

(11) Número de Publicação: **PT 976737 E**

(51) Classificação Internacional:

**C07D 231/44** (2007.10) **C07D 401/12** (2007.10)

**C07D 403/12** (2007.10) **C07D 405/12** (2007.10)

**C07D 409/12** (2007.10) **C07D 417/12** (2007.10)

**C07D 231/38** (2007.10) **A01N 43/56** (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **1998.04.06**

(30) Prioridade(s): **1997.04.07 JP 8791697**

(43) Data de publicação do pedido: **2000.02.02**

(45) Data e BPI da concessão: **2009.06.10**  
**147/2009**

(73) Titular(es):

**NIHON NOHYAKU CO., LTD.**

**2-5, NIHONBASHI 1-CHOME, CHUO-KU TOKYO**  
**103-0027 JP**

(72) Inventor(es):

**NOBUO KYOMURA JP**  
**SHUKO OKUI JP**  
**TOSHIKI FUKUCHI JP**  
**KEN TANAKA JP**

(74) Mandatário:

**JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO**  
**R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA PT**

(54) Epígrafe: **DERIVADOS DE PIRAZOLE, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, PRODUTOS INTERMÉDIOS E AGENTE DE CONTROLO DE PRAGAS QUE CONTÉM COMO INGREDIENTE ACTIVO UM DESSES DERIVADOS**

(57) Resumo:

## DESCRIÇÃO

### **DERIVADOS DE PIRAZOLE, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, PRODUTOS INTERMÉDIOS E AGENTE DE CONTROLO DE PRAGAS QUE CONTÉM COMO INGREDIENTE ACTIVO UM DESSES DERIVADOS**

A presente invenção tem por objecto um novo derivado de 1-aril-3-ciano-5-(het)arilalquilaminopirazole, um processo para a sua produção e um pesticida que o contém como ingrediente activo, tal como um insecticida para a agricultura e a horticultura

Nos campos da agricultura e da horticultura, já se desenvolveu uma vasta gama de insecticidas e já se pôs em prática o seu uso com o fim de controlar vários insectos prejudiciais.

Os compostos de pirazole conhecidos por terem actividade insecticida incluem derivados de amino-3-ciano-1-fenilpirazole substituídos em 5 posições descritos no pedido de patente de invenção japonesa, publicado e não examinado 63-316771, derivados de 1-aril-5-(het)arilmetilaminopirazole descritos no pedido de patente de invenção japonesa, publicado e não examinado 01-47768 e derivados de 1-aril-3-ciano-5-(het)arilmetilidenoimino-pirazole descritos no pedido de patente de invenção japonesa, publicado e não examinado 5-148240.

A patente EP-A-0 234 119 tem por objecto um processo de pesticidas utilizando N-fenilpirazoles específicos. Na patente EP-A-0 418 016 descrevem-se alguns derivados de N-fenilpirazole.

Contudo, estes insecticidas para a agricultura e para a horticultura não são necessariamente satisfatórios no que respeita a todos os efeitos insecticidas, espectro insecticida, segurança e similares.

A emergência de estirpes de insectos prejudiciais que adquiriram resistência aos insecticidas comercialmente disponíveis tornou-se agora um problema sério. Por exemplo, vários insectos que têm vindo a desenvolver resistência a vários tipos de pesticidas (por exemplo, compostos organofosforosos), têm aparecido em vários sítios de cultivo de vegetais, frutas, flores, chás, trigo, arroz, etc. O controlo de várias pragas causadas por estas pragas de insectos está a tornar-se crescentemente difícil de ano para ano e espera-se o desenvolvimento de um novo pesticida com base numa única estrutura.

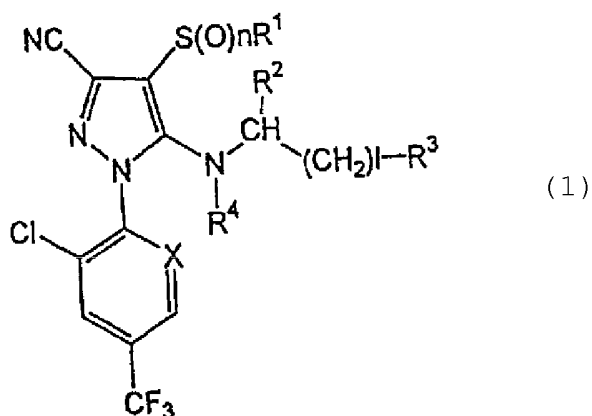
Embora haja alguns pesticidas em relação aos quais os elementos patogénicos e as pragas de insectos ainda não adquiriram resistência, tal como compostos de ditiocarbamato e compostos de ftalimida, não são preferidos de um ponto de vista da poluição ambiental porque, em geral, têm que ser aplicados em grandes quantidades ou frequentemente.

De acordo com isto, procura-se intensamente desenvolver um novo pesticida que exiba um excelente efeito insecticida, um largo espectro insecticida e uma elevada segurança com impactos reduzidos no ambiente.

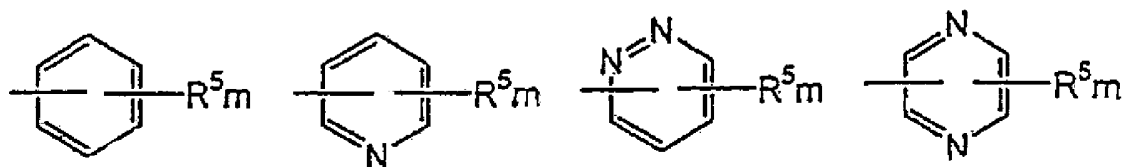
Constitui um objecto da presente invenção providenciar um novo pesticida que exiba um excelente efeito insecticida, um largo espectro insecticida e uma elevada segurança com impactos reduzidos no ambiente. Mais

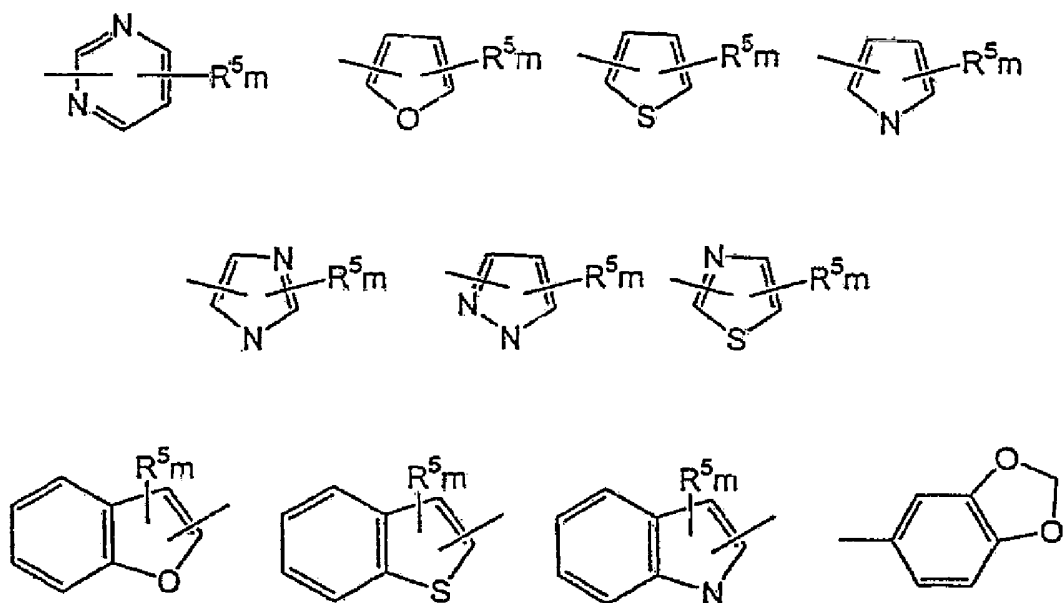
especificamente, constitui um objecto da presente invenção providenciar derivados de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilaminopirazole com a utilidade anterior e um processo para sintetizá-los eficientemente.

Como resultado de investigações extensivas, o inventor da presente invenção encontrou um novo composto de pirazole representado pela fórmula que se mostra a seguir que é o composto que possui as características mencionadas antes e assim completou a presente invenção. Assim, a essência da presente invenção repousa num derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilaminopirazole representado pela fórmula geral (1):

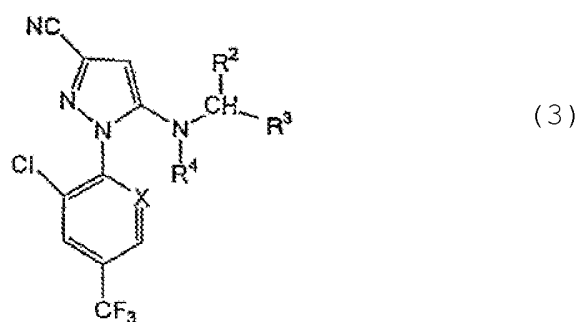


na qual  $R^1$  representa um grupo alquilo com 1 a 4 átomos de carbono (daqui para a frente o número do átomos de carbono será expresso por "C1-C4") ou um grupo halogenoalquilo C1-C8;  $R^2$  representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C1-C4;  $R^3$  representa





em que  $R^5$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalquilo C1-C8, um grupo alcoxi C1-C4, um grupo fenoxi que pode estar substituído com um grupo alcoxi C1-C4 ou um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalcoxi C1-C4, um grupo alquiltio C1-C4, um grupo (alquil C1-C4)-sulfinilo, um grupo (alquil C1-C4)-sulfonilo, um átomo de halogéneo, um grupo nitro ou um grupo ciano; m representa 0, 1 ou 2; e  $R^4$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo alquilo C1-C4, um grupo acilo C1-C5; X representa um átomo de azoto ou um átomo de carbono substituído por halogéneo; e n representa 0, 1 ou 2; um processo para a sua produção; um seu produto intermédio representado pela fórmula geral (3) que se segue:



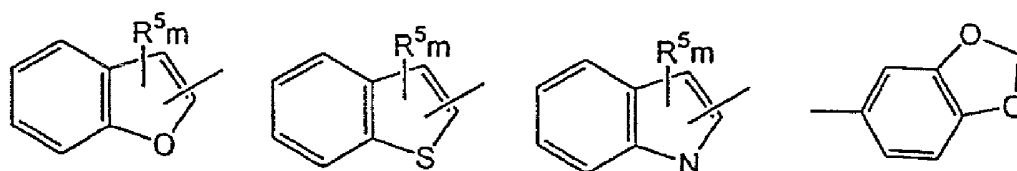
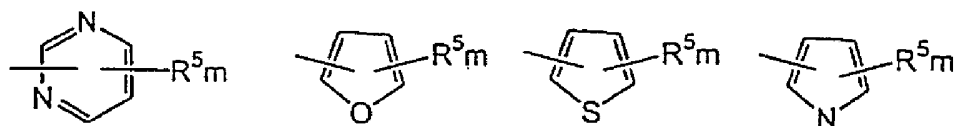
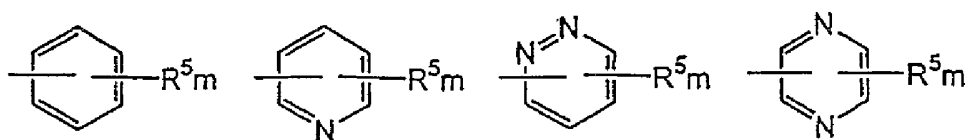
na qual  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  e X têm os significados definidos antes; e a sua utilização como pesticida.

A presente invenção será descrita em detalhe.

Nos compostos representados pela fórmula geral (1),  $R^1$  representa um grupo alquilo C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metilo, um grupo etilo, um grupo n-propilo, um grupo isopropilo, um grupo n-butilo, um grupo isobutilo, um grupo sec-butilo ou um grupo t-butilo; ou um grupo halogenoalquilo C1-C8 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo difluorometilo, um grupo trifluorometilo, um grupo 2-fluoroetilo, um grupo 2-cloroetilo, um grupo 2,2,2-trifluoroetilo, um grupo 2,2,2-tricloroetilo, um grupo 3-cloropropilo, um grupo 3-bromopropilo, um grupo 3,3,3-trifluoropropilo, um grupo 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, um grupo 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, um grupo 2,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropilo, um grupo 1,3-difluoro-2-propilo, um grupo 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo, um grupo 3,3,3-tricloropropilo, um grupo 4-clorobutilo, um grupo 4,4,4-trifluorobutilo, um grupo 3,3,4,4,4-pentafluorobutilo, um grupo 5,5,5-trifluoropentilo ou um grupo 6,6,6-trifluoro-hexilo. Entre eles prefere-se um grupo alquilo C1-C4 ou um grupo halogenoalquilo C1-C4.

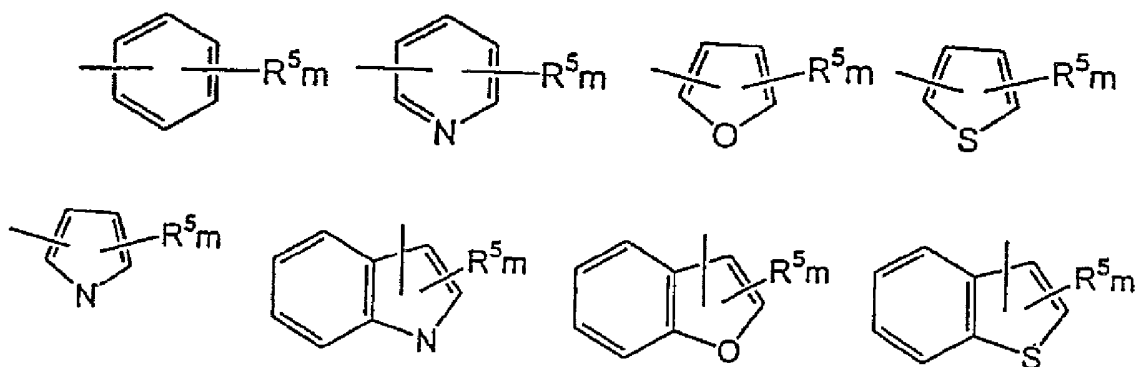
$R^2$  representa um átomo de hidrogénio; ou um grupo alquilo C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metilo, um grupo etilo, um grupo n-propilo, um grupo isopropilo, um grupo n-butilo, um grupo isobutilo, um grupo sec-butilo ou um grupo t-butilo. Entre eles prefere-se um átomo de hidrogénio.

$R^3$  representa



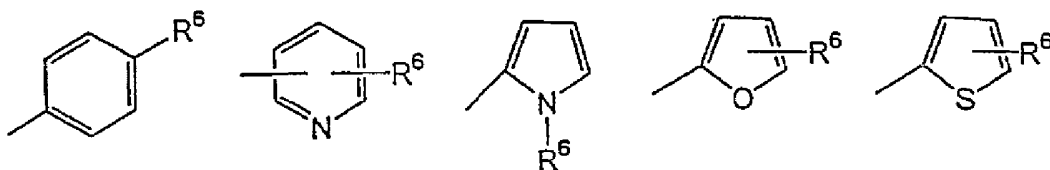
em que  $R^5$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo, um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalquilo C1-C8, um grupo alcoxi C1-C4, um grupo fenoxi que pode estar substituído com um grupo alcoxi C1-C4 ou um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalcoxi C1-C4, um grupo alquiltio C1-C4, um grupo (alquil C1-C4)-sulfinilo, um grupo (alquil C1-C4)-sulfonilo, um átomo de halogéneo, um grupo nitro ou um grupo ciano; e m representa 0, 1 ou 2.

Os preferidos entre eles são:



em que  $R^5$  e  $m$  têm os significados definidos antes.

Ainda preferidos são:



em que  $R^6$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo, um grupo alquilo C1-C2, um grupo alcoxi C1-C2, um grupo halogenoalcoxi C1-C2, um grupo alquiltio C1-C2, um átomo de halogéneo, um grupo nitro ou um grupo ciano.

$R^5$  representa um átomo de hidrogénio; um grupo hidroxilo; um grupo alquilo C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metilo, um grupo etilo, um grupo n-propilo, um grupo isopropilo, um grupo n-butilo, um grupo isobutilo, um grupo sec-butilo ou um grupo t-butilo; um grupo halogenoalquilo C1-C8 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo difluorometilo, um grupo trifluorometilo, um grupo 2-fluoroetilo, um grupo 2-cloroetilo, um grupo 2,2,2-trifluoroetilo, um grupo 2,2,2-tricloroetilo, um grupo 3-cloropropilo, um grupo 3-bromopropilo, um grupo 3,3,3-trifluoropropilo, um grupo 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, um grupo 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, um grupo 2,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropilo, um grupo 2,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropilo, um grupo 1,3-difluoro-2-propilo, um grupo 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo, um grupo 3,3,3-tricloropropilo, um grupo 4-clorobutilo, um grupo 4,4,4-trifluorobutilo, um grupo 3,3,4,4,4-pentafluorobutilo, um grupo 5-cloropentilo ou um grupo 6,6,6-trifluoro-hexilo; um grupo alcoxi C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo n-propoxi, um grupo isopropoxi, um grupo n-butoxi, um grupo isobutoxi, um grupo sec-butoxi, ou

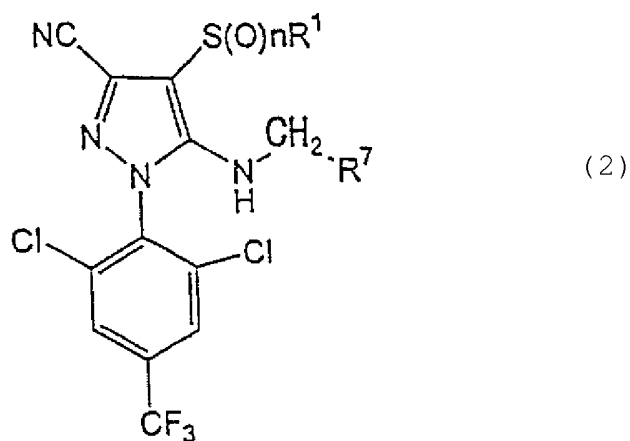
um grupo t-butoxi; um grupo fenoxi que pode estar substituído com um grupo alcoxi C1-C4 ou um grupo alquilo C1-C4; um grupo halogenoalcoxi C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo difluorometoxi, um grupo trifluorometoxi, um grupo 2-fluoroetoxi, um grupo 2-cloroetoxi, um grupo 2,2,2-trifluoroetoxi, um grupo 2,2,2-tricloroetoxi, um grupo 3-cloropropoxi, um grupo 3-bromopropoxi, um grupo 3,3,3-tri-fluoropropoxi, um grupo 2,2,3,3-tetrafluoropropoxi, um grupo 2,2,3,3,3-pentafluoropropoxi, um grupo 2,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropoxi, um grupo 2,2-dicloro-3,3,3-trifluoro-propoxi, um grupo 1,3-difluoro-2-propoxi, um grupo 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propoxi, um grupo 3,3,3-tricloro-propoxi, um grupo 4-clorobutoxi, um grupo 4,4,4-tri-fluorobutoxi ou um grupo 3,3,4,4,4-pentafluorobutoxi; um grupo alquiltio C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metiltio, um grupo etiltio, um grupo n-propiltio, um grupo isopropiltio, um grupo n-butiltio, um grupo isobutiltio, um grupo sec-butiltio, ou um grupo t-butiltio; um grupo (alquil C1-C4)-sulfinilo de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metilsulfinilo, um grupo etilsulfinilo, um grupo n-propilsulfinilo, um grupo isopropilsulfinilo, um grupo n-butilsulfinilo, um grupo iso-butilsulfinilo, um grupo sec-butilsulfinilo, ou um grupo t-butilsulfinilo; um grupo (alquil C1-C4)-sulfonilo de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metilsulfonilo, um grupo etilsulfonilo, um grupo n-propilsulfonilo, um grupo isopropilsulfonilo, um grupo n-butilsulfonilo, um grupo isobutilsulfonilo, um grupo sec-butilsulfonilo ou um grupo t-butilsulfonilo; um átomo de halogéneo; um grupo nitro; ou ciano. Entre eles os preferidos são um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo, um grupo alquilo C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, um grupo alcoxi C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, um grupo halogenoalcoxi C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, um

grupo alquiltio C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, um grupo nitro ou um grupo ciano.

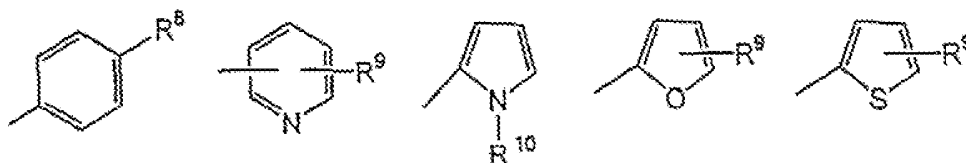
R<sup>6</sup> representa um átomo de hidrogénio; um grupo hidroxilo; um grupo metilo ou um grupo etilo; um grupo metoxi ou um grupo etoxi; um grupo halogenoalcoxi C1-C2, tal como um grupo difluorometoxi, um grupo trifluorometoxi, um grupo 2-fluoroetoxi, um grupo 2-cloroetoxi, um grupo 2,2,2-trifluoroetoxi ou um grupo 2,2,2-tricloroetoxi; um grupo alquil C1-C2 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metiltio, um grupo etiltio, um grupo n-propiltio, um grupo isopropiltio, um grupo n-butiltio, um grupo isobutiltio, um grupo sec-butiltio ou um grupo t-butiltio; um átomo de halogéneo; um grupo nitro; ou um grupo ciano.

R<sup>4</sup> representa um átomo de hidrogénio, um grupo alquilo C1-C4 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metilo, um grupo etilo, um grupo n-propilo, um grupo isopropilo, um grupo n-butilo, um grupo isobutilo, um grupo sec-butilo ou um grupo t-butilo; ou um grupo acilo C1-C5 de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metilcarbonilo, um grupo etilcarbonilo, um grupo n-propilcarbonilo, um grupo isopropilcarbonilo, um grupo n-butilcarbonilo, um grupo isobutilcarbonilo, um grupo sec-butilcarbonilo ou um grupo t-butilcarbonilo. Entre eles prefere-se um átomo de hidrogénio, um grupo alquilo C1-C4 de cadeia linear ou um grupo acilo C1-C4 de cadeia linear.

Entre os compostos da presente invenção, os preferidos são os que são representados pela fórmula geral (2):



em que  $R^1$  e  $n$  têm os significados definidos antes;  $R^7$  representa

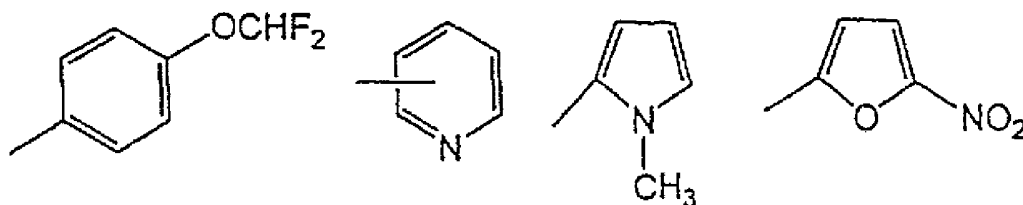


$R^8$  representa um grupo alcoxi C1-C2, um grupo halogenoalcoxi C1-C2, um grupo alquiltio C1-C2, um grupo nitro ou um grupo ciano;

$R^9$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo, um grupo alcoxi C1-C2, um grupo halogenoalcoxi C1-C2 ou um grupo nitro; e

$R^{10}$  representa um grupo alquilo C1-C2.

Ainda preferidos são os compostos em que  $R^7$  representa



No composto descrito antes, o substituinte  $R^8$  representa um grupo metoxi ou um grupo etoxi; um grupo halogenoalcoxi C1-C2, tal como um grupo difluorometoxi, um grupo trifluorometoxi, um grupo 2-fluoroetoxi, um grupo 2-cloroetoxi, um grupo 2,2,2-trifluoroetoxi ou um grupo

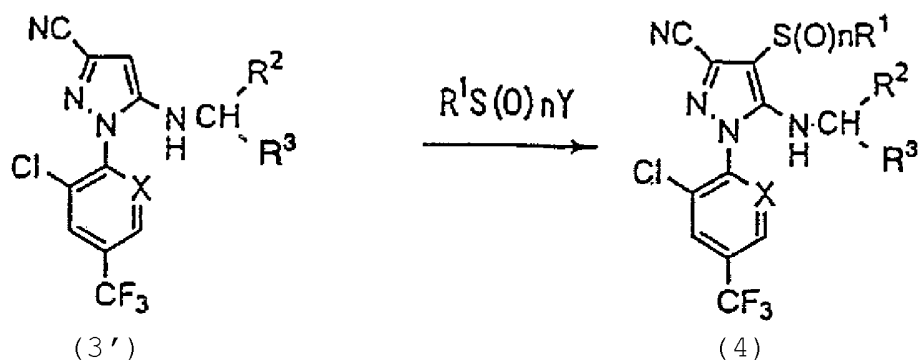
2,2,2-tricloroetoxi; um grupo metiltio ou um grupo etiltio; um grupo nitro; ou um grupo ciano.

$R^9$  representa um átomo de hidrogénio; um grupo hidroxilo; um grupo halogenoalcoxi C1-C2, tal como um grupo difluorometoxi, um grupo trifluorometoxi, um grupo 2-fluoroetoxi, um grupo 2-cloroetoxi, um grupo 2,2,2-trifluoroetoxi ou um grupo 2,2,2-tricloroetoxi; ou um grupo nitro.

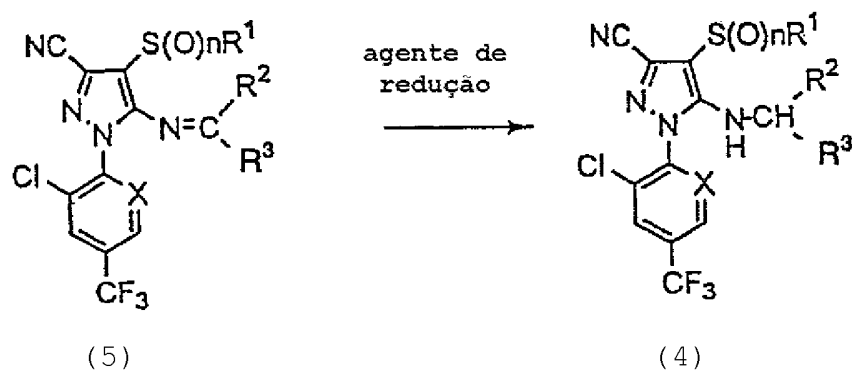
$R^{10}$  representa um grupo metilo ou um grupo etilo.

Os compostos representados pela fórmula geral (1) preparam-se, por exemplo, de acordo com os esquemas de reacção 1 a 3 que se seguem:

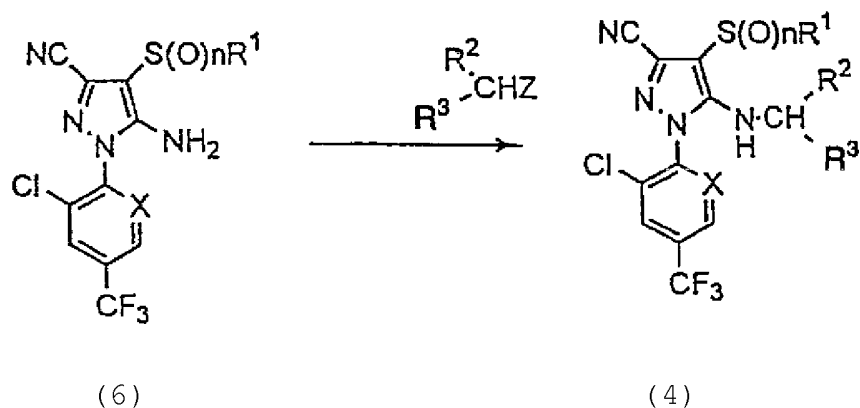
**Esquema de reacção 1:**



**Esquema de reacção 2:**



### Esquema de reacção 3:



em que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $X$  e  $n$  têm os significados definidos antes;  $Y$  representa um átomo de halogéneo, um grupo hidroxilo ou um seu sal ou um grupo dialquilamino; e  $Z$  representa um grupo eliminável, tal como um átomo de halogéneo, um grupo hidroxilo, etc.

O processo do esquema de reacção 1 é caracterizado pelo facto de se introduzir  $S(O)_nR^1$  no composto de fórmula geral (3).

Esta reacção realiza-se permitindo que  $R^1S(O)_n-Y$  (em que  $Y$  e  $n$  are têm os significados definidos antes) reaja com o composto de fórmula (3) no seio de um dissolvente, se desejado, na presença de uma base a  $0^\circ$  até  $150^\circ\text{C}$ , preferencialmente  $0$  a  $100^\circ\text{C}$ . As bases úteis na reacção incluem o tosilato de um composto de amina, por exemplo dimetilamina ou piridina e normalmente utilizam-se bases inorgânicas tal como carbonatos de metais alcalinos. A base utiliza-se numa quantidade de  $0,5$  a  $2,0$  equivalentes molares, preferencialmente  $0,8$  a  $1,5$  equivalentes molares em relação ao composto (3').

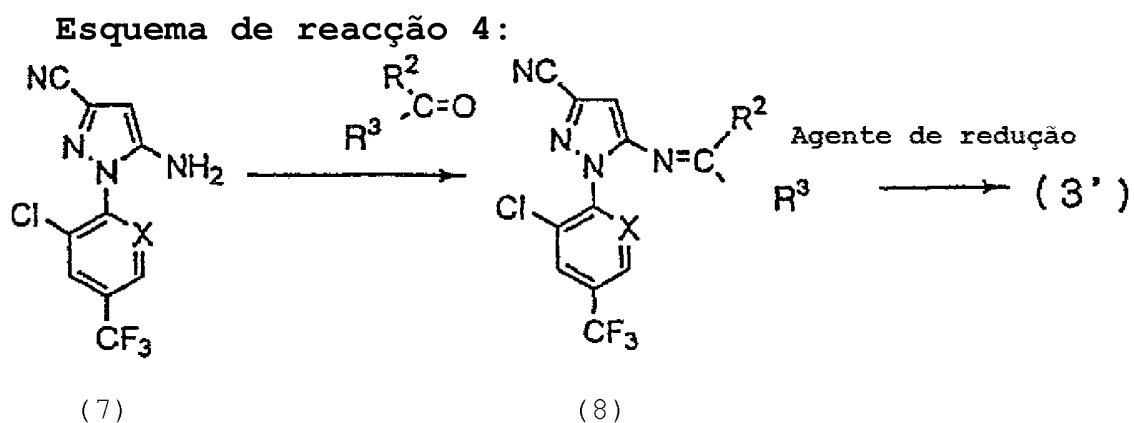
Os dissolventes úteis na reacção incluem hidrocarbonetos aromáticos tal como benzeno, tolueno e

xileno; cetonas tal como acetona e metil-etil-cetona; hidrocarbonetos halogenados tais como clorofórmio e cloreto de metileno; e dissolventes polares tal como tetra-hidrofurano e N,N-dimetilformamida.

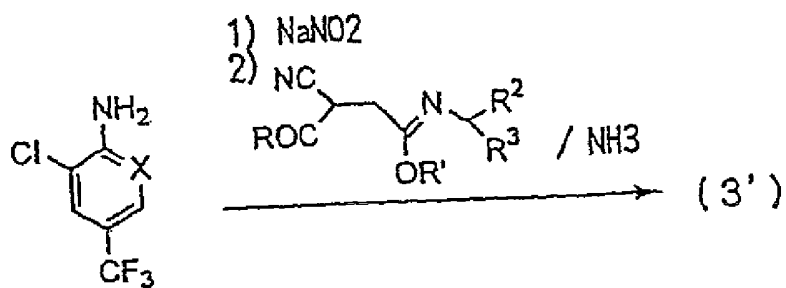
De acordo com a necessidade, introduz-se  $R^4$  no átomo de azoto quer antes quer depois da reacção anterior. Por exemplo, obtém-se o composto (3) deixando  $R^4Z$  (em que Z representa um grupo eliminável, por exemplo, um átomo de halogéneo, um grupo hidroxilo, etc.) reagir no composto (3') ou um seu derivado de metal alcalino num dissolvente, na presença ou na ausência de uma base a  $0^\circ$  até  $150^\circ\text{C}$ . Os dissolventes úteis nesta reacção incluem hidrocarbonetos aromáticos tal como benzeno, tolueno e xileno; cetonas tal como acetona e metil-etil-cetona; hidrocarbonetos halogenados tais como clorofórmio e cloreto de metileno; tetra-hidrofurano e N,N-dimetilformamida.

As bases úteis nesta reacção incluem bases orgânicas tais como piridina e trietilamina e carbonatos de metais alcalinos.

Os compostos representados pela fórmula geral (3) preparam-se, por exemplo, de acordo com os esquemas de reacção 4 a 7 que se seguem:



Esquema de reacção 5:

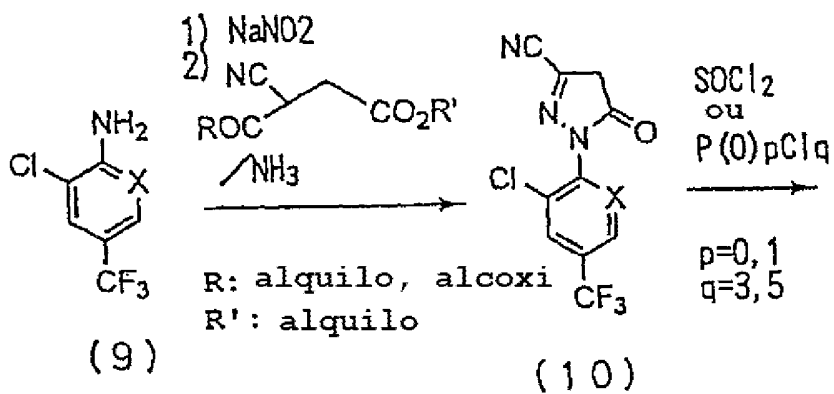


(9)

R: alquilo, alcoxi

R': alquilo

Esquema de reacção 6:



(9)

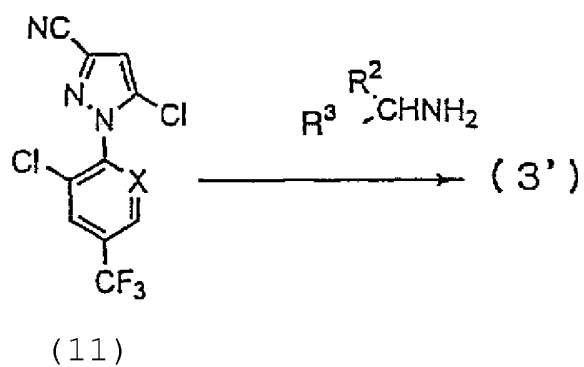
R: alquilo, alcoxi

R': alquilo

(10)

SOCl<sub>2</sub>  
ou  
P(O)pCl<sub>q</sub>

p=0, 1  
q=3, 5



(11)



O dissolvente utilizado inclui dissolventes polares tal como éteres, por exemplo, éter de dietilo, dioxano e tetra-hidrofurano e álcoois, por exemplo, metanol, etanol e propanol.

O composto representado pela fórmula geral (5) pode-se preparar, por exemplo, de acordo com o processo descrito num pedido de patente japonesa publicado e não examinado 5-148240.

O processo do esquema de reacção 3 é caracterizado pelo facto de o composto de fórmula geral (6) ser (het)arilalquilado. No esquema. Z representa um grupo eliminável tal como um átomo de halogéneo e um grupo hidroxilo.

A reacção realiza-se deixando reagir o composto (6) ou um seu derivado de metal alcalino e  $R^3R^2CHZ$  (em que  $R^2$ ,  $R^3$  e Z têm o significado definido antes) num dissolvente, na presença, se desejado, de uma base a  $0^\circ$  até  $150^\circ C$ . Os dissolventes úteis nesta reacção incluem hidrocarbonetos aromáticos tal como benzeno, tolueno e xileno; cetonas tal como acetona e metil-etil-cetona; hidrocarbonetos halogenados tais como clorofórmio e cloreto de metileno; tetra-hidrofurano e N,N-dimetilformamida.

As bases utilizadas nesta reacção incluem bases orgânicas tais como piridina e trietilamina e carbonatos de metais alcalinos.

Os compostos representados pela fórmula geral (1), de acordo com a presente invenção, são úteis na agricultura, na horticultura e em campos relacionados com a limpeza e higiene, gado e animais domésticos como agentes de controlo

de pragas tal como artrópodes (especialmente traças e insectos), nemátodos, vermes e protozoários. Especificamente, os compostos que têm elevadas actividades de controlo nos ovos e nas larvas de *Hemiptera*, tal como *Delphacidae* (por exemplo, *Sogatella furcifera*, *Nilaparvata lugens*, e *Laodeiphax striatellus*), *Deltocephalidae* (por exemplo, *Nephotettix cincticeps* e *Tettigella viridis*) e *Aphididae* (por exemplo, *Myzus persicae*); *Lepidoptera*, tal como *Spodoptera litera*, *Chilo suppressalis*, *Cuapha locrocis medinails* e *Plutella xylostella*; *Coleoptera*, tal como *Callosobruchus chinensis*; *Diptera*, tal como *Musca domestica*, *Aedes aegypti*, e *Culex pipiens pallens*; e *Orthoptera* e por isso são úteis como um ingrediente activo de insecticidas para a agricultura e a horticultura. Os insectos que são controláveis pelos compostos da presente invenção não se limitam a estes exemplos.

Na utilização dos compostos da presente invenção como insecticidas para a agricultura e para a horticultura, eles podem ser utilizados de forma isolada mas preferencialmente são formulados numa composição em conjunto com os adjuvantes que normalmente se utilizam nesta técnica. Embora não estando limitadas, as formas de insecticidas para a agricultura e para a horticultura incluem concentrados emulsionáveis, pós molháveis, poeiras, produtos dispersíveis, pós, grânulos, comprimidos, óleos, aerossóis e fumigantes. Estas preparações podem compreender um ou mais compostos da presente invenção como ingrediente activo.

Os adjuvantes são utilizados em preparações insecticidas para a agricultura e para a horticultura com a finalidade de melhorar o efeito insecticida, a estabilidade das preparações, melhorar a dispersibilidade e similares.

Os adjuvantes úteis incluem veículos (diluentes), aspersores, emulsionantes, agentes de molhagem, dispersantes e desintegrantes. Os veículos líquidos apropriados incluem água; hidrocarbonetos aromáticos tal como tolueno e xileno; álcoois tal como metanol, butanol e glicol; cetonas tal como acetona; amidas tal como dimetilformamida; sulfóxidos tal como dimetil-sulfóxido; metilnaftaleno; ciclo-hexano; óleos animais ou vegetais; e ácidos gordos. Exemplos de veículos sólidos apropriados são argila, caulino, talco, terras de diatomáceas, sílica, carbonato de cálcio, montmorilonite, bentonite, feldspato, quartzo, alumina, serradura, nitrocelulose, amido e goma-arábica. Os tensioactivos genéricos servem como emulsionantes ou como dispersantes. Por exemplo, são úteis agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, não iónicos ou anfotéricos, tal como sulfatos de sódio e álcool superior, cloreto de esteariltrimetilamónio, éteres de polioxietileno e alquilfenilo e lauril-betaína. Além disso, pode-se utilizar dispersantes tal como éter de polioxietileno e éter de nonilfenilo e éter de polioxietileno e laurilfenilo; agentes de molhagem tal como sulfo-succinatos de dialquilo; agentes de fixação, tal como carboximetilcelulose e álcool polivinílico; e desintegrantes, tal como sulfonato de lignina e sódio e laurilsulfato de sódio.

A concentração do ingrediente activo nos insecticidas para a agricultura e para a horticultura selecciona-se no intervalo de 0,1 a 99,5 %, sendo decidido, aproximadamente, de acordo com várias condições tal como a forma da preparação e o processo de aplicação. Por exemplo, uma concentração de ingrediente activo apropriada é de cerca de 0,5 a 20 % em peso, preferencialmente 1 a 10 % em peso, nas poeiras; cerca de 1 a 90 % em peso, preferencialmente 10 a 80 % em peso, em pós molháveis; ou cerca de 1 a 90 % em

peso, preferencialmente 10 a 40% em peso, em concentrados emulsionáveis.

Os concentrados emulsionáveis são preparados misturando o composto da presente invenção como ingrediente activo com um dissolvente, um agente tensioactivo, etc. Dilui-se o concentrado emulsionável para uma concentração prescrita para a sua utilização. Os pós molháveis são preparados misturando o ingrediente activo com um veículo sólido, um agente tensioactivo, etc., sólidos. Pode-se aplicar o pó molhável diluído para uma concentração prescrita. Os pós são preparados misturando o ingrediente activo com um veículo sólido, etc. e podem-se aplicar tal qual. Os grânulos são preparados misturando o ingrediente activo com um veículo sólido, um agente tensioactivo, etc., seguido de granulação. Os grânulos podem ser aplicados tal qual. A descrição anterior sobre os processos de preparação das várias formas das composições descritas antes não pretendem limitar a presente invenção e um especialista na matéria pode seleccionar um processo apropriado de acordo com o ingrediente activo e a finalidade da aplicação.

Os insecticidas para a agricultura e a horticultura da presente invenção compreendem o composto da presente invenção como ingrediente activo e podem ainda conter ingredientes activos opcionais tal como bactericidas, insecticidas, miticidas, herbicidas, reguladores do crescimento de insectos, fertilizantes, condicionadores do solo, etc.

A utilização de insecticidas para a agricultura e a horticultura de acordo com a presente invenção não está particularmente restrita e eles podem ser utilizados para o tratamento foliar por pulverização, aplicação por

submersão, tratamento do solo para a pré-emergência, tratamento das sementes e similares.

Para o tratamento foliar por pulverização, aplica-se uma solução com uma concentração de 5 a 1000 ppm, preferencialmente 10 a 500 ppm, numa quantidade de cerca de 100 a 200 l por 10 ares. Para a aplicação por submersão, espalham-se grânulos com um teor de ingrediente activo de 5 a 15 %, numa quantidade de 1 a 10 kg por 10 ares. Para o tratamento do solo, aplica-se uma solução com uma concentração de 5 a 1000 ppm, numa quantidade de cerca de 1 a 10 l por m<sup>2</sup>. Para o tratamento das sementes, aplica-se uma solução com uma concentração de 10 a 1000 ppm, numa quantidade de cerca de 10 a 100 ml por kg de sementes.

A utilização do insecticida para gado ou animais de companhia, de acordo com a presente invenção, não tem restrições particulares. A preparação pode ser aplicada de qualquer maneira, por exemplo, aplicando à coleira do animal doméstico ou pulverizando o gado.

A presente invenção será agora ilustrada com maior detalhe com referência aos exemplos, mas deve entender-se que a presente invenção não está limitada por eles.

#### EXEMPLO 1

Preparação de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-(4-piridilmetilamino)pirazole

Adicionou-se ácido p-tolueno-sulfónico a uma mistura de 2,0 g de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-aminopirazole, 0,7 g de piridina-4-aldeído e 50 ml de tolueno e aquece-se a mistura à temperatura de refluxo

durante 5 horas. Elimina-se qualquer matéria insolúvel e o dissolvente evapora-se a pressão reduzida. Lavou-se o resíduo com hexano e uma pequena quantidade de clorofórmio, para se obter 2,0 g de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-(4-piridilmetilidenoimino)pirazole

Ponto de fusão: 194-195°C

RMN do <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 6,87 (1H, s), 7,57 (2H, d), 7,79 (2H, s), 8,69 (1H, s), 8,76 (2H, d)

Adicionou-se, lentamente 0,3 g de boro-hidreto de sódio a uma solução de 1,7 g de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-piridilmetilidenoimino)pirazole em 20 ml de metanol, seguido de agitação, à temperatura ambiente, durante 1 hora. Depois de se adicionar gelo à mistura reaccional, adicionou-se-lhe, lentamente, ácido clorídrico concentrado até à neutralização. Adicionou-se acetato de etilo à mistura para a extracção. Lavou-se a camada orgânica com uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio e secou-se sobre sulfato de sódio anidro. Purificou-se o resíduo por cromatografia em coluna de gel de sílica para se obter 1,5 g de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-(4-piridilmetilamino)pirazole.

Ponto de fusão: > 300 °C

RMN do <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 3,98 (1H, t), 4,37 (2H, d), 5,80 (2H, s), 7,22 (2H, d), 7,80 (2H, s), 8,59 (2H,d)

## EXEMPLO 2

Preparação de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-trifluorometilsulfenil-5-(4-piridilmetilamino)-pirazole (Composto n° 1)

Em 10 ml de diclorometano fez-se uma suspensão de 0,5 g de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-(4-piridilmetilamino)pirazole obtido no exemplo 1 anterior e adicionou-se-lhe, lentamente, gota a gota, 0,2 g de cloreto de trifluorometilsulfenilo em 10 ml de diclorometano. a -20 °C. Retirou-se a mistura do banho de arrefecimento. Depois de uma agitação durante 3 horas, adicionou-se à mistura água com gelo para a extracção. Lavou-se a camada orgânica com uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio e secou-se sobre sulfato de sódio anidro. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia em coluna de gel de sílica para se obter 0,4 g do composto No. 1, que se mostra no quadro 1 a seguir. Os dados da RMN do composto foram os seguintes.

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,51 (2H, d), 4,65 (1H, b), 7,05 (2H, d), 7,70 (2H, s), 8,53 (2H, d)

### EXEMPLO 3

Preparação de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-trifluorometilsulfenil-5-(4-piridilmetilamino)-pirazole (Composto n° 1)

Adicionou-se, lentamente 0,37 g de boro-hidreto de sódio a uma solução de 2,6 g de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-trifluorometilsulfenil-5-(4-piridilmetilidenoimino)pirazole em 15 ml de metanol. Depois de se agitar à temperatura ambiente durante 3 horas, adicionou-se gelo à mistura reaccional e adicionou-se-lhe, lentamente, ácido clorídrico concentrado até à neutralização. Adicionou-se acetato de etilo à mistura para realizar a extracção. Lavou-se a camada orgânica com uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio e secou-se sobre sulfato de sódio anidro. O resíduo foi purificado por meio

de cromatografia em coluna de gel de sílica para se obter 12 g do composto No. 1, que se mostra no quadro 1.

#### EXEMPLO 4

Preparação de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-trifluorometilsulfenil-5-[(3-metoxi-4-hidroxifenil)metil-amino)pirazole (Composto n° 2)

Adicionou-se, lentamente 0,37 g de boro-hidreto de sódio a uma solução de 2,8 g de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-trifluorometilsulfenil-5-[(3-metoxi-4-hidroxifenil)metilidenoimino)pirazole em 15 ml de metanol. Depois de se agitar à temperatura ambiente durante 3 horas, adicionou-se gelo à mistura reaccional e adicionou-se-lhe, lentamente, ácido clorídrico concentrado até à neutralização. Adicionou-se acetato de etilo à mistura para realizar a extracção. Lavou-se a camada orgânica com uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio e secou-se sobre sulfato de sódio anidro. O resíduo foi purificado por meio de cromatografia em coluna de gel de sílica para se obter 1,4 g do composto No. 2, que se mostra no quadro 1. Os dados da RMN do composto foram os seguintes.

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,87 (3H, s), 4,32 (2H, m), 4,43 (1H, b), 5,60 (1H, s largo), 6,62 (2H, m), 6,83 (1H, m), 7,73 (2H, s)

#### EXEMPLO 5

Os compostos mostrados no quadro 1 foram obtidos da mesma maneira que nos exemplos 2 a 4.

No. 3:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,42 (2H, d), 4,54 (1H, t largo),  
7,12 (2H, d), 7,29 (3H, m), 7,68 (2H, s)

No. 4:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,32 (3H, s), 4,36 (2H, d), 4,47  
(1H, t), 7,01 (2H, d), 7,10 (2H, d), 7,67 (2H, s)

No. 5:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,30 (9H, s), 4,38 (2H, d), 4,50 (1  
H, m), 7,05 (2H, d), 7,32 (2H, d), 7,69 (2H, s)

No. 6:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,31 (2H, d), 4,38 (1H, m), 4,83  
(1H, s), 6,75 (2H, d), 7,01 (2H, d), 7,71 (2H, s)

No. 7:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,79 (3H, s), 4,34 (2H, d), 4,43  
(1H, m), 6,82 (2H, d), 7,05 (2H, d), 7,70 (2H, s)

No. 8:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,32 (6H, d), 4,32 (2H, d), 4,40  
(1H, m), 4,51 (1H, m), 6,80 (2H, d), 7,02 (2H, d), 7,71  
(1H, s)

No. 9:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,39 (2H, d), 4,45 (1H, b), 6,9-7,4  
(9H, m), 7,73 (2H, s)

No. 10:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,42 (2H, d), 4,48 (1H, m) , 7,01 (4H, q), 7,15 (2H, d), 7,60 (2H, d), 7,73 (2H, s)

No. 11:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,43 (2H, d), 4,50 (1H, t largo), 6,25 6,48 6,76 (1H, t), 7,05 (2H, d), 7,12 (2H, d), 7,70 (2H, s)

No. 12:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,44 (2H, d), 4,57 (1H, t), 7,15 (4H, s), 7,69 (2H, s)

No. 13:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,35 (4H, m), 4,46 (1H, m), 6,87 (2H, d), 7,09 (2H, d), 7,61 (2H, s)

No. 14:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,39 (2H, d), 4,49 (1H, t), 6,98 (2H, t), 7,10 (2H, m), 7,70 (2H, s)

No. 15:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,41 (2H, d), 4,52 (1H, b), 7,06 (2H, d), 7,27 (2H, d), 7,69 (2H, s)

No. 16:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (4,40, 2H, d), (4,54, 1H, m),  
(7,00, 2H, d), (7,42, 2H, d), (7,69, 2H, s)

No. 17:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,47 (2H, d), 4,54 (1 H, m), 6,98  
(1 H, t), 7,09 (1H, t), 7,19 (1 H, d), 7,27 (1 H, m), 7,69  
(2H, s)

No. 18:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,49 (2H, d) 7,72 (1H, t), 7,23  
(4H, m), 7,65 (2H, s)

No. 19:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,52 (2H, d), 4,68 (1H, t), 7,24  
(2H, d), 7,55 (2H, d), 7,66 (2H, s)

No. 20:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,46 (3H, s), 4,37 (2H, d), 4,46  
(1H, t), 7,04 (2H, d), 7,17 (2H, d), 7,70 (2H, s)

No. 21:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,05 (3H, s), 4,71 (2H, d), 6,19  
(1H, t), 7,41 2H, d), 7,74 (2H, s), 7,88 (2H, d)

No. 22:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,32 (6H, d), 4,32 (2H, d), 4,40  
(1H, m), 4,51 (1H, m), 6,80 (2H, d), 7,02 (2H, d), 7,71 (1H,  
s)

No. 23:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,64 (3H, m), 7,33 (2H, d), 7,70 (2H, s), 8,16 (2H, d)

No. 24:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,77 (2H < d), 5,01 (1H, m), 7,46 (2H, m), 7,61 (1H, m), 7,66 (2H, s), 8,01 (1H, d)

No. 25:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,64 (2H, cl), 6,35 (1H, t), 7,43 (2H, d), 7,54 (2H, m), 7,73 (2H, s)

No. 26:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,44 (3H, t), 4,04 (2H, q), 4,30 (2H, d); 4,42 (1H, b), 5,65 (1H, s), 6,60 (2H, d), 6,82 (1H, d), 7,71 (2H, s)

No. 27:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,47 (2H, d), 4,67 (1H, t), 7,21 (2H, s), 7,31 (1H, s), 7,68 (2H, s)

No. 28:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,43 (2H, d), 4,63 (1H, b), 6,98 (2H, d), 7,25 (1H, d), 7,70 (2H, s)

No. 29:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,49 (2H, d), 4,60 (1H, m), 6,95 (3H, m), 7,72 (2H, s)

No. 30:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,66 (2H, d), 6,48 (1H, m), 7,37 (1H, DC), 7,49 (1H, d), 7,74 (2H, s), 7,76 (1H, d)

No. 31:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,31 (2H, d), 4,42 (1H, t), 5,95 (2H, s), 6,59 (2H, m), 6,71 (OH, d), 7,72 (2H, s)

No. 32:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,59 (2H, d), 4,63 (1H, m), 7,19 (1H, d), 7,49 (2H, m), 7,60 (3H, d), 7,77 (3H, m)

No. 33:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,05 (3H, s+b), 7,22 (1H, m), 7,48 (1H, d), 7,72 (2H, s), 8,42 (1H, s), 8,53 (1H, d)

No. 34:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,60 (2H, d), 6,11 (1H, b), 7,20 (2H, m), 7,67 (1H, t), 7,79 (2H, s), 8,40 (1H, d)

No. 35:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,65 (2H, d), 5,74 (1H, t), 7,03 (2H, d), 7,74 (2H, d), 7,77 (2H, s)

No. 36:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,54 (2H, d), 4,71 (1H, m), 6,98 (1H, d), 7,11 (1H, s), 7,73 (2H, s), 8,29 (2H, d)

No. 37:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,45 (1H, b), 4,53 (2H, d), 7,28 (1H, d), 7,47 (1H, dd), 7,74 (2H, s), 8,20 (1H, d)

No. 38:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,87 (3H, s), 4,4-4,6 (3H, m), 7,11 (1H, s), 7,25 (1H, d), 7,40 (2H, m), 8,17 (1H, d)

No. 39:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,33 (3H, s), 4,58 (2H, d), 6,45 (1H, m), 6,99 (1H, d), 7,05 (1H, d), 7,56 (1H, t), 7,81 (2H, s)

No. 40:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,623 (2H, d), 6,50 (1H, m), 7,12 (2H, s), 7,77 (2H, s)

No. 41:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.74 (2H, d), 6.09 (1H, m), 7.84 (2H, s), 7.96 (1H, s), 8.65 (1H, s)

No. 42:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,44 (3H, s), 6,17 (1H, d), 6,29 (1H, d), 7,31 (1H, d), 7,78 (2H, s)

No. 43:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,28 (1H, m largo), 4,29 (2H, d),  
6,22 (1H, d), 7,30 (1H, s), 7,37 (1H, d), 7,77 (2H, s)

No. 44:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,21 (3H, s), 4,36 (3H, s largo),  
5,87 (1H, s), 6,04 (1H, d), 7,78 (2H, s)

No. 45:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,36 (1H, m), 4,44 (2H, d), 6,17  
(1H, d), 6,22 (1H, d), 7,80 (2H, s)

No. 46:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,38 (1H, b), 4,45 (2H, d), 6,23 (1H,  
s), 7,31 (1H, s), 7,79 (2H, s)

No. 47:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,58 (1H, m), 4,66 (2H, d), 6,47 (1H,  
d), 7,22 (1H, d), 7,82 (2H, s)

No. 48:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,42 (1H, m), 4,63 (2H, d), 6,88  
(1H, d), 6,93 (1H, t), 7,24 (1H, m), 7,75 (2H, s)

No. 49:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,44 (3H, b), 6,83 (1H, d), 7,07  
(1H, m), 7,28 (1H, dd), 7,73 (2H, s)

No. 50:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,43 (3H, s), 4,35 (1H, m), 4,52 (2H, d), 6,55 (1H, d), 6,65 (1H, cl), 7,76 (2H, s)

No. 51:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,84 (3H, s), 4,29 (1H, m), 4,45 (2H, d), 5,17 (1H, d), 6,50 (1H, d), 7,77 (2H, s)

No. 52:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,38 (1H, t), 4,57 (2H, d), 6,64 (1H, d), 6,87 (1H, d), 7,77 (2H, s)

No. 53:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,54 (1H, t), 4,73 (2H, d), 6,85 (1H, d), 7,76 (1H, d), 7,79 (2H, s)

No. 54:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,83 (2H, d), 5,17 (1H, t), 7,30 (1H, d), 7,66 (1H, d), 7,76 (2H, s)

No. 55:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,27 (3H, s), 2,61 (3H, s), 4,59 (2H, d), 4,97 (1H, b), 7,78 (2H, s)

No. 56:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,53 (3H, m), 4,28 (1H, t), 4,54 (2H, cl), 5,52 (1H, m), 6,91 (1H, s), 7,79 (2H, s)

No. 57:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,51 (3H, s), 4,01 (1H, t), 4,47 (2H, d), 6,05 (2H, m), 6,63 (1H, t), 7,78 (2H, s)

No. 58:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,19 (3H, t), 2,57 (2H, q) , 3,68 (3H, s), 4,09 (1H, m), 4,50 (2H, d), 5,94 (1H, s) , 7,80 (2H, s)

No. 59:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,34 (1H, t), 4,58 (2H, d), 7,12 (2H, m), 7,22 (1H, d), 7,38 (2H, m), 7,66 (2H, s), 8,14 (1H, b)

No. 60:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,75 (3H, s), 4,33 (1H, m), 4,56 (2H, d), 6,96 (1H, s), 7,12 (1H, t), 7,26 (2H, m) , 7,37 (1H, d), 7,65 (2H, s)

No. 61:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,81 (3H, s), 4,30 (1H, t), 4,56 (2H, d), 6,84 (1H, s), 6,89 (1H, dd), 7,09 (1H, d), 7,27 (1H, d), 7,69 (2H, s), 8,03 (1H, b)

No. 62:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,11 (2H, m), 6,45 (1H, b), 6,48 (1H, t), 6,98 (4H, q), 7,58 (1H, s), 7,63 (1H, s)

No. 63:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,61 (2H, m), 6,58 (1H, t), 7,4-7,65 (5H, m), 7,94 (1H, d)

No. 64:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,83 (3H, s), 4,01 (2H, d), 5,58 (1H, s), 6,30 (1H, m), 6,40 (1H, d), 6,55 (1H, s), 6,75 (1H, d), 7,63 (1H, s), 7,68 (1H, s)

No. 65:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,17 (2H, d), 6,62 (1H, m), 6,89 (2H, d), 7,54 (1H, s), 7,61 (1H, s), 8,47 (2H, d)

No. 66:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,16 (2H, d), 6,41 (1H, m), 7,19 (1H, m), 7,38 (1H, d), 7,61 (1H, s), 7,67 (1H, s), 8,23 (1H, s), 8,52 (1H, d)

No. 67:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,34 (2H, d), 7,00 (1H, b), 7,17 (2H, m), 7,65 (1H, m), 7,71 (1H, s), 7,74 (1H, s), 8,38 (1H, d)

No. 68:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,30 (2H, d), 6,21 (1H, t), 6,74 (1H, d), 6,88 (1H, t), 7,21 (1H, d), 7,70 (2H, d)

No. 69:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,49 (2H, d), 4,73 (1H, t), 7,04 (2H, d), 7,69 (2H, s), 8,51 (2H, m)

No. 70:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,50 (2H, d), 4,73 (1H, m), 7,04 (2H, d), 7,69 (2H, s), 8,52 (2H, d)

No. 71:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,50 (2H, d), 4,75 (1H, t), 7,04 (2H, d), 7,69 (2H, s), 8,52 (2H, d)

No. 72:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,25 (3H, s), 4,31 (1H, b), 4,37 (2H, d), 7,14 (2H, m), 7,29 (3H, m), 7,67 (2H, s)

No. 73:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,24 (3H, s), 4,40 (1H, m), 4,51 (2H, d), 7,10 (2H, d), 7,70 (2H, s), 8,52 (2H, d)

No. 74:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,24 (3H, t), 2,66 (2H, q), 4,45 (2H, d), 4,54 (1H, t), 7,06 (2H, d), 7,66 (2H, s), 8,49 (2H, d)

No. 75:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,28 (6H, d), 3,13 (1H, m), 4,39 (2H, d), 4,64 (1H, t), 7,04 (2H, d), 7,64 (2H, s), 8,47 (2H, d)

No. 76:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (3H, s), 4,24 (2H, s), 6,87 (2H, d), 7,73 (2H, s), 8,48 (2H, d)

No. 77:

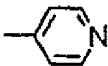
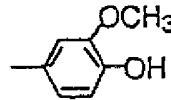
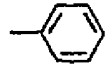
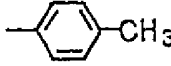
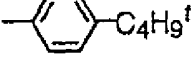
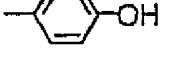
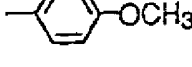
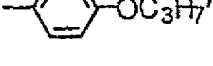
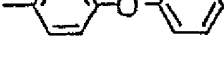

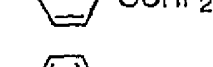
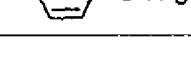
RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,25 (3H, s), 4,17 (1H, d), 5,16 (1H, d), 6,72 (2H, d), 7,26 (1H, s), 7,71 (1H, s), 8,33 (2H, d)

No. 78:

RMN do  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,61 (2H, d), 4,67 (1H, m), 7,49 (2H, m), 7,70 (2H, s), 8,00 (1H, s), 8,13 (1H, m)

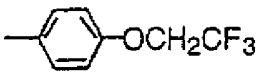


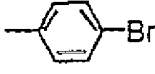


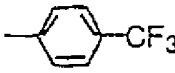
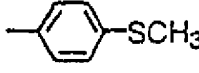
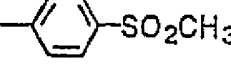
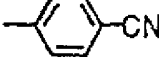
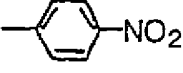
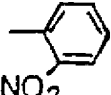
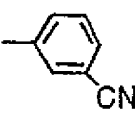
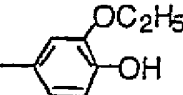
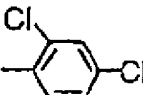
QUADRO 1

X=CCl,  $\text{R}^2=\text{H}$

Composto No.	S(O)nR <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	p. f. (°C)
1	SCF <sub>3</sub>		H	148-150
2	SCF <sub>3</sub>		H	143-145
3	SCF <sub>3</sub>		H	152-154
4	SCF <sub>3</sub>		H	175
5	SCF <sub>3</sub>		H	136-137
6	SCF <sub>3</sub>		H	180-182
7	SCF <sub>3</sub>		H	124-126
8	SCF <sub>3</sub>		H	150-151
9	SCF <sub>3</sub>		H	167-168
10	SCF <sub>3</sub>		H	139-141
11	SCF <sub>3</sub>		H	122-124
12	SCF <sub>3</sub>		H	141-143

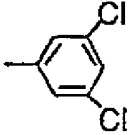
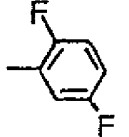
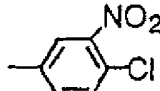
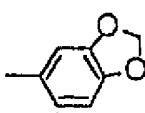
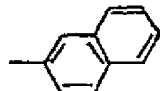
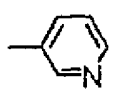
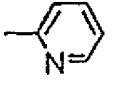
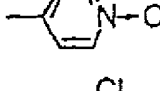
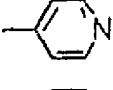
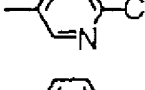
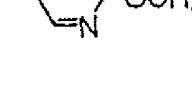
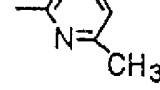
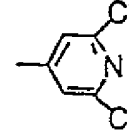
(continuação)

X=CCl, R<sup>2</sup>=H

Composto No.	S(O)nR <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	p. f. (°C)
13	SCF <sub>3</sub>		H	153-154
14	SCF <sub>3</sub>		H	164
15	SCF <sub>3</sub>		H	158-160
16	SCF <sub>3</sub>		H	157-159
17	SCF <sub>3</sub>		H	140-141
18	SCF <sub>3</sub>		H	168-169
19	SCF <sub>3</sub>		H	158-159
20	SCF <sub>3</sub>		H	157-159
21	SCF <sub>3</sub>		H	216-217
22	SCF <sub>3</sub>		H	174-175
23	SCF <sub>3</sub>		H	169-171
24	SCF <sub>3</sub>		H	157-158
25	SCF <sub>3</sub>		H	226-228
26	SCF <sub>3</sub>		H	125-127
27	SCF <sub>3</sub>		H	197-198

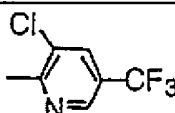


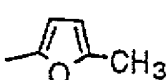


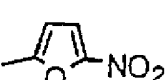



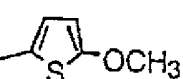

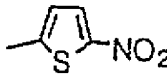

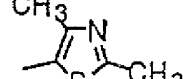
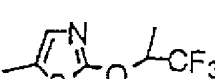
(continuação)

X=CCl, R<sup>2</sup>=H

Composto No.	S(O)nR <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	p. f. (°C)
28	SCF <sub>3</sub>		H	174-176
29	SCF <sub>3</sub>		H	156-158
30	SCF <sub>3</sub>		H	236-237
31	SCF <sub>3</sub>		H	141-143
32	SCF <sub>3</sub>		H	159-160
33	SCF <sub>3</sub>		H	148-149
34	SCF <sub>3</sub>		H	131-133
35	SCF <sub>3</sub>		H	191-193
36	SCF <sub>3</sub>		H	181-182
37	SCF <sub>3</sub>		H	129-131
38	SCF <sub>3</sub>		H	143-145
39	SCF <sub>3</sub>		H	117-119
40	SCF <sub>3</sub>		H	216-218

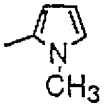
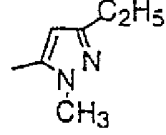
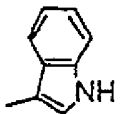
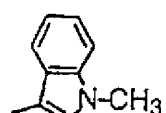
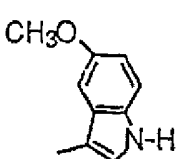
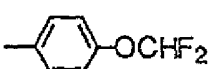
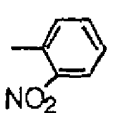
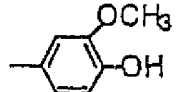
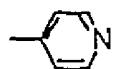
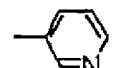


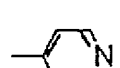
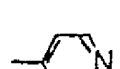
(continuação)

X=CCl, R<sup>2</sup>=H

Composto No.	S(O)nR <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	p. f. (°C)
41	SCF <sub>3</sub>		H	121-123
42	SCF <sub>3</sub>		H	144-145
43	SCF <sub>3</sub>		H	152-154
44	SCF <sub>3</sub>		H	131-133
45	SCF <sub>3</sub>		H	141-142
46	SCF <sub>3</sub>		H	157-159
47	SCF <sub>3</sub>		H	154-156
48	SCF <sub>3</sub>		H	171-172
49	SCF <sub>3</sub>		H	169-171
50	SCF <sub>3</sub>		H	173-175
51	SCF <sub>3</sub>		H	152-153
52	SCF <sub>3</sub>		H	160-161
53	SCF <sub>3</sub>		H	177-179
54	SCF <sub>3</sub>		H	148-149
55	SCF <sub>3</sub>		H	201-203
56	SCF <sub>3</sub>		H	181-182



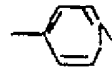
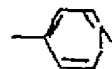
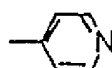
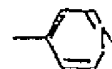

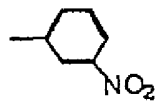
(continuação)

X=CCl, R<sup>2</sup>=H

Composto No.	S(O) <sub>n</sub> R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	p. f. (°C)
57	SCF <sub>3</sub>		H	120-121
58	SCF <sub>3</sub>		H	179-180
59	SCF <sub>3</sub>		H	183-185
60	SCF <sub>3</sub>		H	167-169
61	SCF <sub>3</sub>		H	160-162
62	S(O)CF <sub>3</sub>		H	133-134
63	S(O)CF <sub>3</sub>		H	146-148
64	S(O)CF <sub>3</sub>		H	182-183
65	S(O)CF <sub>3</sub>		H	88-90
66	S(O)CF <sub>3</sub>		H	165-167
67	S(O)CF <sub>3</sub>		H	179-181
68	S(O)CF <sub>3</sub>		H	179-181
69	SCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		H	191-193
70	SCF <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		H	133-134

(continuação)

X=CCl, R<sup>2</sup>=H

Composto No.	S(O) <sub>n</sub> R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	p. f. (°C)
71	SCF <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CF <sub>3</sub>		H	127-129
72	SCH <sub>3</sub>		H	127-128
73	SCH <sub>3</sub>		H	118-120
74	Sc <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	139-140
75	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>1</sup>		H	140-142
76	SCF <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	114-115
77	SCF <sub>3</sub>		COCH <sub>3</sub>	184-186
78	SCF <sub>3</sub>		H	206-208

Exemplos de formulação e exemplos de ensaio dos insecticidas para a agricultura e para a horticultura contendo o composto da presente invenção como ingrediente activo estão ilustrados a seguir apenas para fins ilustrativos mas não como uma limitação.

#### EXEMPLO DE FORMULAÇÃO 1

Pó molhável:

Misturou-se e moeu-se uniformemente vinte partes em peso do composto da presente invenção, 20 partes em peso de Carplex #80 (uma marca registada do carbono branco produzido pela Shionogi & Co., Ltd.), 52 partes em peso de

ST Kaolin Clay (uma marca registada de caulinite produzida pela Tsuchiya Kaolin K.K.), 5 partes em peso de Sorpol 9047K (uma marca registada de agente tensioactivo aniónico produzido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) e 3 partes em peso de Runox P65L (uma marca registada de agente tensioactivo aniónico produzido por Toho Chemical Industry Co., Ltd.) para se obter um pó molhável contendo 20 % em peso do ingrediente activo.

#### EXEMPLO DE FORMULAÇÃO 2

Pós:

Misturou-se uniformemente e moeu-se duas partes em peso do composto da presente invenção, 93 partes em peso de argila (produzida pela Nippon Talc K.K.) e 5 partes em peso de Carplex #80 (uma marca registada do carbono branco produzido pela Shionogi & Co., Ltd.) para se obter um pó contendo 2 % em peso do ingrediente activo.

#### EXEMPLO DE FORMULAÇÃO 3

Concentrado emulsionável:

Num dissolvente misto de 35 partes em peso de xileno e 30 partes em peso de dimetilformamida dissolveu-se 20 partes em peso do composto da presente invenção e adicionou-se-lhe 15 partes em peso de Sorpol 3005X (uma marca registada de uma mistura de agente tensioactivo não iónico e um agente tensioactivo aniónico, disponível na Toho Chemical Co., Ltd.) para preparar um concentrado emulsionável contendo 20 % em peso do ingrediente activo.

#### EXEMPLO DE FORMULAÇÃO 4

Substância dispersível:

Moeu-se, num Dynomill (produzido pela Shinmaru enterprises Co.) uma mistura de 30 partes em peso do composto da presente invenção, 5 partes em peso de Sorpol 9047K, 3 partes em peso de Sorbon T-20 (uma marca registada de um agente tensioactivo não iónico produzido pela Toho Chemical Co., Ltd.), 8 partes em peso de etileno-glicol e 44 partes em peso de água. Adicionou-se, à pasta resultante, 10 partes em peso de uma solução aquosa a 1 % em peso de goma de xantano (polímero de ocorrência natural) e em seguida misturou-se e moeu-se cuidadosamente para se obter uma substância dispersível contendo 20 em peso do ingrediente activo.

#### EXEMPLO DE ENSAIO 1

Efeito insecticida em larvas de *Nilaparvata lugens*:

Plantou-se uma muda de arroz num cilindro de vidro (diâmetro interno: 3 cm; comprimento: 17 cm), e deixou-se aí livremente cinco larvas de *Nilaparvata lugens* no 4º instar. Preparou-se um insecticida para a agricultura e para a horticultura de acordo com a formulação do exemplo 3 e diluiu-se com água e pulverizou-se, no cilindro, 0,5 ml da emulsão resultante por meio de uma torre de pulverização (fabricada pela Mizuho Rika) (duplicados para cada concentração). Com um termóstato manteve-se o cilindro a 25 °C e examinou-se a mortalidade e a agonia das larvas passados 5 dias do tratamento para se obter uma taxa de mortalidade (%) tomando um insecto agonizante como ½ insecto morto. Os resultados obtidos estão ilustrados no

quadro 2 (os números dos compostos no quadro 2 correspondem aos números no quadro 1).

QUADRO 2:

Composto No.	Concentração (ppm)	Taxa de mortalidade (%)
1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
6	500	100
7	500	100
8	500	100
11	500	100
12	500	100
13	500	100
14	500	100
15	500	100
16	500	100
17	500	100
18	500	100
19	500	100
20	500	100
22	500	100
23	500	100
24	500	100
25	500	100
26	500	100
27	500	100
28	500	100
29	500	100
30	500	100
31	500	100

32	500	100
33	500	100
34	500	100
35	500	100
36	500	100
37	500	100
39	500	100
40	500	100
41	500	100
42	500	100
43	500	100
44	500	100
45	500	100
46	500	100
47	500	100
48	500	100
49	500	100
50	500	100
51	500	100
52	500	100
54	500	100
57	500	100
58	500	100
59	500	100
60	500	100
62	500	100
64	500	100
65	500	100
66	500	100
67	500	100
69	500	100
73	500	100
74	500	100
75	500	100

## EXEMPLO DE ENSAIO 2

Efeito insecticida em larvas de *Plutella xylostella*:

Macerou-se um disco (6 cm de diâmetro), cortado de uma folha de couve, numa suspensão aquosa de insecticida para a agricultura e para a horticultura preparado de acordo com o exemplo de formulação 1 durante 1 minuto, secou-se ao ar e colocou-se num copo de plástico (diâmetro interno: 7 cm). Deixaram-se livres, no copo, cinco larvas do 3º ínstar de *Plutella xylostella* (duplicados para cada concentração). Com um termóstato manteve-se o cilindro a 25 °C e examinou-se a mortalidade e a agonia das larvas passados 4 dias do tratamento para se obter uma taxa de mortalidade (%) tomando um insecto agonizante como  $\frac{1}{2}$  insecto morto. Os resultados obtidos estão ilustrados no quadro 3 (os números dos compostos no quadro a seguir correspondem aos números no quadro 1).

QUADRO 3:

Composto No.	Concentração (ppm)	Taxa de mortalidade (%)
1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
6	500	100
7	500	100
8	500	100
11	500	100
12	500	100
13	500	100
14	500	100

15	500	100
16	500	100
17	500	100
18	500	100
19	500	100
20	500	100
21	500	100
22	500	100
23	500	100
24	500	100
25	500	100
26	500	100
27	500	100
28	500	100
29	500	100
30	500	100
31	500	100
32	500	100
33	500	100
34	500	100
35	500	100
36	500	100
37	500	100
39	500	100
40	500	100
41	500	100
42	500	100
43	500	100
44	500	100
45	500	100
46	500	100
47	500	100
48	500	100
49	500	100

50	500	100
51	500	100
52	500	100
54	500	100
57	500	100
58	500	100
59	500	100
60	500	100
62	500	100
64	500	100
65	500	100
66	500	100
67	500	100
69	500	100
70	500	100
73	500	100
74	500	100
75	500	100

### EXEMPLO DE ENSAIO 3

Efeito insecticida em larvas de *Spodoptera litura*:

Macerou-se um disco (6 cm de diâmetro), cortado de uma folha de couve, numa suspensão aquosa de um insecticida para a agricultura e para a horticultura preparado de acordo com o exemplo de formulação 1 durante 1 minuto, secou-se ao ar e colocou-se num copo de plástico (diâmetro interno: 7 cm). Deixaram-se livres, no copo, cinco larvas do 3º instar de *Spodoptera litura* (duplicados para cada concentração). Com um termóstato manteve-se o cilindro a 25 °C e examinou-se a mortalidade e a agonia das larvas passados 5 dias do tratamento para se obter uma taxa de mortalidade (%) tomando um insecto agonizante como ½

insecto morto. Os resultados obtidos estão ilustrados no quadro 4 (os números dos compostos no quadro a seguir correspondem aos números no quadro 1).

QUADRO 4:

Composto No.      Concentração (ppm)      Taxa de mortalidade (%)

---

1	500	100
2	500	100
3	500	100
7	500	100
11	500	100
15	500	100
16	500	100
17	500	100
18	500	100
20	500	100
22	500	100
23	500	100
24	500	100
28	500	100
29	500	100
33	500	100
34	500	100
35	500	100
36	500	100
37	500	100
39	500	100
40	500	100
42	500	100
43	500	100
44	500	100
45	500	100
46	500	100

47	500	100
48	500	100
49	500	100
51	500	100
54	500	100
57	500	100
59	500	100
60	500	100
62	500	100
65	500	100
66	500	100
67	500	100
68	500	100
69	500	100

EXEMPLO DE ENSAIO 4

Efeito insecticida em larvas de *Callosobruchus chinensis*:

Colocou-se num cilindro de vidro (diâmetro interno: 3 cm; comprimento: 15 cm) dois feijões japoneses, comestíveis, de cor vermelha escura e 10 imagos de *Callosobruchus chinensis* e deixou-se aí livremente. Preparou-se um insecticida para a agricultura e para a horticultura de acordo com a formulação do exemplo 3 e diluiu-se com água e pulverizou-se 0,3 ml da emulsão resultantes no cilindro de vidro por meio de uma torre de pulverização (fabricada pela Mizuho Rika) (duplicados para cada concentração). Com um termóstato manteve-se o cilindro a 25 °C e examinou-se a mortalidade e a agonia das larvas passados 4 dias do tratamento para se obter uma taxa de mortalidade (%) tomando um insecto agonizante como ½ insecto morto. Os resultados obtidos estão ilustrados no

quadro 5 (os números dos compostos no quadro correspondem aos números no quadro 1).

QUADRO 5:

Composto No. Concentração (ppm) Taxa de mortalidade (%)

---

1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
6	500	100
7	500	100
8	500	100
9	500	100
10	500	100
11	500	100
12	500	100
13	500	100
14	500	100
15	500	100
16	500	100
17	500	100
18	500	100
19	500	100
20	500	100
21	500	100
22	500	100
23	500	100
24	500	100
25	500	100
26	500	100
27	500	100

28	500	100
29	500	100
30	500	100
31	500	100
32	500	100
33	500	100
34	500	100
35	500	100
36	500	100
37	500	100
39	500	100
40	500	100
41	500	100
42	500	100
43	500	100
44	500	100
45	500	100
46	500	100
47	500	100
48	500	100
49	500	100
50	500	100
51	500	100
52	500	100
54	500	100
57	500	100
58	500	100
59	500	100
60	500	100
62	500	100
64	500	100
65	500	100
66	500	100
67	500	100

69	500	100
73	500	100
74	500	100

EXEMPLO DE ENSAIO 5

Efeito insecticida em larvas de *Myzus persicae*:

Colocou-se água numa garrafa de tampa roscada (volume: 10 ml) e colocou-se lá um pecíolo de rabanete japonês e inoculou-se com 5 a 6 imagos de *Myzus persicae* por folha. Depois da inoculação, colocou-se a garrafa num cilindro de vidro (diâmetro: 3,5 cm; altura: 15 cm) com uma tampa de rede e deixou-se os insectos proliferarem conservando-se a temperatura com um termóstato a 25 °C durante 3 dias. Retiraram-se os imagos das folhas e mergulharam-se as folhas numa emulsão aquosa de um insecticida para a agricultura ou para a horticultura, preparado de acordo com a formulação do exemplo 3 durante cerca de 5 segundos e depois voltaram para o cilindro de vidro (duplicados para cada concentração). Manteve-se o cilindro, com um termóstato, a 25 °C e contou-se o número de insectos nas folhas no 4º dia após o tratamento para se obter a taxa de mortalidade (%). Os resultados obtidos estão ilustrados no quadro 6 (os números dos compostos no quadro correspondem aos números no quadro 1).

QUADRO 6:

<u>Composto No.</u>	<u>Taxa de mortalidade (%)</u>	<u>Concentração (ppm)</u>
1	500	100
2	500	100
11	500	100
24	500	100
42	500	100
47	500	100

57	500	100
65	500	100
73	500	100

EXEMPLO DE ENSAIO 6

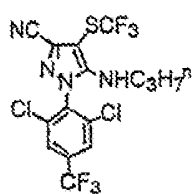
Ensaio de concentração baixa:

Efeitos nas larvas de *Plutella xylostella* dos compostos Nos. 1 e 57 da presente invenção e, para comparação, o composto I descrito num pedido de patente japonesa publicado e não examinado 63-316771 e os compostos II e III descritos num pedido de patente japonesa publicada e não examinada 5-148240 foram examinados a várias concentrações. Os resultados obtidos estão ilustrados no quadro 7 (os números dos compostos no quadro correspondem aos números no quadro 1).

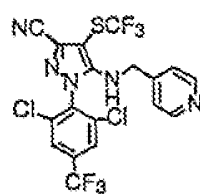
QUADRO 7:

Composto	Concentração (ppm)	Taxa de mortalidade (%)		
		<i>Spodoptera litura</i>	<i>Plutella xylostella</i>	<i>Myzus persicae</i>
	200	100	100	50
	50	100	100	60
	12,5	50	100	50
	3,1	0	100	0
	0,8	-	85	-
	0,2	-	20	-
I	0,05	-	-	-
	200	100	100	100
	50	100	100	100
	12,5	100	100	98
	3,1	95	100	-

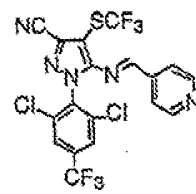
	0,8	-	100	-
	0,2	-	100	-
No. 1	0,05	-	95	-
	200	100	100	0
	50	200	100	-
	12,5	95	100	-
	3,1	60	100	-
	0,8	-	100	-
	0,2	-	100	-
II	0,05	-	80	-
	200	100	100	100
	50	100	100	90
	12,5	70	100	80
	3,1	-	100	-
	0,8	-	100	-
	0,2	-	40	-
No. 57	0,05	-	-	-
	200	100	100	0
	50	95	100	-
	12,5	65	100	-
	3,1	-	75	-
	0,8	-	20	-
	0,2	-	-	-
III	0,05	-	-	-



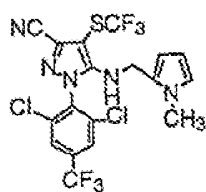
I



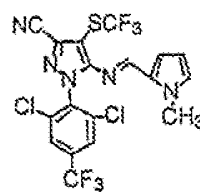
No.1



II



No.57



III

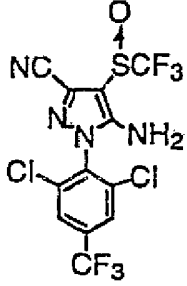
## EXEMPLO DE ENSAIO 7

Ensaio de administração de uma única dose oral em ratos:

Examinou-se a toxicidade aguda (p.o.) do composto No. 1, em ratos, como se segue. Para comparação, fez-se um ensaio similar com o composto IV descrito num pedido de patente japonesa publicada e não examinada 63-316771.

Fez-se uma suspensão com cada composto do ensaio (300 mg) em 10 ml de uma solução aquosa de CMC-Na a 0,5 %. Forçaram-se cinco ratos machos CD-1 com seis semanas de idade (disponíveis em Charles River), em cada grupo, a tomar uma dose oral de 10 ml/kg da suspensão. Contou-se o número de ratos mortos 7 dias após a administração para se obter a taxa de mortalidade. Os resultados obtidos estão ilustrados no quadro 8.

QUADRO 8:

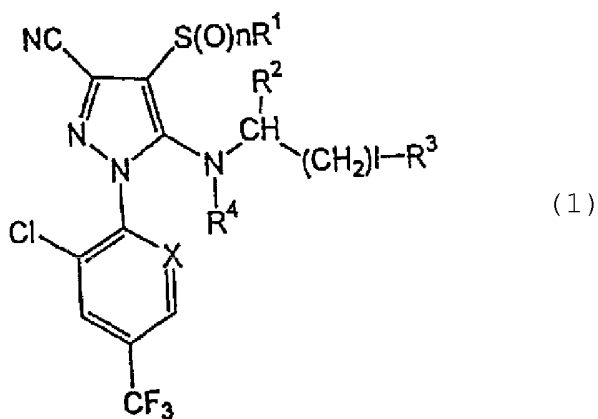
Composto	Dose (mg/kg)	Taxa de mortalidade (%)
	300	80
IV		
N° 2	300	0

Os derivados de 1-aril-3-ciano-5-(het)-arilalquil-aminopirazole da presente invenção são caracterizados pelos excelentes efeitos insecticidas, o largo espectro insecticida, a elevada segurança e as reduzidas influências adversas no ambiente e por serem úteis como novos pesticidas.

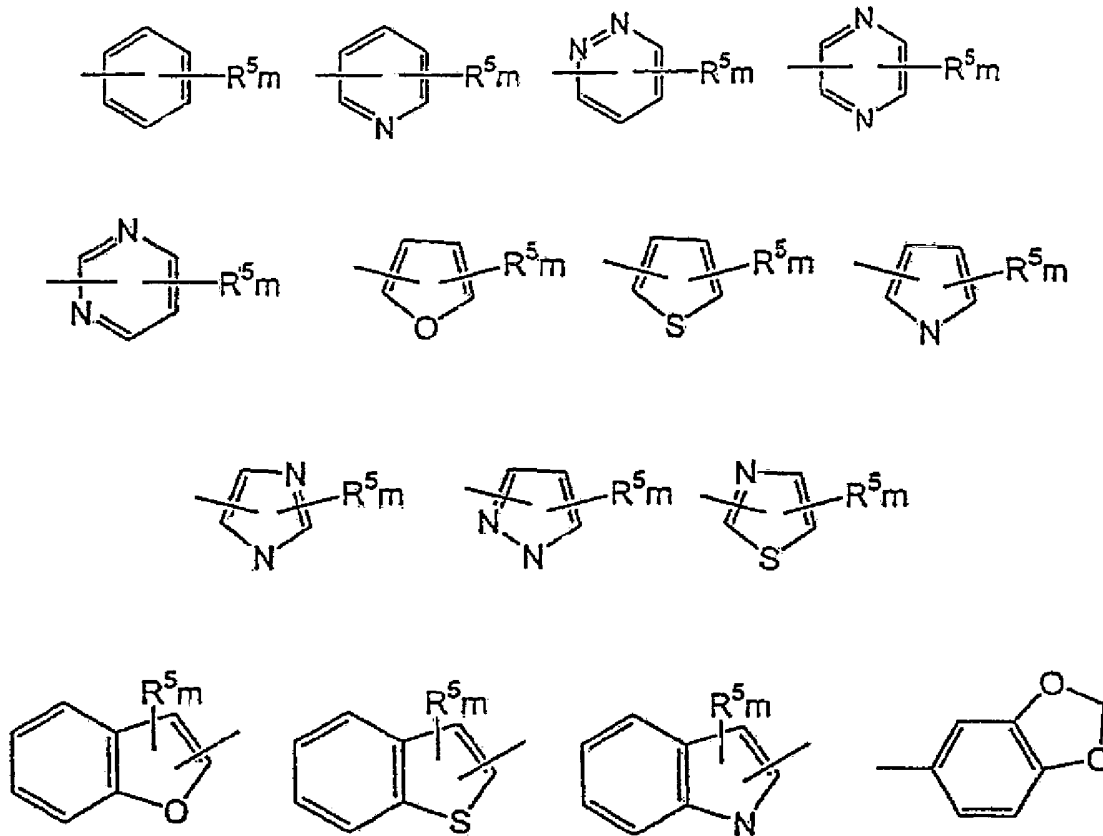
Lisboa, 27 de Julho de 2009

## REIVINDICAÇÕES

1. Derivados de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilamino-pirazole representado pela fórmula geral (1):



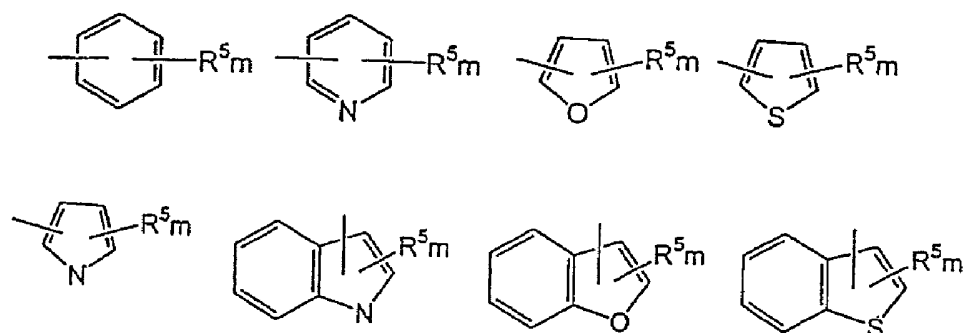
caracterizado pelo facto de  $R^1$  representar um grupo alquilo C1-C4 ou um grupo halogenoalquilo C1-C8;  $R^2$  representar um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C1-C4;  $R^3$  representar



em que  $R^5$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalquilo C1-C8, um grupo alcoxi C1-C4, um grupo fenoxi que pode estar substituído com um grupo alcoxi C1-C4 ou um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalcoxi C1-C4, um grupo alquiltio C1-C4, um grupo (alquil C1-C4)sulfinilo, um grupo (alquil C1-C4)sulfonilo, um átomo de halogéneo, um grupo nitro ou um grupo ciano; m representa 0, 1 ou 2; e  $R^4$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo alquilo C1-C4, um grupo acilo C1-C5; X representa um átomo de azoto ou um átomo de carbono substituído por halogéneo; e n representa 0, 1 ou 2.

2. Derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilamino-pirazole de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de  $R^2$  representar um átomo de hidrogénio.

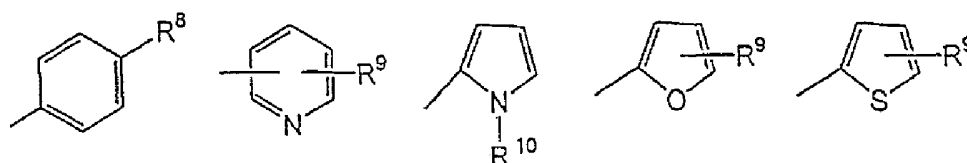
3. Derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilamino-pirazole de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de  $R^3$  representar



em que  $R^5$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo, um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalquilo C1-C8, um grupo alcoxi C1-C4, um grupo fenoxi que pode estar substituído com um grupo alcoxi C1-C4 ou um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalcoxi

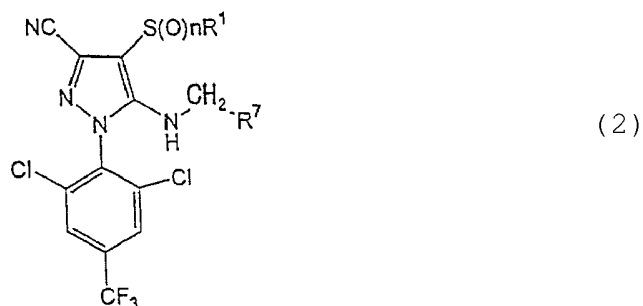
C1-C4, um grupo alquiltio C1-C4, um grupo (alquil C1-C4)sulfinilo, um grupo (alquil C1-C4)sulfonilo, um átomo de halogéneo, um grupo nitro ou um grupo ciano; e m representa 0, 1 ou 2.

4. Derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilamino-pirazole de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de  $R^3$  representar

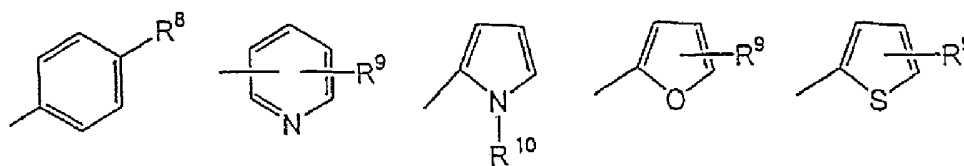


em que  $R^6$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo, um grupo alquilo C1-C2, um grupo alcoxi C1-C2, um grupo halogenoalcoxi C1-C2, um grupo alquiltio C1-C2, um átomo de halogéneo, um grupo nitro ou um grupo ciano.

5. Derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilamino-pirazole, de acordo com a reivindicação 1, representado pela fórmula geral (2):

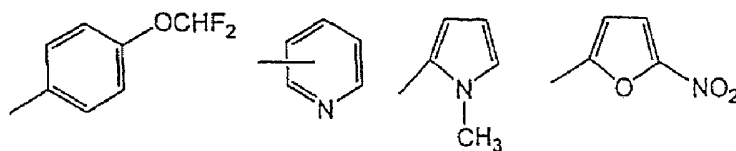


caracterizado pelo facto de  $R^1$  e n terem os significados ilustrados na reivindicação 1,  $R^7$  representar

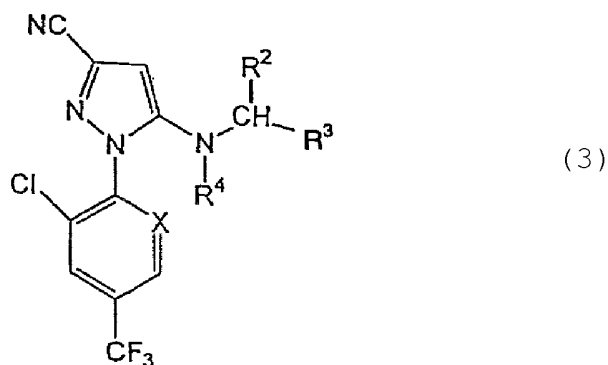


em que  $R^8$  representa um grupo alcoxi C1-C2, um grupo halogenoalcoxi C1-C2, um grupo alquiltio C1-C2, um grupo nitro ou um grupo ciano;  $R^9$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo hidroxilo, um grupo alcoxi C1-C2, um grupo halogenoalcoxi C1-C2 ou um grupo nitro; e  $R^{10}$  representa um grupo alquilo C1-C2.

6. Derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilamino-pirazole de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de  $R^7$  representar

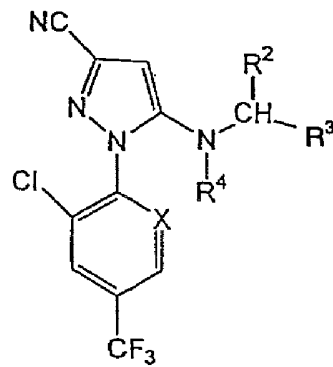


7. Derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilamino-pirazole representado pela fórmula geral (3):



caracterizado pelo facto de  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  e X terem os significados definidos em uma qualquer das reivindicações 1 a 6.

8. Processo para a produção do composto reivindicado em uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se fazer reagir o composto representado pela fórmula geral (3):



(3)

na qual  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  e  $X$ , têm os significados mostrados em uma qualquer das reivindicações 1 a 6, com  $R^1S(O)_a-Y$  (em que  $R^1$  e  $n$  têm os significados indicados em uma qualquer das reivindicações 1 a 6; e  $Y$  representa um átomo de halogéneo, um grupo hidroxilo ou um seu sal ou um grupo dialquilamino).

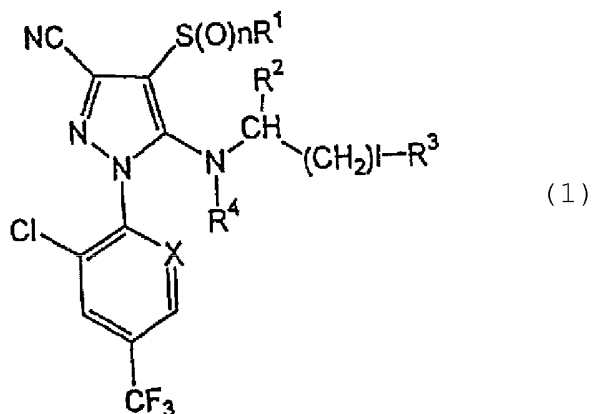
9. Pesticida caracterizado pelo facto de conter o derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilaminopirazole reivindicado como ingrediente activo em uma qualquer das reivindicações 1 a 6.
10. Insecticida caracterizado pelo facto de conter o derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilaminopirazole reivindicado como ingrediente activo em uma qualquer das reivindicações 1 a 6.
11. Insecticida para a agricultura e para a horticultura caracterizado pelo facto de conter o derivado de 1-aryl-3-ciano-5-(het)arilalquilaminopirazole reivindicado como ingrediente activo em uma qualquer das reivindicações 1 a 6.

Lisboa, 27 de Julho de 2009

## RESUMO

### DERIVADOS DE PIRAZOLE, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, PRODUTOS INTERMÉDIOS E AGENTE DE CONTROLO DE PRAGAS QUE CONTÉM COMO INGREDIENTE ACTIVO UM DESSES DERIVADOS

A presente invenção tem por objecto derivados de 1- aril-3-ciano-5-(het)arilalquilaminopirazole representados pela fórmula geral (1):



na qual  $R^1$  representa um grupo alquilo C1-C4 ou um grupo halogenoalquilo C1-C8;  $R^2$  representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C1-C4;  $R^3$  representa um grupo arilo ou um grupo heteroarilo que pode estar substituído com um substituinte seleccionado entre átomos de hidrogénio, um grupo hidroxilo, um grupo alquilo C1-C4, um grupo halogenoalquilo C1-C8, um grupo alcoxi C1-C4 um grupo fenoxi que pode estar substituído, um grupo halogenoalcoxi C1-C4, um grupo alquiltio C1-C4, um grupo (alquil C1-C4)-sulfinilo, um grupo (alquil C1-C4)-sulfonilo, um átomo de halogéneo, um grupo nitro e um grupo ciano; e  $R^4$  representa um átomo de hidrogénio, um grupo alquilo C1-C4, um grupo acilo C1-C5; X representa um átomo de azoto ou um átomo de

carbono substituído por halogéneo e l e n representam, cada um, independentemente, 0, 1 ou 2;

um processo para a produção do composto, um seu produto intermédio e um pesticida contendo o composto como ingrediente activo.