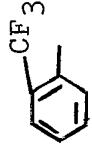
QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
105	C ₆ H ₅	CF ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
106		CH ₃	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃
107		CH ₃	H	OCH ₃	CO ₂ CH ₃
108		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
109		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
110		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
111		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂



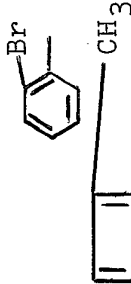
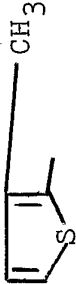
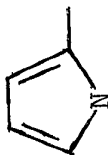
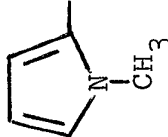
1 . . .

QUADRO I (continuação)

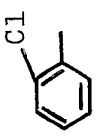
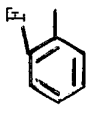
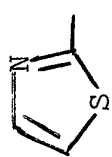
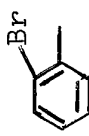
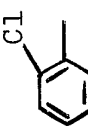
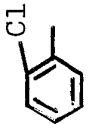
COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
112		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
113		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
114		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
115		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
116		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
117		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂



QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
118		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂
119		CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	CON(CH ₃) ₂
120		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
121		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
122		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
123		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
124		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃

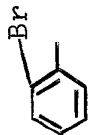
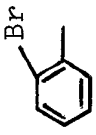
QUADRO I (continuação)

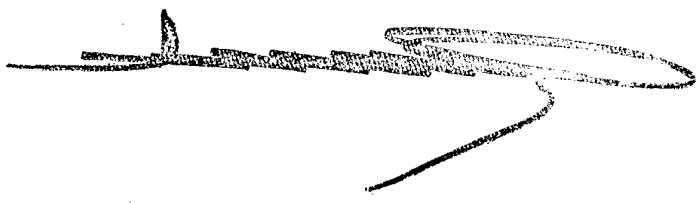
COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
125		H	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
126		CH ₃	H	OCH ₃	CO ₂ CH ₃
127		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃
128		CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃
129		CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
130		CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CON(CH ₃) ₂



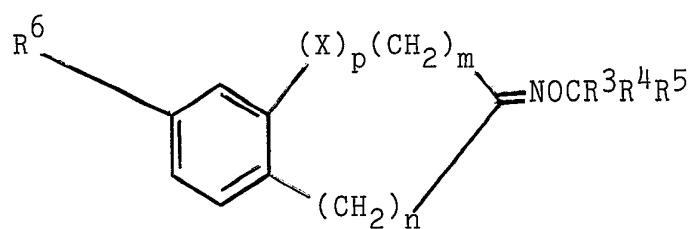
1 . . .

QUADRO I (continuação)

COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
131		CH ₃	H	OCH ₃	CON(CH ₃) ₂
132		CH ₃	H	OCH ₃	CSN(CH ₃) ₂
133	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂

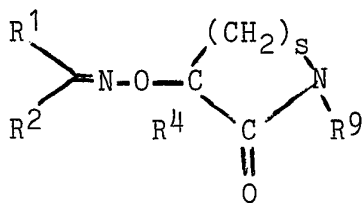


QUADRO II



COMPOSTO Nº	m	p	n	X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
140	3	0	0	-	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	H
141	2	0	0	-	CH ₃	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	H
142	2	0	0	-	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	H
143	2	1	0	0	H	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	H
144	2	0	0	-	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	F

QUADRO III



COMPOSTO Nº	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁹	s
145	Cl	CH ₃	H	CH ₃	2

Os compostos de fórmula geral (I) podem ser preparados fazendo reagir um composto de fórmula geral (II) em que os radicais R¹ e R² possuem as significações definidas para a fórmula geral (I), com um composto de fórmula geral (III) em que os radicais R³, R⁴ e R⁵ possuem as significações definidas para a fórmula geral (I) e o símbolo Z representa um grupo removível, na presença de uma base.

As bases adequadas englobam as bases fortes tais como os hidretos de metais alcalinos, em particular os hidretos de sódio. As outras bases adequadas são bases mais fracas tais como os carbonatos de metais alcalinos, por exemplo, o carbonato de potássio.

A reacção efectua-se adequadamente num solvente orgânico tal como a dimetil-formamida (DMF) e dimetil-solfóximo, a temperaturas elevadas, por exemplo, compreendidas entre 20 e 120°C, adequadamente utilizadas neste processo.

Os grupos removíveis adequados representados pelo símbolo Z englobam os átomos de halogéneo, em particular os átomos de cloro e bromo nos grupos mesilato e tosilato.

Os compostos de fórmula geral (II) podem ser prepara-



dos fazendo reagir o composto de fórmula geral (IV) em que os radicais R^1 e R^2 possuem as significações definidas para a fórmula geral (I) com uma hidroxil-amina ou com um seu sal em presença de uma base tal como o carbonato de potássio. A reacção efectua-se adequadamente num solvente orgânico tal como um álcool inferior, em particular o metanol, a temperaturas compreendidas entre 20 e 60°C.

Os compostos de fórmulas gerais (II) e (IV) são compostos conhecidos que podem ser preparados a partir de compostos conhecidos recorrendo a métodos convencionais.

Os compostos de fórmula geral (I) em que o radical R^5 representa um grupo de fórmula CO_2R^7 podem ser convertidos em compostos de fórmula geral (I) em que o radical R^5 representa um grupo de fórmula $CONR^8R^9$ fazendo a remoção do radical R^7 , (b) fazendo a conversão do ácido resultante para proporcionar o cloreto de ácido (c) fazendo reagir o cloreto de ácido com uma amina apropriada. Qualquer dos passos (a) a (c) implica manipulações químicas normalizadas e condições adequadas e reacções bem conhecidas na especialidade. Os processos deste tipo encontram-se englobados nos exemplos adiante descritos. Em alternativa é possível converter os compostos de fórmula geral (I) em que o radical R^5 representa um grupo de fórmula CO_2R^7 de modo a proporcionar um grupo em que o radical R^7 é diferente de um grupo de esterificação fazendo reagir o ácido obtido no passo (a) anterior com um reagente de esterificação adequado tal como um álcool em presença de um ácido. Refere-se novamente que as condições adequadas se encontram exemplificadas adiante.

No caso de o radical R^5 representar um grupo de fórmula $CSNR^8R^9$ é possível prepará-lo por tiolação do correspondente composto em que o radical R^5 representa um grupo de fórmula $CONR^8R^9$, conforme adiante exemplificado.

É possível preparar um composto de fórmula geral (I) em que o radical R^8 representa um grupo de fórmula $S(O)_rR^{14}$ e r representa um inteiro 1 ou 2 por oxidação dos correspondentes compostos em que r representa 0. A oxidação efectua-se adequadamente recorrendo a um agente de oxidação convencional tal co-



mo o permanganato de potássio num meio constituído por ácido acético glacial sob condições normalizadas.

Os compostos de fórmula geral (I) em que o radical R^5 representa um grupo de fórmula CO_2R^7 podem ser convertidos directamente em compostos de fórmula geral (I) em que o radical R^5 representa um grupo de fórmula $CONR^8R^9$ por reacção com um composto de fórmula geral (V) em que os radicais R^8 e R^9 possuem as significações definidas para a fórmula geral (I) e os radicais R^{16} e R^{17} representam independentemente grupos alquilo, por exemplo, o grupo metilo. A reacção efectua-se adequadamente num solvente orgânico inerte tal como o dicloro-metano a uma temperatura compreendida entre 25 e 50°C. Adequadamente a reacção efectua-se em atmosfera inerte, por exemplo, em atmosfera de azoto.

Os compostos de fórmula geral (I) podem ser preparados in situ fazendo reagir um composto de fórmula (VI) em que os radicais R^{16} , R^{17} e R^{18} representam independentemente grupos alquilo, com uma amina de fórmula geral (VII) em que os radicais R^8 e R^9 possuem as significações definidas para a fórmula geral (I), a baixas temperaturas, por exemplo, compreendidas entre 0 e 10°C.

Um composto adequado de fórmula (VI) é o composto trimetil-alumínio.

Este tipo de reacção encontra-se ilustrado em "Tet. Letts. 4171, 1977, S Weinreb, Colorado State University". Em alguns casos um composto de fórmula geral (I) em que o radical R^5 representa um grupo de fórmula CO_2R^7 pode ser convertido em compostos em que o radical R^5 representa um grupo de fórmula $CONR^8R^9$ por reacção directamente com um composto de fórmula VII. Esta reacção é particularmente útil nos casos em que os radicais R^8 e R^9 em conjunto com os átomos de azoto aos quais estão ligados formam um anel heterocíclico. A reacção efectua-se adequadamente num solvente orgânico inerte tal como o metanol a uma temperatura compreendida entre 20 e 60°C e convenientemente à temperatura ambiente.

Os compostos da presente invenção são susceptíveis de



controlar o desenvolvimento de uma ampla diversidade de plantas e em particular alguns deles possuem uma útil selectividade em culturas tais como as de soja, milho, arroz e trigo de inverno. Podem ser aplicadas ao solo antes das emergências das plantas (aplicação pré-emergência) ou podem ser aplicados às partes das plantas que se encontram acima do solo em plantas que se encontram em desenvolvimento (aplicação pós-emergência). Em geral os compostos são mais activos em aplicação pré-emergência. Em consequência, de acordo com outro dos seus aspectos a presente invenção proporciona um processo para inibir o desenvolvimento de plantas indesejadas aplicando a essas plantas ou ao local onde se desenvolvem um composto de fórmula geral (I) tal como anteriormente definido. A taxa de aplicação necessária para inibir o crescimento de plantas indesejadas dependerá, por exemplo, do composto particular de fórmula geral (I) escolhido para utilização e em particular da espécie da planta que se deseja controlar. Todavia, como guia geral, uma quantidade compreendida entre 0,01 e 5,0 kilogramas por hectare e de preferência compreendida entre 0,025 e 2 kilogramas por hectare é considerada adequada.

Os compostos da presente invenção são aplicados preferencialmente sob a forma de uma composição na qual o ingrediente activo fica misturado com um veículo constituído por um diluente sólido ou líquido. Em consequência, de acordo com outros aspectos a presente invenção proporciona uma composição herbicida que incorpora como ingrediente activo um composto de fórmula geral (I) tal como anteriormente definido misturado com um diluente sólido ou líquido. De preferência a composição incorpora também um agente tensio-activo.

As composições sólidas da presente invenção podem ser apresentadas, por exemplo, sob a forma de pós para polvilhar ou podem assumir a forma de grânulos. Os diluentes sólidos adequados englobam, por exemplo, o caulino, a bentonite, as terras de diatomáceas, a dolomite, o carbonato de cálcio, o talco, o pó de magnésia e as terras de Fuller's. As composições sólidas também podem conter pós e grânulos solúveis os quais podem in-



corporar um composto da presente invenção misturado com um veículo solúvel em água.

As composições sólidas também podem ser apresentadas sob a fórmula de pós ou grãos dispersíveis que incorporam para além do ingrediente activo um agente humectante para facilitar a dispersão do pó ou dos grãos em líquidos. Esses pós ou grãos podem conter agentes de enchimento, agentes de suspensão e semelhantes.

As composições líquidas englobam as soluções, dispersões e emulsões que contêm o ingrediente activo preferencialmente na presença de um ou vários agentes tensio-activos. É possível utilizar água ou líquidos orgânicos para a preparação de soluções, dispersões ou emulsões do ingrediente activo. As composições líquidas da presente invenção também podem conter um ou vários agentes inibidores de corrosão, por exemplo, o brometo de lauril-isoquinolinio.

Os agentes tensio-activos podem ser do tipo catiónico, aniónico ou não iónico. Os agentes adequados do tipo catiónico englobam, por exemplo, os compostos de amónio quaternário, por exemplo, o brometo de cetil-trimetil-amónio. Os agentes adequados do tipo aniónico englobam, por exemplo, os sabões, os sais de monoésteres alifáticos ou ácido sulfúrico, por exemplo, o lauril-sulfato de sódio; e os sais de compostos aromáticos sulfonados, por exemplo, o dodecil-benzeno-sulfonatos, ligno-sulfonato de sódio, cálcio e amónio, os butil-naftaleno-sulfonatos e uma mistura dos sais sódicos dos ácidos di-isopropil e tri-isopropil-naftaleno-sulfónico. Os agentes adequados do tipo não iónico englobam, por exemplo, os produtos de condensação de óxido de etileno com alcóois gordos tais como o álcool oleílico e o álcool cetílico, ou com alquil-fenóis tais como o octil-fenol, o nonil-fenol e o octil-cresol. Outros agentes do tipo não iónico são os ésteres parciais derivados de ácidos gordos de cadeia longa e de anidridos de hexitol, por exemplo, o monolaurato de sorbitol; os produtos de condensação dos referidos ésteres parciais com óxido de etileno e as lecitinas; e os agentes tensio-activos de silicone (agentes tensio-activos solúveis



em água que possuem uma estrutura que incorpora uma cadeia de xiloxano, por exemplo, Silwet L77). Uma mistura adequada em óleo mineral ou o produto "Atplus 411F". As composições destinadas a serem utilizadas sob a forma de soluções, dispersões ou emulsões aquosas são fornecidas geralmente na forma de um concentrado contendo uma proporção elevada de ingrediente activo, sendo o concentrado diluído com água antes da sua utilização. Geralmente os concentrados são conseguidos de modo a suportarem o armazenamento durante períodos de tempo prolongados e de tal modo que após esses períodos de armazenamento sejam susceptíveis de diluição com água no sentido de proporcionar preparações aquosas que permaneçam homogêneas durante um período de tempo suficiente que permita a sua aplicação recorrendo a equipamentos de aspersão convencional.

As composições da presente invenção podem conter para além dos veículos e dos agentes tensio-activos outros constituintes diferentes para aumentar a sua utilidade. Podem conter, por exemplo, sais tampão para manter o pH das composições dentro do intervalo desejado; agentes anti-congelantes, por exemplo óleos humectantes; e agentes anti-precipitação, por exemplo o ácido cítrico e o ácido etileno-diamina-tetra-acético os quais auxiliam a evitar a formação de precipitados insolúveis quando as composições são diluídas com água não tratada. As dispersões aquosas podem conter agentes anti-sedimentação e agentes anti-solidificação. De um modo geral as composições podem conter um corante ou um pigmento para nos conferir uma cor característica. É possível adicionar agentes para aumentar a viscosidade no sentido de reduzir a formação de gotículas finas durante a aspersão e consequentemente reduzir o movimento de deriva da aspersão. Existem outros aditivos úteis para fins particulares os quais são conhecidos pelos especialistas na técnica de formulação.

De um modo geral os concentrados podem conter convenientemente entre 10 e 85% e de preferência entre 25 e 60% em peso do ingrediente activo. As preparações diluídas prontas para utilização podem conter quantidades variáveis do ingrediente activo consoante o fim a que se destinam; contudo, as prepara-



ções diluídas adequadas para diversas utilizações podem conter entre 0,01% e 10% e de preferência entre 0,1% e 1% em peso do ingrediente activo.

As composições da presente invenção podem conter, para além de um ou vários compostos da invenção, um ou vários compostos que não são da presente invenção mas que possuem actividade biológica. Em conformidade, de acordo com outro dos seus aspectos, a presente invenção proporciona uma composição herbicida constituída por uma mistura de pelo menos um composto herbicida de fórmula geral (I) tal como anteriormente definido, com pelo menos outro herbicida diferente.

O outro herbicida pode ser qualquer herbicida que não seja de fórmula geral (I). De um modo geral será um herbicida que possua uma acção complementar na aplicação particular.

Como exemplos de herbicidas complementares úteis refere-se:

- A. 2,2-dióxidos de benzo-2,1,3-tiadiazin-4-ona tais como a bentazona;
- B. Herbicidas de hormonas, particularmente ácidos fenóxi-alcanóicos tais como MCPA, MCPA-tioetilo, diclorprop, 2,4,5-T, MCPB, 2,4-D, 2,4-DB. mecoprop, triclopir, clopiralilo; e seus derivados (por exemplo, os seus sais, ésteres e amidas);
- C. Os derivados de 1,3-dimetil-pirazol tais como pirazoxifeno, pirazolato e benzofenap;
- D. Os dinitrifenois e seus derivados (por exemplo, os acetatos) tais como dinoterb, dinoseb e seu éster e o acetato dinoseb;
- E. Os herbicidas de dinitroanilina tais como dinitramina, trifluralina, etalflurolina, pendimetalina, oryzalina;
- F. Os herbicidas de aril-ureia tais como diurona, flumeturona, metoxurona, neburona, isoproturona, clorotolurona, cloroxu-



rona, linurona, monolinurona, clorobromurona, daimurpna, metabenzthiazurona;

G. Os carbonatos de fenil-carbamoil-oxi-fenil- tais como fenmedifam e desmedifam;

H. 2-fenil-piridazin-3-onas tais como cloridazona e norflurazona;

I. Os herbicidas de uracilo tais como lenacilo, bromacilo e terbacilo;

J. Os herbicidas de triazina tais como atrazina, simazina, aziprotirina, cianazina, prometrina, dimetatrina, simetrina e terbutrina;

K. Os herbicidas de fosforotiato tais como piperofos, bensulida e butamifos;

L. Os herbicidas de tiocarbamato tais como cicloato, vernolato, molinato, tiobencarb, butilato*, EPTC*, tri-alato, di-alato, esprocarb, tiocarbazil, piridato e dimepiperato;

M. Os herbicidas de 1,2,4-triazin-5-ona tais como metamitrona e metribuzina;

N. Os herbicidas de ácido benzóico tais como 2,3,6-TBA, dicamba e clorambeno;

O. Os herbicidas de anilida tais como pretilaclor, butaclor, alaclor, propaclor, propanil, metazaclor, metolaclor e dimeaclor;

P. Os herbicidas de di-halo-benzonitrilo tais como diclorobenilo, bromoxynilo e ioxinilo;

Q. Os herbicidas halo-alcanóicos tais como dalapona, TCA e seus



sais;

- R. Os herbicidas de éter difenilico tais como lactofeno, fluroglicofeno ou os seus sais ou ésteres, nitrofenos, bifeno, acli-flurofeno e seus sais e ésteres, oxifluofeno, fomesafeno, clornitrofenos e clometoxifeno;
- S. Os herbicidas de fenoxi-fenoxi-propionato tais como diclofop e os seus ésteres tais como o éster metilico, fluazifop e seus ésteres, haloxyfop e seus ésteres, quizalofop e seus ésteres e fenoxaprop e seus ésteres tais como os éster etilico;
- T. Os herbicidas de ciclo-hexano-diona tais como aloxidim e seus sais, setoxidim, cicloxidim, tralcoxidim e cletodim;
- U. Os herbicidas de sulfonil-ureia tais como clorossulfurona, sulfometurona e seus ésteres; benz-sulfurona e seus ésteres tais como DPX-M6313, clorimurona e seus ésteres tais como o seu éster etilico, pirimissulforona e seus ésteres tais como o seu éster metilico, ésteres do ácido 2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-yl)-3-metil-ureido-sulfonil)-benzóico tais como o seu éster metilico (DPX-LS300) e pirazossulfurona;
- V. Os herbicidas de imidazolidinona tais como imazaquina, imazametabenz, imazapir, e seus sais de isopropilamônio, imazetapir;
- W. Os herbicidas de aril-anilida tais como flamprop e seus ésteres, benzoilprop-etilo, diflufenican;
- X. Os herbicidas de aminoácidos tais como glifosato e glufosinato e seus sais e seus ésteres, sulfosato e bialafos;
- Y. Os herbicidas organo-arsénicos tais como os metano- arsonato de monosódio (MSMA);



Z. Os herbicidas derivados de amins tais como napropamida, propizamida, carbetamida, tebutam, bromobutdo, isoxabeno, naproanilida e naftalam;

AA. Herbicidas diversos incluindo etofumesato, cinmetilina, difenzoquat e seus sais tal como o seu sal metil-sulfato, clomazona, oxadiazona, bromofenoxim, barbano, tridifano, flurocloridona, quinclorac e mefanacet;

BB. Como exemplo de herbicidas de contacto úteis refere-se: Os herbicidas de dipiridilio tais como aqueles em que o ingrediente activo é o paraquat e aqueles em que o ingrediente activo é o diquat;

* Estes compostos são utilizados preferencialmente em combinação com um agente de protecção tal como o composto diclormida.

O herbicida complementar encontra-se presente adequadamente na mistura ou na composição numa quantidade tal que venha a ser aplicado na sua proporção convencional.

Os exemplos que se seguem ilustram a presente invenção.

EXEMPLO 1

Preparação de N,N-dimetil-2-cloro-acetofenona-oxima-O-isobutiramida (Composto nº 6 no quadro I)

Preparou-se uma solução de 2-cloro-acetofenona-oxima (1,695 g; 10 mmol) em dimetil-formamida (DMF) (seco, 4 ml) e adicionou-se gota a gota a uma quantidade de NaH (dispersão a 50% em óleo) (1,1 equiv; 0,264 g; 11 mmol) em suspensão em DMF (seco; 15 ml) sob uma atmosfera de azoto e depois agitou-se a mistura resultante à temperatura ambiente durante 1 hora. Preparou-se uma solução de N,N-dimetil- α -bromo-isobutiramida (1,94 g; 10 mmol) em DMF seca (3 ml) e adicionou-se gota a gota



aquela mistura e depois aqueceu-se a mistura à temperatura de 100°C durante 36 horas. Adicionou-se outro equivalente de N,N-dimetil- α -bromo-isobutiramida (1,94 g; 10 mmol) em DMF seca (3 ml) e aqueceu-se a mistura resultante durante mais 20 horas. Arrefeceu-se a mistura de reacção, verteu-se em água e extraiu-se com EtOAc. Fez-se a combinação dos extratos orgânicos, lavou-se com uma solução salina, secou-se (MgSO₄), filtrou-se e concentrou-se sob pressão reduzida para proporcionar um resíduo oleoso. Purificou-se o produto por cromatografia intermitente (fez-se a eluição com 50% de hexano/Et₂O) para proporcionar um composto cristalino de cor branca (0,39 g; 14%).

RMN-¹H (CDCl₃): 1.6 [6H, s, C(CH₃)₂]; 2.25 (3H, s, CH₃-C=N); 2.8 [3H, bs, N(CH₃)₂], 3.1 [3H, bs, N(CH₃)₂], e 7.3 (4H, m, C-H aromático).

EM: M+ 283

EXEMPLO 2

Preparação de-cloro-acetofenona-oxima-O-isobutirato de metilo
(Composto 32 no quadro1).

Preparou-se uma solução de 2-cloro-acetofenona-oxima (4,24 g; 25 mmol) em DMSO (seco; 5 ml) e adicionou-se gota a gota a uma quantidade de NaH (dispersão a 50% em óleo) (1,2 equiv: 0,72 g; 30 mmol) em suspensão em DMSO (seco, 15 ml) e depois agitou-se a mistura resultante à temperatura ambiente durante 1 hora. Preparou-se uma solução de α -bromo-isobutirato de metilo (4,525 g; 25 mmol) em DMSO (seco, 5 ml) e adicionou-se gota a gota a essa solução verde e depois aqueceu-se a mistura de reacção à temperatura de 90°C durante 4 hoars e a seguir aqueceu-se à temperatura de 110°C durante mais 8 horas. Arrefeceu-se a mistura, diluiu-se com gelo/água e extraiu-se com Et₂O. Fez-se a combinação dos extratos orgânicos, procedeu-se à lavagem com uma solução salina, secou-se (MgSO₄), filtrou-se e concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida para proporcionar o produto (4,73 g; 70%).



RMN-¹H (CDCl₃): 1.6[6H, s, C(CH₃)₂]; 2.25 (3H, s, CH₃-C=N);
3.70 (3H, s, CO₂CH₃); e 7.3 (4H, m, C-H aromá-
tico).

EXEMPLO 3

Passo a

Preparação do ácido 2-cloro-acetifenona-oxima-0-isobutirico

Preparou-se uma solução aquosa de NaOH (1,2 equiv; 0,48 g; 12 mmol dissolvido em 5 ml de H₂O) e adicionou-se gota a gota a uma solução de 2-cloro-acetofenoxima-0-isobutirato de metilo (2,695 g; 10 mmol) em isopropanol (IPA) (25 ml) e depois aqueceu-se a solução resultante ao refluxo durante 6 horas. Arrefeceu-se a mistura de reacção, removeu-se o IPA sob pressão reduzida para proporcionar um resíduo semi-sólido. Adicionou-se água e acidificou-se a mistura (HCl 2N), e depois extraiu-se com Et₂O. Fez-se a combinação dos extratos orgânicos e lavou-se com uma solução salina, secou-se (MgSO₄), filtrou-se e concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida para proporcionar o produto (2,38 g; 93%).

RMN-¹H (CDCl₃): 1.6 [6H, s, C(CH₃)₂]; 2.3 (3H, s, CH₃C=N);
e 7.3 (4H, m, C-H aromático).

Passo b

Preparação de N,N-dimetil-2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (Composto nº 6 do quadro 1).

Preparou-se uma mistura de ácido 2-cloro-acetofenona-0-isobutirico (1 g; 3,9 mmol) e de cloreto de tionilo (5 ml) e aqueceu-se à temperatura de 70°C durante 2 horas e depois concentrou-se a mistura de reacção sob pressão reduzida. Dissolveu-se o cloreto de 2-cloro-acetifenona-oxima-0-isobutirato resultante numa mistura de tolueno (5 ml) e de Et₃N (4 gotas) e depois arrefeceu-se a solução para 0°C (em banho de gelo). Preparou-se uma solução de dimetil-amina (2 eq.; 0,35 g; 7,8 mmol) em tolueno (2 ml) e adicionou-se gota a gota e depois agitou-se



a mistura à temperatura ambiente durante a noite. Concentrou-se a mistura de reacção sob pressão reduzida, diluiu-se o resíduo com água e extraiu-se com EtOAc. Fez-se a combinação dos extratos orgânicos e lavou-se com uma solução salina, secou-se (MgSO_4), filtrou-se e concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida. Purificou-se o produto por CLF preliminar (fez-se a eluição com uma mistura de 50% de hexano/ Et_2O) para proporcionar um óleo que cristalizou em repouso (0,85 g, 77%).

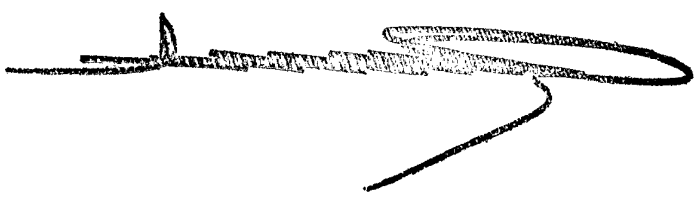
RMN- ^1H (CDCl_3): Ver Exemplo 1

EXEMPLO 4

Preparação de azetidina-2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (Composto nº 27 no quadro 1).

Gota a gota adicionou-se trimetil-alumino (solução 2M em hexano; 0,27 g; 2 ml; 3,8 mmol) a azetidina (0,23 g; 0,3 ml; 45 mmol) em solução de CH_2Cl_2 (seco, 4 ml) à temperatura de -5°C (banho de gelo/sal) sob uma atmosfera de azoto e depois agitou-se a mistura resultante à temperatura ambiente durante 30 minutos. Preparou-se uma solução de 2-cloro-acetofenona-0-isobutirato de metilo (1 g; 3,7 mmol) em CH_2Cl_2 (seco, 3 ml) e adicionou-se gota a gota e depois aqueceu-se a mistura de reacção ao refluxo durante 6 horas. Arrefeceu-se a mistura de reacção, concentrou-se sob pressão reduzida para proporcionar um resíduo oleoso. Adicionou-se uma mistura de Et_2O / EtOAc e filtrou-se o sólido, concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida, dissolveu-se em EtOH quente e fez-se logo a filtração dos sólidos insolúveis. Concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida e triturou-se o óleo resultante com pentano para proporcionar o produto correspondente (0,469 g; 43%).

RMN- ^1H (CDCl_3): 1.5 [6H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]; 2.2 [5H, m, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ e $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$]; 4.0 [2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$]; 4.3 [2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$]; e 7.3 (4H, m, C-H aromático).



EM: 294 M+.

EXEMPLO 5

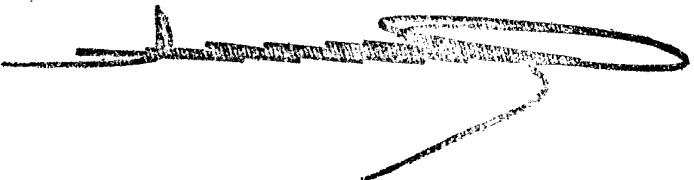
Preparação de 2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutironitrilo
(Composto nº 28 no quadro 1).

1. Preparou-se uma mistura de 2-cloro-acetofenona-oxima (1,61 g; 10 mmol), de α -bromo-isobutironitrilo (1,48 g; 10 mmol), de K_2CO_3 (anidro; 1,4 eq.; 2,07 g; 15 mmol) e de DMSO (seco, 15 ml) e aqueceu-se à temperatura de 120°C durante um período de 28 horas. Arrefeceu-se a mistura de reacção, diluiu-se com água e extraiu-se com Et_2O . Fez-se a combinação dos extratos de Et_2O e procedeu-se à lavagem com uma solução salina, secou-se ($MgSO_4$), filtrou-se e concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida para proporcionar um residuo oleoso. Purificou-se o produto por cromatografia intermitente (fez-se a eluição com uma mistura de 50% de Et_2O /hexano) com um rendimento de 14%.

RMN- 1H ($CDCl_3$): 1.75 [6H, s, $C(CH_3)_2$], 2.25 (3H, s, $CH_3C=N$; e 7.35 (4H, m, C-H aromático).

EM: 236 M+

2. Preparou-se uma mistura de 2-cloro-acetofenona-oxima (1,61 g; 10 mmol), de α -bromo-isobutironitrilo (1,48 g; 10 mmol), de hidreto de sódio (10,28 g; 12 mmol) uma quantidade catalitica de iodeto de potássio e DMSO (seco, 14 ml) e aqueceu-se à temperatura de 110°C durante um período de 8 horas. Arrefeceu-se a mistura de reacção, diluiu-se com água e extraiu-se com Et_2O . Fez-se a combinação dos extratos de Et_2O e procedeu-se à lavagem com uma solução salina, secou-se ($MgSO_4$), filtrou-se concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida para proporcionar um produto oleoso. Após purificação por cromatografia intermitente (fez-se a eluição com uma mistura de 50% de



Et₂O/hexano), obteve-se o produto desejado (0,41 g).

EXEMPLO 6

Preparação de 2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de etilo
(Composto nº 29 no quadro 1).

Preparou-se uma mistura de ácido 2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutirico (0,3 g; 12 mmol), de EtOH (seco, 10 ml) e de uma quantidade catalítica de ácido p-tolueno-sulfônico e aqueceu-se ao refluxo durante 2 horas. Arrefeceu-se a mistura de reação, concentrou-se sob pressão reduzida e dissolveu-se o resíduo em Et₂O. Lavou-se a camada de Et₂O com água, secou-se (MgSO₄), filtrou-se e concentrou-se o filtrado sob pressão reduzida. Purificou-se o resíduo por CCF preliminar (fez-se a eluição com uma mistura de 50% de pentano/Et₂O) para proporcionar um óleo.

RMN-¹H (CDCl₃): 1.25 (3H, t, OCH₂CH₃) 1.55 [6H, s, C(CH₃)₂]; 2.25 (3H, s, CH₃-C=N); 4.20 (2H, q, OCH₂CH₃), e 7.30 (4H, m, C-H aromático).

EXEMPLO 7

Preparação de 2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de isopropilo (Composto nº 30 no quadro 1).

Preparou-se este composto conforme descrito no exemplo 6 com exceção de se ter utilizado álcool isopropílico em vez de etanol.

RMN-¹H (CDCl₃): 1.25 [6H, d, CH(CH₃)₂]₂], 1.55 (6H, s, C(CH₃)₂], 2.25 (3H, s, CH₃C=N], 5.0 (1H, s, CH(CH₃)₂], e 7.30 (4H, m, C-H aromático).



EXEMPLO 8

Os compostos que se seguem foram preparados por métodos análogos aos descritos no exemplo 1 com a exceção de se ter utilizado os adequados derivados α -cloro-aceto, propiono ou isobutiramida em vez do composto N,N-dimetil-a-bromoisobutiramida:

N,N-dimetil-2-fluoro-acetofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 13 no quadro 1) (óleo); estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-fluoro-acetofenona-oxima-0-acetamida (composto nº 21 no quadro 1) (óleo); estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-cloro-acetofenona-0-acetamida (composto nº 20 no quadro 1); óleo de cor amarelo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetilacetofenona-oxima-0-acetamida (composto nº 10 no quadro 1); p.f. 65-66°C.

N,N-dimetil-2-cloro-acetofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 24 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-isobutirofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 19 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil- α -indanona-oxima-0-propionomida (composto nº 142 no quadro 2); p.f. 96-97°C.

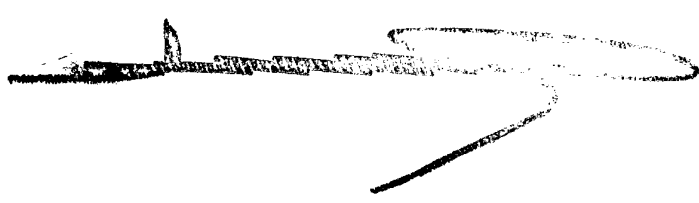
N,N-dimetil- α -tetraleno-oxima-0-propionamida (composto nº 140 no quadro 2).

N,N-dimetil-2-acetil-tio-tiofenoxima-0-propionamida (composto nº 31 no quadro 1); óleo de cor amarelo pálido; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-metil-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 11 no quadro 1); p.f. 33-88°C.

N,N-dimetil-2-metil-acetofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 10 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-propiofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 9 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.



N,N-dimetil-2-etoxi-acetofenona-oxima-propionamida (composto nº 7 no quadro 1), óleo de côr amarelo pálido; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-cloro-acetofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 25 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por R.m.n.

N,N-dietil-acetofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 4 no quadro 1); óleo de côr amarelo pálido; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-metoxi-acetofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 5 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-4-cloro-propiofenona-oxima-0-propionamida (composto nº 53 no quadro 1); p.f. 70-71°C.

N,N-dimetil-1-acetonaftona-0-propionamida (composto nº 41 no quadro 1); óleo viscoso de côr amarelo; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 33 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 44 no quadro 1; óleo de côr de laranja pálido; estrutura confirmada por i.v.

EXEMPLO 9

Os compostos que se seguem foram preparados utilizando os métodos análogos aos descritos no exemplo 1:

N,N-dimetil-2-fluoro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 12 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-fluoro-benzaldoxima-0-isobutiramida (composto nº 17 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-acetofenona-0-isobutiramida (composto nº 2 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-propiofenona-0-isobutiramida (composto nº 8 no quadro 1); p.f. 49-50°C.



Composto nº 18 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m. n.

Composto nº 21 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m. n.

Composto nº 16 no quadro 1; p.f. 108-110°C.

Composto nº 23 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m. n.

2-fluoro-acetofenona-oxima-O-metoxi-acetato de metilo (composto nº 43 no quadro 1).

EXEMPLO 10

Este exemplo mostra a preparação de N-pirrolidina-2-fluoro-acetofenona-oxima-O-metoxi-acetamida (composto nº 36 no quadro 1).

Preparou-se o composto nº 43 (1,4 g) por métodos análogos ao descrito no exemplo 1; dissolveu-se em metanol (20 ml) e adicionou-se pirrolidina (1,17 g). Deixou-se a mistura de reacção em repouso à temperatura ambiente durante 18 horas e depois removeu-se o metanol sob pressão reduzida. Dissolveu-se o resíduo em hexano, lavou-se com ácido clorídrico diluído, secou-se utilizando sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida. Purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica e fez-se a eluição com dicloro-metano. Extraiu-se o produto com acetato de etilo e depois fez-se a remoção sob pressão reduzida para proporcionar o produto desejado com aspecto de um óleo incolor (produção de 0,83 g). A estrutura foi confirmada por r.m.n.

EXEMPLO 11

Os compostos que se seguem foram preparados por métodos análogos aos descritos no exemplo 10:



N-morfolina-2-fluoro-acetofenona-oxima-0-metoxi-acetoamida (composto nº 37) no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por ressonância magnética nuclear.

N,N-dimetil-2-fluoro-acetofenona-oxima-0-metoxi-acetolamida (composto nº 35 no quadro 1); óleo de cor amarela; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 42 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

EXEMPLO 12

Este exemplo ilustra a preparação do composto nº 34 no quadro 1.

Passo a

Misturou-se cloridrato de hidroxil-amina (7,0 g), ciclopropil-benzaldeído (7,0 g), piridina seca (10 ml) e etanol (50 ml) e aqueceu-se tudo ao refluxo durante 2 horas. Removeu-se o solvente sob pressão reduzida e adicionou-se água. Filtrou-se o sólido resultante, secou-se por sucção e deixou-se recrystalizar a partir de tetracloreto de carbono/éter de petróleo 60-80.

Passo b

Dissolveu-se o produto do passo (a) (1,89 g) com acetonitrilo seco (30 ml) e adicionou-se N,N-dimetil- α -bromo-isobutiramida (2,0 g) em conjunto com uma quantidade catalítica de iodeto de potássio. Aqueceu-se a mistura ao refluxo com agitação durante 16 horas, arrefeceu-se depois, adicionou-se água e extraiu-se a mistura com éter dietílico. Lavou-se a camada com uma solução de hidróxido de sódio a 5% (3x15 ml), secou-se sobre sulfato de magnésio e evaporou-se sob pressão reduzida. obteve-se o produto com um aspecto de óleo que cristalizou em repouso. Após a recrystalização a partir de hexano obteve-se o



produto desejado com um aspecto de um pó branco (0,43 g); p.f. 53-54°C.

Estrutura confirmada por r.m.n.

EXEMPLO 13

Este exemplo ilustra a preparação do composto nº 46 no quadro 1.

Passo a

Preparação de sulfeto de (1-cloro-etil)etilo

À uma solução agitada de sulfeto de dietilo (31,7 g) em tetracloreto de carbono (100 ml) adicionou-se gota a gota a uma solução de cloro gasoso (25,0 g) em tetracloreto de carbono (300 ml) durante um período de 45 minutos. Manteve-se a temperatura a -20°C durante o período de adição. Depois de se ter completado a adição deixou-se a mistura de reacção atingir a temperatura ambiente e a seguir manteve-se a essa temperatura durante 2 horas tendo-se observado durante esse período de tempo a libertação de ácido clorídrico sob a forma de gás. Depois removeu-se o solvente sob pressão reduzida não se tendo permitido que durante esse período de tempo a temperatura ultrapassasse 30°C. Removeu-se o óleo incolor resultante e destilou-se à pressão de 40mmHg (51°C).

Passo b

Misturou-se acetofenona-óxima (1 g), o produto do passo (a) (0,92 g), hidreto de sódio (0,18 g) e dimetil-sulfóxido seco (5 ml) e agitou-se conjuntamente à temperatura ambiente durante 2 horas. Depois verteu-se em água a mistura de reacção e extraiu-se em hexano. Lavou-se a camada de hexano com uma solução de hidróxido de sódio a 5%, secou-se sobre sulfato de magnésio e evaporou-se sob pressão reduzida para proporcionar um óleo amarelo pálido. Destilou-se esse óleo numa bomba de



vácuo intenso para proporcionar o produto desejado com o aspecto de um óleo incolor (0,5 g) o qual foi destilado a 87°C/0,1 mmHg. A estrutura foi confirmada por r.m.n.

EXEMPLO 14

Os compostos que se seguem foram preparados por métodos análogos ao descrito no exemplo 13.

Composto nº 55 no quadro 1; estrutura confirmada por r.m.n.

EXEMPLO 15

Preparação do composto nº 60 no quadro I.

Preparou-se uma solução do composto nº 55 (2,0 g) em ácido acético glacial (20 ml), arrefeceu-se com banho de água e durante um período de 15 minutos fez-se nela gotejar uma solução de permanganato de potássio (1,84 g) em água (50 ml). Agitou-se a mistura de reacção à temperatura ambiente durante 2 horas e depois fez-se passar através da solução dióxido de enxofre gasoso. Adicionou-se água (25 ml) e extraiu-se a mistura de reacção com tricloro-metano (50 ml), secou-se sob sulfato de magnésio e removeu-se o solvente sob pressão reduzida para proporcionar o produto desejado com o aspecto de um óleo incolor (estrutura confirmada por r.m.n.).

EXEMPLO 16

Os compostos que se seguem foram preparados por métodos análogos ao descrito no exemplo 15:

Composto nº 47 no quadro 1; p.f. 63-65°C.

Composto nº 45 no quadro 1; p.f. 50-51°C.

EXEMPLO 17

Os compostos que se seguem foram preparados por um método análogo ao descrito no exemplo 4 com excepção de se ter utilizado dimetil-amina em vez de azetidina:

N,N-dimetil-2-amino-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 69 no quadro 1) sólido castanho ténue - estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-trifluoro-acetofenona-0-isobutiramida (composto nº 70 no quadro 1); óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-nitro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 71 no quadro 1); óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-cloro,6-trifluoro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 75 no quadro 1); óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 77 no quadro 1; óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2,6-dicloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 81 no quadro 1); óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-metil-sulfonacetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 82 no quadro 1); sólido branco sujo - estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2,6-difluoro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 83 no quadro 1) óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2,5-dicloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 84 no quadro 1); óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2,3-dicloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 85 no quadro 1); óleo; semi-sólido em repouso; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-3,5-bis-trifluoro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 86 no quadro 1); óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 87 no quadro 1; óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2,3-difluoro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 88 no quadro 1); óleo, semi-sólido em repouso; estrutura confirmada por r.m.n. e por e.m.

EXEMPLO 18

Os compostos que se seguem foram preparados por um processo praticamente idêntico ao descrito no exemplo 4 com excepção de se ter utilizado dimetil-amina em vez de azetidina e de se ter recorrido a condições de reacção ligeiramente diferentes. Em particular, agitou-se a mistura de reacção à temperatura ambiente em vez de se manter ao refluxo e depois efectuou-se o processamento por diluição com água, extracção com acetato de etilo e secagem sobre sulfato de magnésio.

Composto nº 109 no quadro 1; óleo côr de laranja; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 110 no quadro 1; óleo de côr amarelo ténue; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 111 no quadro 1; óleo côr de laranja; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 112 no quadro 1; óleo amarelo ténue; estrutura confirmada por r.m.n.

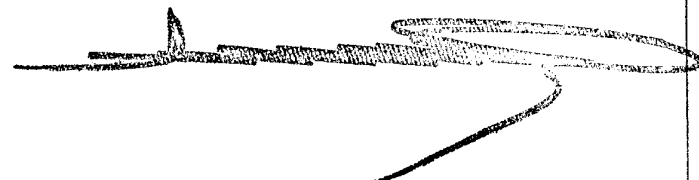
Composto nº 113 no quadro 1; óleo amarelo ténue; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 114 no quadro 1; óleo côr de laranja; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 115 no quadro 1; óleo côr de laranja; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 116 no quadro 1; óleo côr de laranja; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 117 no quadro 1; óleo côr de laranja; estrutura



confirmada por r.m.n.

Composto nº 118 no quadro 1; óleo côr de laranja escuro; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 119 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 130 no quadro 1; óleo côr de laranja; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 131 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 133 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

EXEMPLO 19

Os exemplos que se seguem foram preparados utilizando método do exemplo 3, passo (b), com a exceção de se ter substituído sempre que necessário a dimetil-amina pela alquil-amina adequada:

N-isopropil-2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 72 no quadro 1); óleo - estrutura confirmada por r.m.n.

N-t-butil-2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 73 no quadro 1); óleo; estrutura ocnfirmada por r.m.n.

Composto nº 74 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

Composto nº 76 no quadro 1; óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

N-etil-N-metil-2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (composto nº 78 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

EXEMPLO 20

Este exemplo ilustra a preparação do composto nº 80



no quadro 1.

A uma mistura agitada de cloridrato de hidroxil-amina (2 equiv; 0,695 g; 10 mmol) em metanol seco (10 cm³) adicionou-se hidróxido de potássio (3 equiv; 0,84 g; 15 mmol) em metanol (3 cm³). Agitou-se esta mistura durante 0,5 horas à temperatura ambiente depois adicionou-se gota a gota uma solução de 2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (1,35 g; 50 mmol) em metanol (10 cm³).

Agitou-se a mistura muito bem durante o fim de semana. Formou-se um precipitado branco, filtrou-se e concentrou-se o filtrado para proporcionar um resíduo oleoso.

Dissolveu-se esse resíduo em água e acidificou-se com HCl diluído. Extraiu-se a mistura aquosa com acetato de etilo e lavou-se o extrato, secou-se e concentrou-se para proporcionar um óleo que foi purificado por CCF preliminar. Após a trituração com pentano obteve-se um sólido branco.

RMN-¹H (CDCl₃): 1.55[(6H, s, C(CH₃)₂], 2.25(3H, s, CH₃-C=N),
7.35 (4H, m, C-H aromático),
8.90(1H,s,NH ou OH).

EXEMPLO 21

Este exemplo ilustra a preparação do composto nº 79 no quadro 1.

Preparou-se o composto nº 80 conforme descrito no exemplo 20, dissolveu-se (0,249 g; 9,2 mmol) em DMF seca (5cm³) e adicionou-se gota a gota 1,2-dibromo-etano (0,52 g; 27,6mmol) seguindo-se depois a adição de carbonato de potássio (0,26 g; 18,4 mmol). Agitou-se a mistura resultante durante a noite. diluiu-se a mistura de reação com água e extraiu-se com acetato de etilo. Lavou-se o extrato, secou-se e concentrou-se para proporcionar um óleo amarelo viscoso. A trituração com pentano proporcionou o composto desejado no estado sólido e de cor branca o qual depois foi submetido a filtração e secagem.



RMN-¹H (CDCl₃): 1.55(6H,s,C(CH₃)₂), 2.25(3H,s,(CH₃-C=N), 4.20(4H,dt,2xCH₂(OCH₂CH₂O), 7.30 (4H, m, C-H aromático).

EXEMPLO 22

Este exemplo ilustra a preparação de N,N-dimetil-2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutirotioamida (composto nº 89 no quadro 1).

A uma solução de N,N-dimetil-2-cloro-acetofenona-oxima-0-isobutiramida (0,29 g; 1,03 mmol) em tolueno seco (10cm³) adicionou-se reagente de Lawesson (0,416 g; 1,04 mmol) e agitou-se a mistura resultante ao refluxo durante 7 horas. Concentrou-se a mistura para proporcionar um resíduo oleoso amarelo o qual foi aplicado a placas de CCF preliminar (silica; eluente: Et₂O (1)/hexano (1)).

Isolou-se a fracção relevante (superior) para proporcionar o produto desejado com o aspecto de um óleo amarelo.

RMN-¹H (CDCl₃): 1.0(6H,s,c(CH₃)₂), 2.24(3H,s,CH₃-C=N), 3.47 (3H,s,CH₃ de N(CH₃)₂, 3.56(3H,s,CH₃ de N(CH₃)₂, 7.3 (4H,m, C-H aromático).

EXEMPLO 23

Os compostos que se seguem foram preparados por métodos análogos aos descritos no exemplo 22:

N,N-dimetil-2-fluoro-acetofenona-oxima-0-isobutirotioamida (composto nº 90 no quadro 1); óleo viscoso amarelo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-bromo-acetofenona-oxima-0-isobutirotioamida (composto nº 91 no quadro 1); óleo viscoso amarelo; estrutura confirmada por r.m.n.

N,N-dimetil-2-bromo-acetofenona-oxima-0-metoxacetamida (composto nº 132 no quadro 1); óleo; estrutura confirmada por r.m.n.

EXEMPLO 24

O exemplo que se segue foi preparado por métodos análogos aos especificados no exemplo 2 com modificações sempre que necessárias. Em todos os casos a estrutura foi confirmada por r.m.n.

2-3-difluoro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (composto nº 92 no quadro 1); óleo.

Composto nº 93 no quadro 1; óleo amarelo.

3,5-bis-trifluoro-metil-acetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (composto nº 94 no quadro 1); óleo que solidificou em repouso.

2,3-dicloro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (composto nº 95 no quadro 1); óleo que ao ser triturado com pentano e deixado depois em repouso proporcionou um sólido cristalino.

2,5-dicloro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (composto nº 96 no quadro 1); óleo.

Composto nº 97 no quadro 1; óleo.

2,6-dicloro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (composto nº 98 no quadro 1); óleo.

2-cloro-6-fluoro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (composto nº 99 no quadro 1); óleo (com exceção de neste método se ter utilizado 2-cloro,6-fluoro-acetofenona-oxima em vez de 2-cloro-acetofenona-oxima).

Composto nº 101 no quadro 1 (com a exceção de se ter utilizado metil-etil-cetona e K_2CO_3 em vez de NaH/DMSO).

Composto nº 103 no quadro 1; óleo (com a exceção de se ter utilizado 2-butanona e K_2CO_3 em vez de NaH/DMSO).

2-nitro-acetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (composto nº 104 no quadro 1); óleo viscoso.

[Utilizou-se 2-nitro-acetoacetofenona-oxima em vez de 2-cloro-acetofenona-óxima].

• Trifluoroacetofenona-oxima-0-isobutirato de metilo (composto nº



105 no quadro 1); óleo.

2-cloro-acetofenona-oxima-O-propionato de metilo (composto nº 106 no quadro 1); óleo. Utilizou-se 2-bromo-propionato de metilo em vez de bromo-isobutirato de metilo.

2-cloro-acetofenona-oxima-O-metoxi-acetato de metilo (composto nº 107 no quadro 1) [com a exceção de se ter utilizado THF em vez de DMSO].

2-amino-acetofenona-oxima-O-isobutirato de metilo (composto nº 108 no quadro 1); óleo.

Composto nº 144 no quadro 2 (utilizou-se quantidades equimolares dos materiais de partida e de NaH).

Composto nº 120 no quadro 1 (utilizou-se quantidades equimolares dos materiais de partida e de NaH sem qualquer aquecimento):

Composto nº 121 no quadro 1 (utilizou-se quantidades equimolares dos materiais de partida, sem qualquer aquecimento).

Composto nº 122 no quadro 1 (utilizou-se quantidades equimolares dos materiais de partida, sem qualquer aquecimento).

Composto nº 123 no quadro 1 (utilizou-se quantidades equimolares dos materiais de partida, sem qualquer aquecimento).

Composto nº 124 no quadro 1 (utilizou-se quantidades equimolares dos materiais de partida sem qualquer aquecimento).

Composto nº 125 no quadro 1 (utilizou-se quantidades equimolares dos materiais de partida sem qualquer aquecimento).

Composto nº 126 no quadro 1 (utilizou-se quantidades equimolares de todos os reagentes aquecendo-se a uma temperatura de 60°C durante 6 horas).

Composto nº 127 no quadro 1.

Composto nº 128 no quadro 1.

Composto nº 129 no quadro 1.

EXEMPLO 25

Os compostos que se seguem foram preparados por um

método análogo ao descrito no exemplo 3, passo a.

Composto nº 100 no quadro 1; semi-sólido. RMN ^1H (CDCl_3): 1.65(6H,s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 7.15(3H,m, C-H aromático), 8.45(1H,s,- $\text{CH}=\text{N}-\text{O}$).

Composto nº 102 no quadro 1; semi-sólido. RMN ^1H (CDCl_3): 1.65 ppm (6H,s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 7.25-7.70(4H,m, C-H aromático), 8.55(1H,s,- $\text{CH}=\text{N}-\text{O}$).

Dados biológicos

As propriedades herbicidas dos compostos da presente invenção foram testadas da forma adiante descrita.

Cada composto foi formulado para ensaio misturando uma quantidade apropriada com 5 ml de uma emulsão preparada diluindo 160 ml de uma solução contendo 21,8 g de Span 80 por litro e 78,2 gramas de Tween 20 por litro em metil-ciclo-hexanona ajustando-se até 500 ml com água. O componente "Span 80" ou uma marca comercial do agente tensio-activo constituído por monolaurato de sorbitano. O componente "Tween 20" ou uma marca comercial de um agente tensio-activo constituído por um condensado que contém proporcionalmente 20 moles de óxido de etileno com monolaurato de sorbitano. A mistura do composto e a emulsão são agitadas com contas de vidro e diluídas até 40 ml com água. A composição para aspersão assim preparada é aspergida sobre as plantas jovens envasadas (teste pós-emergência) das espécies enumeradas no quadro 2 que se segue, segunda uma proporção equivalente 1000 litros por hectare. As lesões provocadas na planta foram avaliadas 14 dias após a aspersão por comparação com plantas não tratadas, numa escala de 0 a 5 em que 0 representa entre 0 e 20% de lesões e 5 representa a aniquilação total. No caso dos resultados o travesão (-) significa que não foi feito qualquer ensaio.

Effectuou-se também um ensaio para detectar a actividade herbicida pré-emergência. As sementes das espécies testadas foram colocadas sobre a superfície de tabuleiros de fibra contendo terra e depois fez-se a aspersão com as composições



segundo uma proporção de 1000 litros por hectare. As sementes foram depois cobertas com mais terra. Decorridas 3 semanas após a aspersão, os rebentos visíveis nos vasos de fibra aspergidos foram comparados com os rebentos visíveis em vasos de controlo não aspergidos tendo-se feito a avaliação de lesões na mesma escala de 0 a 5.

Os resultados dos ensaios encontram-se representados no quadro IV e no quadro V seguintes, representando o quadro IV os resultados de 0 a 5 e representando quadro V os resultados numa escala percentual.

QUADRO IV (continuação)

COMPOSTO TAXA DE APLICAÇÃO PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)

Nº	APLICA- ÇÃO	PRE- OU POST-	EMERGÊNCIA	Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Av	Ot	Dg	Pu	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn	Sb
5		Pre		2	4	1	4	4	3	0	4	0	4	4	4	3	-	4	-	-	-	3	4	4	-	5	5	3	5	5
		Post		0	3	2	4	2	0	0	2	1	1	1	4	0	1	3	0	0	-	4	0	-	2	4	1	0	1	
6	1	Pre		4	4	1	3	4	5	4	4	0	5	4	4	4	-	4	-	-	-	4	5	5	-	5	5	4	5	5
		Post		3	4	2	4	3	3	0	3	2	3	2	3	1	4	2	0	0	4	2	-	3	5	3	3	2	3	
7	5	Pre		0	1	0	1	1	0	1	2	0	2	2	1	1	0	0	-	-	1	4	4	-	1	3	1	0	0	
		Post		2	1	0	4	0	0	0	0	0	-	1	4	-	1	0	0	-	-	0	-	0	-	1	1	0	0	
8	3	Pre		3	3	0	3	0	3	3	4	0	4	4	4	4	-	3	-	-	2	3	5	-	4	4	0	2	0	
		Post		2	2	0	4	0	0	2	1	1	-	3	4	-	2	0	0	-	-	0	-	0	-	3	3	3	1	3

QUADRO IV (continuação)

COMPOSTO TAXA DE APLICAÇÃO			PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)																										
Nº	APLICAÇÃO	PRE- OU POST-EMERGÊNCIA																											
	kg/ha		Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Av	Ot	Dg	Pu	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn	
9	5	Pre	2	3	0	3	2	3	2	4	0	4	4	4	5	-	3	-	-	3	5	4	-	4	4	2	1	0	
		Post	3	3	2	4	0	0	3	3	1	-	4	4	-	-	-	3	0	0	-	0	-	3	3	0	0	3	
10	5	Pre	4	4	3	4	4	3	2	4	0	4	-	4	4	2	4	-	-	2	4	4	-	4	5	3	5	4	
		Post	2	3	3	3	2	-	0	4	0	2	3	4	1	2	3	0	-	-	3	0	-	4	4	-	1	2	
12	1	Pre	3	4	0	2	3	3	3	4	0	4	-	4	4	1	3	-	-	5	5	5	-	5	5	4	0	0	
		Post	2	1	0	3	3	3	2	5	0	2	3	4	2	4	3	0	-	-	2	3	-	4	4	-	0	2	
13	5	Pre	4	4	2	4	4	4	3	4	0	4	-	4	4	-	4	-	-	5	5	5	-	5	5	4	5	4	
		Post	3	4	2	4	3	-	2	4	0	3	3	4	3	1	3	0	0	-	4	4	-	4	5	-	2	2	

QUADRO IV (continuação)

PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)

COMPOSTO TAXA DE APLICAÇÃO

Nº APLICA- PRE- OU

ÇÃO POST-

kg/ha EMERGÊNCIA

		Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Av	Ot	Dg	Pu	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn
14	5	Pre	4	4	2	4	4	5	4	0	4	-	4	4	3	4	-	-	5	5	5	-	5	5	4	5	5
		Post	2	4	4	4	3	4	2	4	3	3	4	3	2	3	1	4	-	3	4	-	4	5	-	3	2
15	5	Pre	3	4	3	4	4	5	4	1	4	4	4	4	0	3	-	-	5	4	5	-	5	5	4	5	5
		Post	2	3	1	3	1	3	2	4	0	2	1	4	0	3	0	2	-	4	3	-	2	3	0	3	3
16	5	Pre	5	5	0	2	3	5	4	4	0	5	5	5	4	0	4	-	5	4	5	-	5	4	4	-	3
		Post	2	2	0	1	2	0	0	0	2	1	4	2	2	4	0	0	-	3	0	-	5	3	0	0	0
17	5	Pre	3	3	0	1	4	5	4	0	2	4	-	4	2	4	-	-	4	5	5	-	5	4	4	3	2
		Post	0	3	0	2	3	-	1	1	0	1	0	4	1	2	2	0	2	-	4	2	-	4	3	2	2

QUADRO IV (continuação)

COMPOSTO TAXA DE APLICAÇÃO			PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)																									
Nº	APLICA- ÇÃO	PRE- OU POST- EMERGÊNCIA																										
	kg/ha		Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Av	Ot	Dg	Pu	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn
18	5	Pre	3	4	2	3	4	5	5	4	0	5	4	4	4	2	4	-	-	5	5	5	-	5	5	4	3	5
		Post	1	3	0	3	4	-	0	3	0	2	2	3	1	4	4	0	0	-	4	1	-	4	4	2	2	2
19	5	Pre	3	3	0	4	0	0	1	2	0	4	3	4	3	-	1	-	-	0	2	0	-	3	2	2	3	5
		Post	3	3	4	2	0	0	0	1	1	3	2	3	1	0	3	0	0	-	1	0	-	2	0	0	0	1
20	5	Pre	3	4	3	3	4	5	4	4	4	0	3	4	5	-	4	-	-	5	5	5	-	5	5	4	3	3
		Post	2	3	1	4	2	3	2	3	0	1	1	4	1	0	3	0	3	-	4	4	-	4	2	1	1	1
21	5	Pre	1	4	1	3	4	5	5	4	0	4	4	4	4	0	4	-	-	5	5	5	-	5	5	5	4	5
		Post	1	4	2	3	4	4	1	3	1	4	2	-	3	4	4	3	2	-	4	3	-	5	4	2	1	2

QUADRO IV (continuação)

COMPOSTO TAXA DE APLICAÇÃO			PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)																									
Nº	APLICAÇÃO	PRE- OU POST-EMERGÊNCIA	Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Av	Ot	Dg	Pu	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn
22	5	Pre	4	4	2	4	1	0	0	4	1	4	4	4	4	4	4	-	-	2	4	5	-	5	5	3	5	5
		Post	2	3	2	3	1	0	0	4	0	0	2	3	0	4	3	0	0	-	2	0	-	0	0	0	0	3
23	5	Pre	4	4	3	4	5	5	5	4	0	4	-	4	4	3	4	-	-	5	5	5	-	5	5	5	5	5
		Post	2	4	4	4	2	1	3	3	2	4	4	4	4	3	3	2	2	-	4	4	-	4	4	4	3	3
24	5	Pre	4	4	3	4	4	5	4	4	0	4	4	4	4	-	4	-	-	5	5	5	-	5	5	4	5	5
		Post	3	4	2	4	3	2	2	3	2	2	3	3	3	4	2	0	1	-	3	3	-	3	3	2	2	2
25	5	Pre	1	3	1	2	1	2	0	2	0	2	4	4	4	0	2	-	-	3	5	4	-	4	4	-	3	3
		Post	3	3	3	4	0	0	3	1	0	-	3	4	-	-	3	0	0	-	1	-	-	4	3	0	0	2

QUADRO IV (continuação)

COMPOSTO			TAXA DE APLICAÇÃO		PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)																										
Nº	APLICAÇÃO	PRE- OU POST-	kg/ha	EMERGÊNCIA	Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Av	Ot	Dg	Pu	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn	
26	5	Pre			0	3	0	4	4	2	1	4	0	3	-	3	-	0	3	-	-	-	1	4	5	-	5	4	4	5	4
		Post			1	3	3	4	1	1	1	2	2	2	4	2	4	2	0	3	0	0	-	4	2	-	2	2	0	2	
33	5	Pre			4	4	2	4	0	1	0	4	0	4	4	-	4	2	4	-	-	-	1	3	3	-	4	3	0	-	1
		Post			0	3	2	4	0	0	0	1	0	3	0	4	1	2	3	0	1	-	3	1	-	2	0	0	0	0	
34	1	Pre			3	4	2	3	2	2	0	4	0	4	4	4	4	1	1	-	-	0	4	-	-	4	3	1	4	3	
		Post			1	3	0	3	0	1	0	3	0	1	2	1	1	4	2	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	
38	5	Pre			1	3	0	4	0	0	0	1	0	3	-	4	2	0	2	-	-	0	0	3	-	2	1	0	0	1	
		Post			0	2	0	1	0	0	0	2	2	0	1	3	0	0	1	0	0	-	0	0	-	1	0	0	0	0	

QUADRO IV (continuação)

COMPOSTO			TAXA DE APLICAÇÃO	PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)																									
Nº	APLICAÇÃO	PRE- OU POST-EMERGÊNCIA	kg/ha	Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Av	Ot	Dg	Pu	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn
39	5	Pre		2	3	1	0	1	2	0	4	0	2	-	4	3	0	2	-	-	0	3	4	-	4	3	1	2	0
		Post		2	3	0	0	0	0	2	0	1	2	3	0	0	1	0	0	1	0	0	-	0	1	-	1	0	0
41	5	Pre		2	1	3	0	0	0	0	3	0	2	2	3	0	-	2	-	-	0	3	1	-	1	1	0	0	0
		Post		1	3	2	2	1	0	0	0	2	0	2	0	2	2	0	0	0	0	-	0	0	-	0	1	0	0
140	5	Pre		3	4	3	2	3	1	2	4	1	3	3	4	3	-	3	-	-	4	4	5	-	4	5	3	1	1
		Post		2	4	0	3	2	0	0	1	2	2	1	3	2	0	-	3	0	0	2	2	-	3	3	0	0	2
141	5	Pre		0	2	0	0	2	0	1	2	0	0	1	2	2	-	2	-	-	0	3	5	-	3	4	3	2	1
		Post		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-	0	0	-	1	-	1	0

.....

QUADRO IV (continuação)

COMPOSTO TAXA DE APLICAÇÃO				PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)																									
Nº	APLICA- ÇÃO	PRE- OU POST- EMERGÊNCIA	kg/ha	Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Ww	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Xa	Ab	Cv	Av	Ot	Dg	Pu	Al	St	Ec	Sh	Ag	Cn
142	5	Pre		3	4	0	2	0	2	3	4	0	2	2	3	2	-	3	-	4	5	5	-	4	5	0	0	0	0
		Post		2	1	0	2	1	0	0	2	1	1	1	3	2	0	2	0	1	-	3	1	-	4	1	1	2	0
143	5	Pre		2	4	1	3	5	2	2	4	0	2	3	4	4	0	4	-	-	4	5	5	-	5	4	0	0	0
		Post		1	2	4	3	1	3	0	2	1	1	1	3	2	0	3	0	0	-	4	0	-	2	0	2	0	2
145	5	Pre		2	3	1	4	3	2	2	3	0	3	-	4	3	0	3	-	-	1	3	5	-	4	3	1	2	0
		Post		1	3	2	1	0	0	0	2	2	2	0	4	2	0	2	0	0	-	0	0	-	3	2	0	0	0

QUADRO V

PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)

COMPOSTO TAXA DE APLICAÇÃO

Nº APLICA- PRE- OU

ÇÃO POST-

kg/ha EMERGÊNCIA

Sb Rp Ct Sy Mz Rc Ww Pi Ca Ga Am Bd Eh Ip Ab Xa Xs Av Al Ag Sh St Dg Ec Ce

71	4	Pre	0	75	0	0	10	0	0	-	-	-	30	50	0	3	85	0	-	0	95	-	85	95	-	95	50
	4	Post	10	3	3	50	0	0	0	-	50	-	50	65	0	0	50	-	0	0	0	0	10	10	10	20	-

74	1	Pre	0	0	50	5	0	-	-	35	0	0	0	0	0	0	10	60	0	-	0	0	-	97	97	-	97	65
	4	Post	0	70	50	35	70	0	0	50	70	45	70	25	40	35	-	30	50	65	20	45	70	60	75	40		

75	1	Pre	10	20	10	0	0	10	0	-	75	-	0	20	20	0	75	10	-	20	95	-	95	95	-	95	50
	1	Post	50	30	30	65	50	0	0	0	50	0	0	50	30	0	50	-	20	0	0	10	20	50	65	20	0

78	4	Pre	0	85	3	0	-	0	0	30	50	20	10	30	30	0	85	0	-	0	0	-	85	95	95	-	95
	4	Post	30	50	65	75	50	0	0	0	75	0	75	50	20	30	75	-	30	0	10	0	20	30	20	0	0

QUADRO V

COMPOSTO			TAXA DE APLICAÇÃO		PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)																									
Nº	APLICAÇÃO	PRE- OU POST-EMERGÊNCIA	Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Rc	Ww	Pi	Ca	Ga	Am	Bd	Eh	Ip	Ab	Xa	Xs	Av	Al	Ag	Sh	St	Dg	Ec	Ce			
79	1	Pre	0	30	30	0	0	0	0	95	50	-	50	50	50	20	50	20	-	30	85	-	50	95	-	95	50			
	1	Post	10	50	0	10	20	0	0	-	85	-	0	10	30	0	30	-	0	0	0	0	0	0	0	0	-			
81	4	Pre	50	95	0	50	0	65	0	0	20	-	75	75	75	-	50	0	-	30	65	-	30	95	-	95	0			
	4	Post	50	-	20	50	0	0	0	-	85	-	20	30	20	30	30	-	0	10	0	0	10	95	3	10	0			
83	1	Pre	0	30	0	0	3	85	0	-	75	-	10	20	20	-	30	0	0	30	95	-	85	95	-	95	50			
	4	Post	65	50	65	65	95	30	65	30	85	20	65	95	50	30	65	-	65	50	50	50	50	95	95	95	50			
88	1	Pre	0	5	80	0	0	0	0	35	50	5	0	0	0	0	75	0	-	5	35	-	95	100	-	100	20			
	4	Post	45	70	40	55	60	0	-	30	70	10	45	45	65	10	55	-	25	20	40	20	60	70	75	45	40			

QUADRO V

PLANTAS TESTADAS (ver o Quadro VI)

COMPOSTO TAXA DE APLICAÇÃO

Nº APLICA- PRE- OU

ÇÃO POST-

kg/ha EMERGÊNCIA

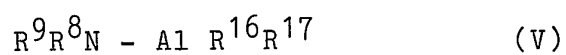
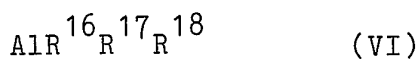
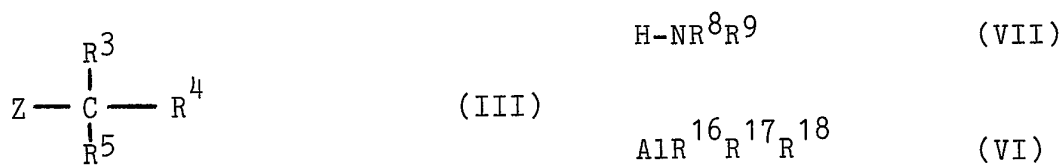
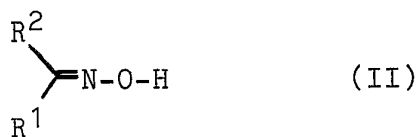
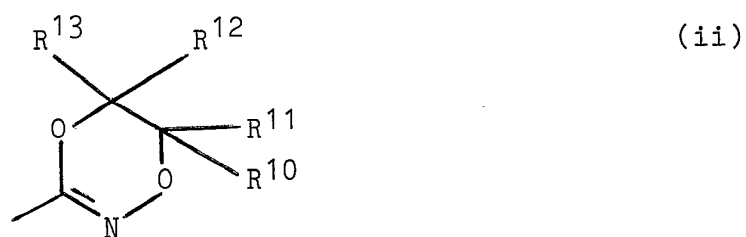
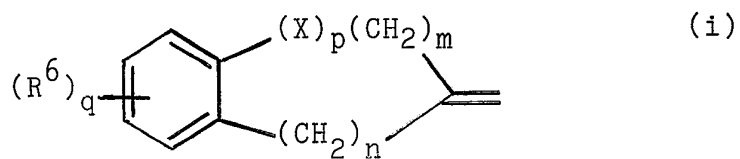
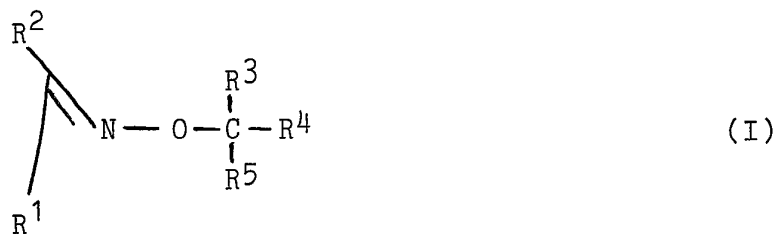
Sb Rp Ct Sy Mz Rc Ww Pi Ca Ga Am Bd Eh Ip Ab Xa Xs Av Al Ag Sh St Dg Ec Ce

91	4	Pre	0	20	0	0	30	0	3	0	65	-	0	0	0	0	20	0	-	0	0	-	30	95	95	95	0
	4	Post	10	50	65	10	3	0	0	10	0	-	0	30	65	0	75	-	10	95	75	0	50	0	0	0	0
116	1	Pre	10	20	0	0	20	10	0	-	50	-	50	20	20	0	20	0	-	50	75	-	65	95	-	95	30
	1	Post	50	20	65	65	50	3	0	0	10	0	0	50	50	30	30	-	30	10	3	0	30	3	10	20	0

QUADRO VI

Sb	Beterraba sacarina
Rp	Colza
Ct	Algodoeiro
Sy	Soja
Mz	Milho
Ww	Trigo de Inverno
Re	Arroz
Sn	<u>Senecio vulgaris</u>
Ip	<u>Ipomoea purpurea</u>
Am	<u>Amaranthus retroflexus</u>
Pi	<u>Polygonum aviculare</u>
Ca	<u>Chenopodium album</u>
Po	<u>Portulaca oleracea</u>
Xa	<u>Xanthium spinosum</u>
Ab	<u>Abutilon theophrastii</u>
Cv	<u>Convolvulus arvensis</u>
Ot/Av	Aveia (cultivada em teste pré-emergência e <u>Avena fatua</u> (aveia selvagem) em teste post-emergência)
Dg	<u>Digitaria sanguinalis</u>
Pu	<u>Poa annua</u>
Al	<u>Alopecurus myosuroides</u>
St	<u>Setaria viridis</u>
Ec	<u>Echinochloa crus-galli</u>
Sh	<u>Sorghum halepense</u>
Ag	<u>Agropyron repens</u>
Cn	<u>Cyperus rotundus</u>
Ga	<u>Galium aparine</u>
Am	<u>Amaranthus retroflexus</u>
Bd	<u>Bidens pilosa</u>
Eh	<u>Euphorbia heterophylla</u>
Xs	<u>Xanthium strumarium</u>
Ce	<u>Cyperus esculentes</u>

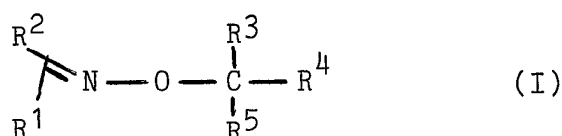
FÓRMULAS QUÍMICAS
(na memória descritiva)



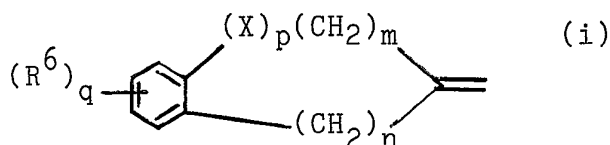
REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de um composto de fórmula (I)



em que R^1 é alquilo, arilo opcionalmente substituído ou heterociclido opcionalmente substituído;
 R^2 é hidrogénio, alquilo inferior opcionalmente substituído, alcoxi inferior, ciclo-alquilo, halo-alquilo, tio-alquilo inferior, halo ou ciano; ou o grupo R^1 é um grupo de sub-fórmula (i):



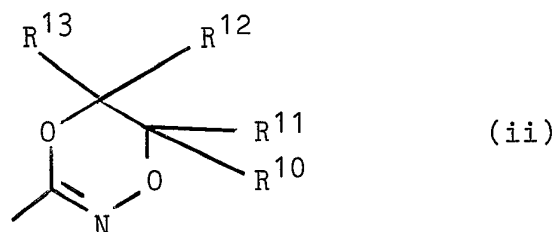
em que q é 0 ou um número inteiro entre 1 e 4 e grupos R^6 são independentemente seleccionados entre hidroxil, alquilo, alcoxi, alquil-carbonyl, halogénio, nitrilo, nitro, halo-alquilo e halo-alcoxi; X é oxigénio ou enxofre, p é 0 ou 1, n é 0 ou 1 e m é 1, 2 ou 3 na condição de quando n for 0, $p+m$ será 2 ou 3 e quando n for 1, $p+m$ será 1 ou 2;

R^3 e R^4 são independentemente seleccionados entre hidrogénio, halo, alquilo ou alcoxi ou R^3 e R^4 em conjunto com o átomo de carbono ao qual estão ligados formam um anel carbocíclico; e R^5 é CN , CO_2R^7 em que R^7 é hidrogénio, um catião ou um grupo de esterificação;

um grupo $-\text{CYNR}^8\text{R}^9$ em que Y é oxigénio ou enxofre e R^8 e R^9 são independentemente seleccionados entre hidrogénio, hidroxil, alquilo ou alcoxi ou em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão ligados formam um anel heterocíclico; ou R^8 em conjunto com

R^3 e o grupo $-\text{C}(=\text{O})\text{N}-$ ao qual está ligado forma um anel heterocíclico,

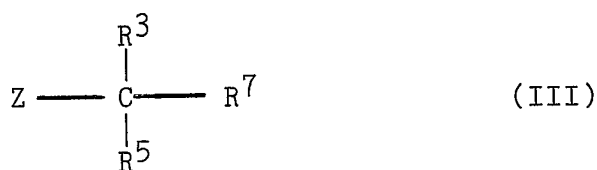
ou R^5 é um grupo da sub-fórmula (ii)



em que R^{10} , R^{11} , R^{12} e R^{13} são independentemente seleccionados entre hidrogénio ou alquilo; ou um grupo $\text{S}(\text{O})_r$ R^{14} em que r é 0, 1 ou 2 e R^{14} é hidroxí, alquilo inferior ou arilo, caracterizado por se fazer reagir um composto de fórmula (II)



em que R^1 e R^2 são como definido em relação à fórmula (I); com um composto de fórmula (III)



em que R^3 , R^4 e R^5 são como definido em relação à fórmula (I) e Z é um grupo removível na presença de uma base; e depois se desejado se converter o grupo R^5 num grupo diferente.

- 2a -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por R^3 e R^4 serem diferentes de hidrogénio.



- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por R⁵ ser um grupo CYNR⁸R⁹.

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por Y ser oxigênio.

- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por R¹ ser fenilo opcionalmente substituído.

- 6ª -

processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o R¹ do anel fenilo possuir pelo menos um substituinte na posição orto do anel.

- 7ª -

Processo para a preparação de uma composição herbicida caracterizado por se incorporar como ingrediente ativo um composto de fórmula I quando preparado de acordo com a reivindicação 1 em associação com um veículo ou diluente aceitável em agricultura.

- 8ª -

Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por adicionalmente se incorporar outro composto herbicida.

A requerente reivindica a prioridade do pedi-

do de patente britânico apresentado em 14 de Junho de 1990, sob o nº. 9013352.1.

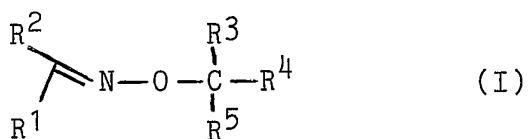
Lisboa, 14 de Junho de 1991

A handwritten signature in black ink, consisting of several horizontal strokes followed by a large, sweeping loop and a final downward stroke.

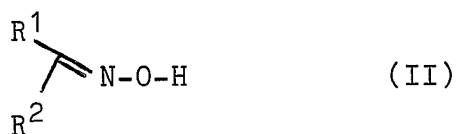
RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE ÉTER OXIMA E DE COMPOSIÇÕES HERBICIDAS QUE O CONTÊM"

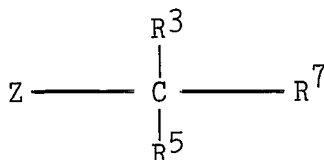
A invenção refere-se a um processo para a preparação de um composto de fórmula (I)



que compreende fazer-se reagir um composto de fórmula (II)



com um composto de fórmula (III)



e depois se desejado converter-se o grupo R^5 num grupo diferente.