



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

(11) PI 0909461-0 B1

(22) Data do Depósito: 25/03/2009

(45) Data de Concessão: 04/10/2016



(54) Título: ENAMINOTIOCARBONILA SUBSTITUÍDAS, SEU USO, COMPOSIÇÃO, E MÉTODO PARA CONTROLAR PESTES

(51) Int.Cl.: C07D 405/12; C07D 417/12; A01N 43/40; A01N 43/78

(30) Prioridade Unionista: 31/03/2008 EP 08153687.2

(73) Titular(es): BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(72) Inventor(es): ROBERT VELTEN, PETER JESCHKE, EVA-MARIA FRANKEN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ENAMINOTI-
OCARBONILA SUBSTITUÍDAS, SEU USO, COMPOSIÇÃO, E MÉTODO
PARA CONTROLAR PESTES"**.

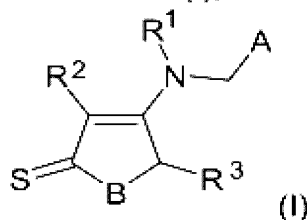
A presente invenção refere-se a novos compostos de enaminotio-
5 carbonila substituídos, a processos para a sua preparação e ao seu uso para
controlar pestes animais, especialmente artrópodes, em particular insetos.

Certos compostos de enaminotiocarbonila substituídos já são
conhecidos como compostos inseticidamente ativos (vide EP 0 539 588 A1)
ou foram descritos como intermediários para preparar compostos inseticida-
10 mente ativos (vide WO 2002/085870 A1).

Agentes de proteção de colheita modernos têm que satisfazer
muitas demandas, por exemplo com respeito à eficácia, persistência e es-
pectro de sua ação e possível uso. Questões de toxicidade, a capacidade de
combinação com outros compostos ativos ou auxiliares de formulação de-
15 sempenham um papel, bem como a questão da despesa que a síntese de
um composto ativo requer. Além disso, resistências podem ocorrer. Por to-
das estas razões, a procura por novos agentes de proteção colheita não po-
de ser considerada como tendo sido concluída, e há uma necessidade cons-
tante por novos compostos tendo propriedades que, comparadas aos com-
20 postos conhecidos, são melhoradas pelo menos em relação aos aspectos
individuais.

Foi um objetivo da presente invenção fornecer compostos que
ampliam o espectro dos pesticidas sob vários aspectos.

Este objetivo, e outros objetivos não explicitamente menciona-
25 dos, que podem ser derivados ou deduzidos do contexto discutido aqui, são
obtidos por novos compostos da fórmula (I),



em que

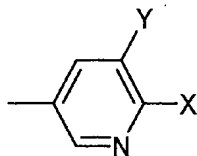
A representa pirid-2-ila ou pirid-4-ila ou representa pirid-3-ila,

que é opcionalmente substituída na posição 6 por flúor, cloro, bromo, metila, trifluorometila ou trifluorometóxi ou representa piridazin-3-ila que é opcionalmente substituída na posição 6 por cloro ou metila ou representa pirazin-3-ila ou representa 2-cloropirazin-5-ila ou representa 1,3-tiazol-5-ila, que é substituída opcionalmente na posição 2 por cloro ou metila, ou

A representa um radical pirimidinila, pirazolila, tiofenila, oxazolila, isoxazolila, 1,2,4-oxadiazolila, isotiazolila, 1,2,4-triazolila ou 1,2,5-tiadiazolila, que é opcionalmente substituído por flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, C₁-C₄-alquila (que é opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro), C₁-C₃-alquiltio (que é opcionalmente substituído por flúor e/ou cloro) ou C₁-C₃-alquilsulfonila (que é opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro),

ou

A representa um radical



em que

X representa halogênio, alquila ou haloalquila,

Y representa halogênio, alquila, haloalquila, haloalcóxi, azido ou ciano,

B representa oxigênio, enxofre ou metileno,

R¹ representa hidrogênio, alquila, haloalquila, alquenila, haloalquenila, alquinila, cicloalquila, cicloalquilalquila, halocicloalquila, alcóxi ou halocicloalquilalquila,

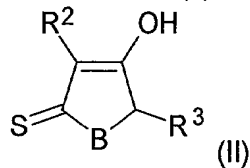
R² representa hidrogênio ou halogênio e

R³ representa hidrogênio ou alquila,

com a condição que 4-[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino}furan-2(5H)-tiona, 4-[(6-cloropirid-3-il)metil]amino}furan-2(5H)-tiona, 4-[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino}tiofeno-2(5H)-tiona e 4-[(6-cloropirid-3-il)metil](etil)amino}tiofeno-2(5H)-tiona são excluídas.

Além disso, foi constatado que os novos compostos substituídos da fórmula (I) são obtidos quando

a) compostos da fórmula (II)



em que

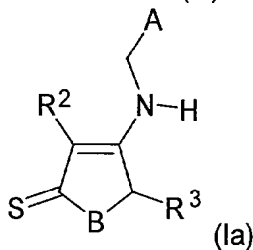
B, R² e R³ têm os significados também mencionados acima, são reagidos com compostos da fórmula (III)

5 HN(R¹)-CH₂-A (III)

em que

A e R¹ têm os significados também mencionados acima, se apropriados na presença de um diluente adequado e se apropriados na presença de um auxiliar ácido (Processo 1), ou quando

10 b) compostos da fórmula (Ia)



em que

A, B, R² e R³ têm os significados também mencionados acima, são reagidos com compostos da fórmula (IV)

E-R¹ (IV)

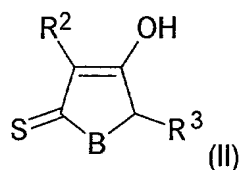
15 em que

R¹ tem os significados também mencionados acima e

E representa um grupo de saída adequado, tal como, por exemplo, halogênio (em particular bromo, cloro, iodo) ou O-sulfonilalquila e O-sulfonilarila (em particular O-mesila, O-tosila),

20 se apropriado na presença de um diluente adequado e se apropriado na presença de um aceptor de ácido (Processo 2), ou quando

c) compostos da fórmula (II)



em que

B, R² e R³ têm os significados também mencionados acima,

são, em uma primeira etapa de reação, reagidos com compostos

da fórmula (V)

5 H₂N-R¹ (V)

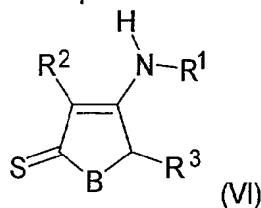
em que

R¹ tem o significado também mencionado acima,

se apropriados na presença de um diluente adequado e se a-

propriados na presença de um auxiliar ácido e subsequentemente, em uma

10 segunda etapa de reação, os compostos da fórmula (VI) formados



em que

B, R¹, R² e R³ têm os significados também mencionados acima,

são reagidos com compostos da fórmula (VII)

E-CH₂-A (VII)

15 em que

E e A têm os significados também mencionados acima, se apro-

priados na presença de um diluente adequado e se apropriados na presença

de um aceptor de ácido (Processo 3).

Finalmente, foi constatado que os novos compostos da fórmula

20 (I) têm propriedades biológicas fortemente pronunciadas e são especialmen-
te adequados para controlar pestes animais, em particular insetos, aracní-
deos e nematódeos encontrados na agricultura, em florestas, na proteção de
produtos armazenados e na proteção de materiais, e também no setor de
higiene.

25 Dependendo, em que apropriado, da natureza dos substituintes,

os compostos da fórmula (I) podem estar presentes como geométricos e/ou como isômeros opticamente ativos ou misturas de isômero correspondentes de composição variada. A invenção também refere-se aos isômeros puros e às misturas de isômero.

- 5 A fórmula (I) fornece uma definição geral dos compostos de acordo com a invenção.

Substituintes particularmente preferidos e muito particularmente preferidos, preferidos ou faixas dos radicais listadas na fórmula (I) mencionadas acima são ilustrados abaixo.

- 10 A preferivelmente representa 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, 6-metil-pirid-3-ila, 6-trifluorometil-pirid-3-ila, 6-trifluorometoxipirid-3-ila, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila, 6-metil-1,4-piridazin-3-ila, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila ou 2-metil-1,3-tiazol-5-ila, 2-cloropirimidin-5-ila, 2-trifluorometilpirimidin-5-ila, 5,6-difluoropirid-3-ila, 5-cloro-6-fluoropirid-3-ila, 5-bromo-6-fluoropirid-3-ila, 5-iodo-6-fluoropirid-3-ila, 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila, 5-bromo-6-cloropirid-3-ila, 5-iodo-6-cloropirid-3-ila, 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila, 5 cloro-6-bromopirid-3-ila, 5,6-dibromopirid-3-ila, 5-fluoro-6-iodopirid-3-ila, 5-cloro-6-iodopirid-3-ila, 5-bromo-6-iodopirid-3-ila, 5-metil-6-fluoropirid-3-ila, 5-metil-6-cloropirid-3-ila, 5-metil-6-bromopirid-3-ila, 5-metil-6-iodopirid-3-ila, 5-difluorometil-6-fluoropirid-3-ila, 5-difluorometil-6-cloropirid-3-ila, 5-difluorometil-6-bromopirid-3-ila ou 5-difluorometil-6-iodopirid-3-ila.

B preferivelmente representa oxigênio.

- 25 R¹ preferivelmente representa opcionalmente C₁-C₅-alquila, C₂-C₅-alquenila, C₃-C₅-cicloalquila ou C₃-C₅-cicloalquilalquila substituída por flúor.

R² preferivelmente representa hidrogênio ou halogênio.

R³ preferivelmente representa hidrogênio ou metila.

- 30 A particularmente preferivelmente representa o radical 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila, 2-cloropirimidin-5-ila, 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila, 5-bromo-6-cloropirid-3-ila, 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila, 5-

cloro-6-bromopirid-3-ila, 5,6-dibromopirid-3-ila, 5-metil-6-cloropirid-3-ila, 5-cloro-6-iodopirid-3-ila ou 5-difluorometil-6-cloropirid-3-ila.

B particularmente preferivelmente representa oxigênio.

R¹ particularmente preferivelmente representa metila, etila, propila, vinila, alila, propargila, ciclopropila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila ou 2-fluorociclopropila.

R² particularmente preferivelmente representa hidrogênio, flúor ou cloro.

R³ particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

B muito particularmente preferivelmente representa oxigênio.

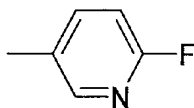
A muito particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila ou 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila, 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila ou 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila.

R¹ muito particularmente preferivelmente representa metila, etila, n-propila, n-prop-2-enila, n-prop-2-inila, ciclopropila, 2-fluoroetila ou 2,2-difluoroetila.

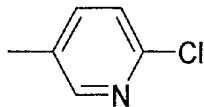
R² muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

R³ muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

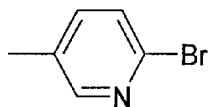
Em um grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 6-fluoropirid-3-ila



Em um grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 6-cloropirid-3-ila

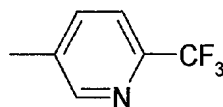


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 6-bromopirid-3-ila

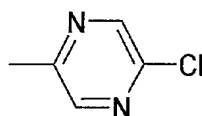


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A re-

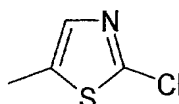
5 apresenta 6-trifluorometilpirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila



Um outro grupo de compostos preferidos da fórmula (I) é a seguir definido, em que

A representa pirid-3-ila, que é substituída na posição 6 por flúor, cloro, bromo, metila ou trifluorometila, ou representa 2-cloropirazin-5-ila ou
10 representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila,

B representa oxigênio,

R¹ representa halo-C₁₋₃-alquila, halo-C₂₋₃-alquenila, halociclopropila (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro),

R² representa hidrogênio ou halogênio,

15 R³ representa hidrogênio ou metila,

A preferivelmente representa 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, 6-trifluorometilpirid-3-ila, 2-cloropirazin-5-ila ou 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila,

B preferivelmente representa oxigênio,

20 R¹ preferivelmente representa difluorometila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2-cloro-2-fluoroetila, 3-fluoro-n-propila, 2-fluorovinila, 3,3-difluoroprop-2-enila ou 3,3-dicloroprop-2-enila,

R² preferivelmente representa hidrogênio ou halogênio (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro),

25 R³ preferivelmente representa hidrogênio,

A particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila ou 6-bromopirid-3-ila,

B particularmente preferivelmente representa oxigênio,

R¹ particularmente preferivelmente representa 2-fluoroetila ou
5 2,2-difluoroetila,

R² particularmente preferivelmente representa hidrogênio,

R³ particularmente preferivelmente representa hidrogênio,

A muito particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila ou 6-bromopirid-3-ila,

10 B muito particularmente preferivelmente representa oxigênio,

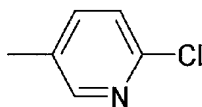
R¹ muito particularmente preferivelmente representa 2,2-difluoroetila,

R² muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio

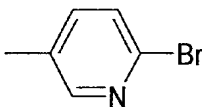
e

15 R³ muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

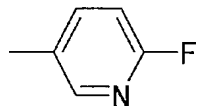
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 6-cloropirid-3-ila



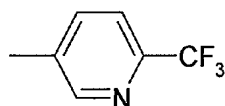
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 6-bromopirid-3-ila



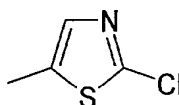
20 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 6-fluoropirid-3-ila



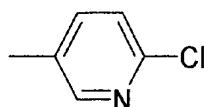
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 6-trifluorometilpirid-3-ila



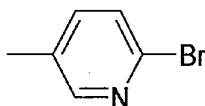
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila



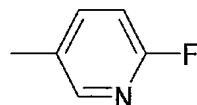
5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 6-cloropirid-3-ila



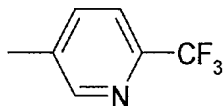
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 6-bromopirid-3-ila



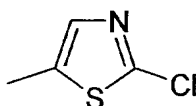
10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 6-fluoropirid-3-ila



15 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 6-trifluorometilpirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R¹ representa difluorometila, R² e R³ representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R¹ representa 2-fluoroetila, R² e R³ representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R¹ representa 2,2-difluoroetila, R² e R³ representam hidrogênio e B representa oxigênio.

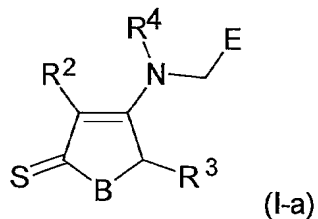
As ilustrações ou definições de radical gerais ou preferidas dadas acima podem ser combinadas uma com a outra quando desejado, isto é, incluindo combinações entre as faixas preferidas respectivas.

Preferência de acordo com a invenção é dada a compostos da fórmula (I) que contêm uma combinação dos significados listados acima como sendo preferidos.

Preferência particular de acordo com a invenção é dada a compostos da fórmula (I) que contêm uma combinação dos significados listados acima como sendo particularmente preferidos.

Preferência muito particular de acordo com a invenção é dada a compostos da fórmula (I) que contêm uma combinação dos significados listados acima como sendo muito particularmente preferida.

Um subgrupo preferido dos compostos de enaminotiocarbonila de acordo com a invenção são aqueles da fórmula (I-a)



em que

E representa pirid-2-ila ou pirid-4-ila ou representa pirid-3-ila, que é opcionalmente substituída na posição 6 por flúor, cloro, bromo, metila,

trifluorometila ou trifluorometóxi ou representa piridazin-3-ila, que é opcionalmente substituída na posição 6 por cloro ou metila ou representa pirazin-3-ila ou representa 2-cloropirazin-5-ila ou representa 1,3-tiazol-5-ila que são substituídas opcionalmente na posição 2 por cloro ou metila,

5 R^4 representa haloalquila, haloalquenila, halocicloalquila ou halocicloalquilalquila,

e R^2 , R^3 e B têm os significados produzidos acima.

Substituintes preferidos ou faixas dos radicais listados na fórmula (I-a) mencionados acima e abaixo são ilustrados abaixo.

10 E preferivelmente representa 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, 6-metil-pirid-3-ila, 6-trifluorometilpirid-3-ila, 6-trifluorometoxipirid-3-ila, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila, 6-metil-1,4-piridazin-3-ila, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila ou 2-metil-1,3-tiazol-5-ila.

B preferivelmente representa oxigênio.

15 R^2 preferivelmente representa hidrogênio ou halogênio (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro).

R^3 preferivelmente representa hidrogênio ou metila.

R^4 preferivelmente representa C_1 - C_5 -alquila substituída por flúor, C_2 - C_5 -alquenila, C_3 - C_5 -cicloalquila ou C_3 - C_5 -cicloalquilalquila.

20 E particularmente preferivelmente representa o radical 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila.

B particularmente preferivelmente representa oxigênio.

R^2 particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

25 R^3 particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

R^4 particularmente preferivelmente representa 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2-fluorociclopropila.

E muito particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila ou 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila.

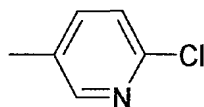
30 B muito particularmente preferivelmente representa oxigênio.

R^2 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

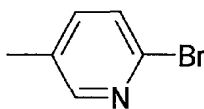
R^3 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

R^4 muito particularmente preferivelmente representa 2,2-difluoroetila.

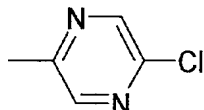
Em um grupo especial de compostos da fórmula (I-a), E representa 6-cloropirid-3-ila



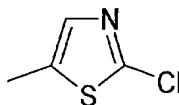
5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), E representa 6-bromopirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), E representa 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila



10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), E representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila



Um outro grupo de compostos preferidos da fórmula (I-a) é a seguir definido, em que

E representa pirid-3-ila, que é substituída na posição 6 por flúor, cloro, bromo, metila ou trifluorometila ou representa 2-cloropirazin-5-ila ou
15 representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila,

B representa oxigênio, enxofre ou metileno,

R^2 representa hidrogênio ou halogênio,

R^3 representa hidrogênio ou metila,

R^4 representa halo- C_{1-3} -alquila, halo- C_{2-3} -alquenila, halociclopropila (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro),
20

E preferivelmente representa 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, 6-trifluorometilpirid-3-ila, 2-cloropirazin-5-ila ou 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila,

B preferivelmente representa oxigênio,

R^2 preferivelmente representa hidrogênio ou halogênio (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro),

R^3 preferivelmente representa hidrogênio,

5 R^4 preferivelmente representa difluorometila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2-cloro-2-fluoroetila, 3-fluoro-n-propila, 2-fluorovinila, 3,3-difluoroprop-2-enila ou 3,3-dicloroprop-2-enila,

E particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila ou 6-bromopirid-3-ila,

10 B particularmente preferivelmente representa oxigênio,

R^2 particularmente preferivelmente representa hidrogênio,

R^3 particularmente preferivelmente representa hidrogênio,

R^4 particularmente preferivelmente representa 2-fluoroetila ou 2,2-difluoroetila,

15 E muito particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila ou 6-bromopirid-3-ila,

B muito particularmente preferivelmente representa oxigênio,

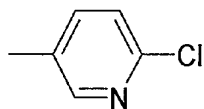
R^2 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio,

R^3 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio

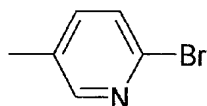
20 e

R^4 muito particularmente preferivelmente representa 2,2-difluoroetila.

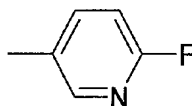
Em um grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-cloropirid-3-ila



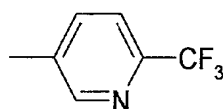
25 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-bromopirid-3-ila



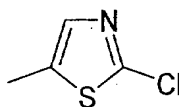
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-fluoropirid-3-ila



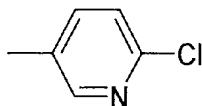
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-trifluorometilpirid-3-ila



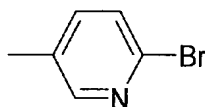
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila



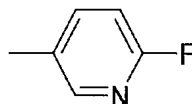
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-cloropirid-3-ila



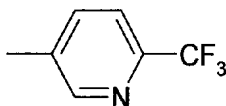
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-bromopirid-3-ila



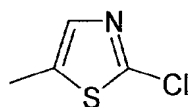
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-fluoropirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-trifluorometilpirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila

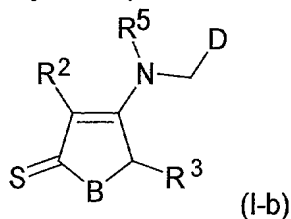


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^4 representa difluorometila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^4 representa 2-fluoroetila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-a), R^4 representa 2,2-difluoroetila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Um outro subgrupo preferido dos compostos de enaminotiocarbonila de acordo com a invenção é aquele da fórmula (I-b)



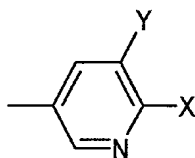
em que

D representa um radical pirimidinila, pirazolila, tiofenila, oxazolila, isoxazolila, 1,2,4-oxadiazolila, isotiazolila, 1,2,4-triazolila ou 1,2,5-tiadiazolila, que é opcionalmente substituído por flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, C_1 - C_4 -alquila (que é opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro), C_1 - C_3 -alquiltio (que é opcionalmente substituído por flúor e/ou cloro) ou C_1 - C_3 -alquilsulfonila

(que é opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro),

ou

D representa um radical



em que

5 X e Y têm os significados produzidos acima,

R⁵ representa hidrogênio, alquila, alquenila, alquinila, cicloalquila ou alcóxi,

e R², R³ e B têm os significados produzidos acima.

10 Substituintes preferidos ou faixas dos radicais listados na fórmula (I-b) mencionados acima e abaixo são ilustrados abaixo.

D preferivelmente representa 2-cloropirimidin-5-ila ou 2-trifluorometilpirimidin-5-ila,

além disso

15 D preferivelmente representa um dos radicais 5,6-difluoropirid-3-ila, 5-cloro-6-fluoropirid-3-ila, 5-bromo-6-fluoropirid-3-ila, 5-iodo-6-fluoropirid-3-ila, 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila, 5-bromo-6-cloropirid-3-ila, 5-iodo-6-cloropirid-3-ila, 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila, 5-cloro-6-bromopirid-3-ila, 5,6-dibromopirid-3-ila, 5-fluoro-6-iodopirid-3-ila, 5-cloro-6-iodopirid-3-ila, 5-bromo-6-iodopirid-3-ila, 5-metil-6-fluoropirid-3-ila, 5-metil-6-cloropirid-3-ila, 20 5-metil-6-bromopirid-3-ila, 5-metil-6-iodopirid-3-ila, 5-difluorometil-6-fluoropirid-3-ila, 5-difluorometil-6-cloropirid-3-ila, 5-difluorometil-6-bromopirid-3-ila, 5-difluorometil-6-iodopirid-3-ila.

B preferivelmente representa oxigênio.

25 R² preferivelmente representa hidrogênio ou halogênio (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro).

R³ preferivelmente representa hidrogênio.

R⁵ preferivelmente e particularmente preferivelmente representa C₁-C₄-alquila, C₂-C₄-alquenila, C₂-C₄-alquinila ou C₃-C₄-cicloalquila.

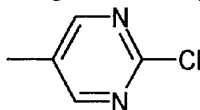
D particularmente preferivelmente representa 2-cloropirimidin-5-

ila, 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila, 5-bromo-6-cloropirid-3-ila, 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila, 5-cloro-6-bromopirid-3-ila, 5,6-dibromopirid-3-ila, 5-metil-6-cloropirid-3-ila, 5-cloro-6-iodopirid-3-ila ou 5-difluorometil-6-cloropirid-3-ila.

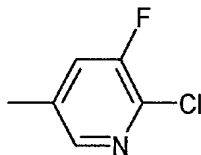
- 5 B particularmente preferivelmente representa oxigênio.
 R^2 particularmente preferivelmente representa hidrogênio.
 R^3 particularmente preferivelmente representa hidrogênio.
D muito particularmente preferivelmente representa 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila ou 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila.

- 10 B muito particularmente preferivelmente representa oxigênio.
 R^2 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.
 R^3 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.
 R^5 muito particularmente preferivelmente representa metila, etila, propila, vinila, alila, propargila ou ciclopropila.

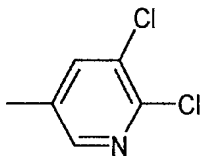
- 15 Em um grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 2-cloropirimidin-5-ila,



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila,

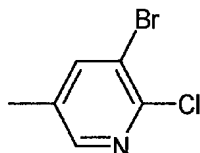


- 20 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5,6-dicloropirid-3-ila

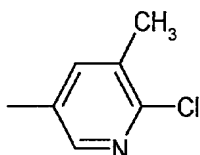


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^3

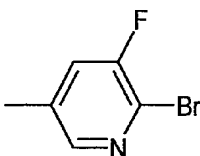
representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-bromo-6-cloropirid-3-ila



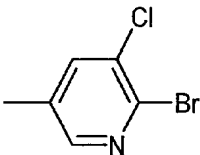
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-metil-6-cloropirid-3-ila



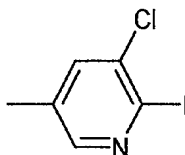
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-cloro-6-bromopirid-3-ila

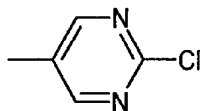


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-cloro-6-iodopirid-3-ila

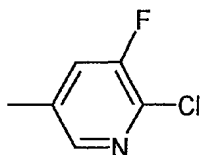


Em um grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 2-

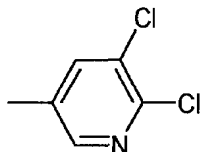
cloropirimidin-5-ila,



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila,

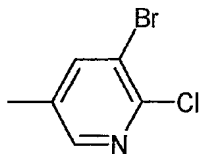


- 5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5,6-dicloropirid-3-ila

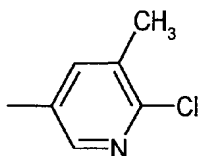


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-bromo-

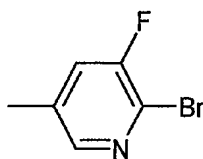
- 10 6-cloropirid-3-ila



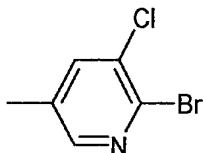
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-metil-6-cloropirid-3-ila



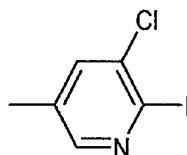
- Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila
- 15



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-cloro-6-bromopirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-cloro-6-iodopirid-3-ila

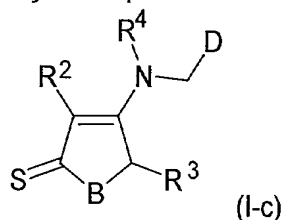


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^5 representa metila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^5 representa etila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-b), R^5 representa ciclopropila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Um outro subgrupo preferido dos compostos de enaminiotiocar-
bonila de acordo com a invenção é aquele da fórmula (I-c)



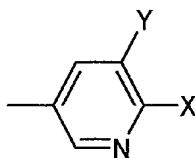
em que

D representa um radical pirimidinila, pirazolila, tiofenila, oxazolila, isoxazolila, 1,2,4-oxadiazolila, isotiazolila, 1,2,4-triazolila ou 1,2,5-tiadiazolila, que é opcionalmente substituído por flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, C_1 - C_4 -

alquila (que é opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro), C₁-C₃-alquiltio (que é opcionalmente substituído por flúor e/ou cloro) ou C₁-C₃-alquilsulfonila (que é opcionalmente substituída por flúor e/ou cloro),

ou

5 D representa um radical



em que

X e Y têm os significados produzidos acima,

R⁴ representa haloalquila, haloalquenila, halocicloalquila ou halocicloalquilalquila,

10 e R², R³ e B têm os significados produzidos acima.

Substituintes preferidos ou faixas dos radicais listados na fórmula (I-c) mencionados acima e abaixo são ilustrados abaixo.

D preferivelmente representa 2-cloropirimidin-5-ila ou 2-trifluorometilpirimidin-5-ila,

15 além disso

D preferivelmente representa um dos radicais 5,6-difluoropirid-3-ila, 5-cloro-6-fluoropirid-3-ila, 5-bromo-6-fluoropirid-3-ila, 5-iodo-6-fluoropirid-3-ila, 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila, 5-bromo-6-cloropirid-3-ila, 5-iodo-6-cloropirid-3-ila, 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila, 5 cloro-6-bromopirid-3-ila, 5,6-dibromopirid-3-ila, 5-fluoro-6-iodopirid-3-ila, 5-cloro-6-iodopirid-3-ila, 5-bromo-6-iodopirid-3-ila, 5-metil-6-fluoropirid-3-ila, 5-metil-6-cloropirid-3-ila, 5-metil-6-bromopirid-3-ila, 5-metil-6-iodopirid-3-ila, 5-difluorometil-6-fluoropirid-3-ila, 5-difluorometil-6-cloropirid-3-ila, 5-difluorometil-6-bromopirid-3-ila, 5-difluorometil-6-iodopirid-3-ila.

25 B preferivelmente representa oxigênio.

R² preferivelmente representa hidrogênio ou halogênio (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro).

R³ preferivelmente representa hidrogênio.

R⁴ preferivelmente representa C₁-C₅-alquila substituída por flúor,

C₂-C₅-alquenila, C₃-C₅-cicloalquila ou C₃-C₅-cicloalquilalquila.

D particularmente preferivelmente representa 2-cloropirimidin-5-ila, 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila, 5-bromo-6-cloropirid-3-ila, 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila, 5-cloro-6-bromopirid-3-ila, 5,6-dibromopirid-3-ila,
 5 5-metil-6-cloropirid-3-ila, 5-cloro-6-iodopirid-3-ila ou 5-difluorometil-6-cloropirid-3-ila.

B particularmente preferivelmente representa oxigênio.

R² particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

R³ particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

10 R⁴ particularmente preferivelmente representa 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2-fluorociclopropila.

D muito particularmente preferivelmente representa 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila ou 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila.

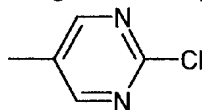
B muito particularmente preferivelmente representa oxigênio.

15 R² muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

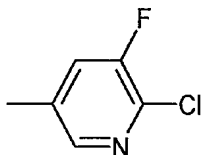
R³ muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

R⁴ muito particularmente preferivelmente representa 2,2-difluoroetila.

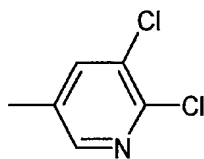
20 Em um grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 2-cloropirimidin-5-ila,



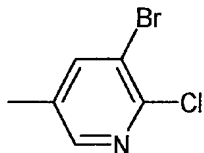
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila,



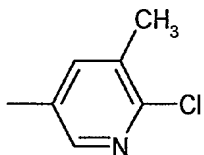
25 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5,6-dicloropirid-3-ila



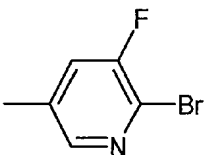
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-bromo-6-cloropirid-3-ila



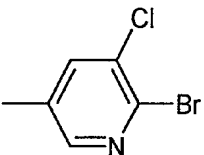
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-metil-6-cloropirid-3-ila



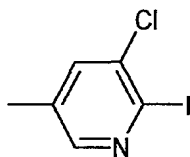
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila



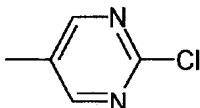
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-cloro-6-bromopirid-3-ila



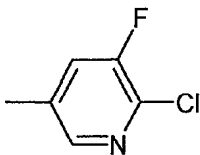
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-cloro-6-iodopirid-3-ila



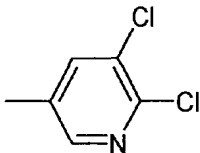
Em um grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 2-cloropirimidin-5-ila,



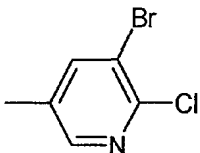
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-fluoro-6-cloropirid-3-ila,



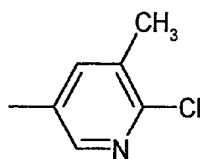
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5,6-dicloropirid-3-ila



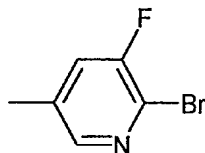
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-bromo-6-cloropirid-3-ila



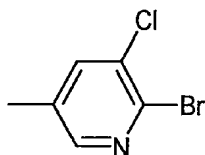
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-metil-6-cloropirid-3-ila



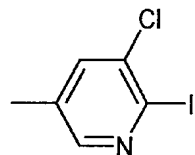
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-fluoro-6-bromopirid-3-ila



- 5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-cloro-6-bromopirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e D representa 5-cloro-6-iodopirid-3-ila

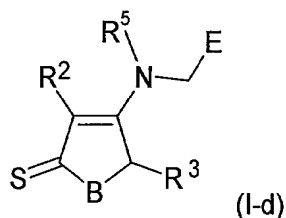


- 10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R⁴ representa difluorometila, R² e R³ representam hidrogênio e B representa oxigênio.

- 15 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R⁴ representa 2-fluoroetila, R² e R³ representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-c), R⁴ representa 2,2-difluoroetila, R² e R³ representam hidrogênio e B representa oxigênio.

- 20 Um subgrupo preferido dos compostos de enaminotiocarbonila de acordo com a invenção é aquele da fórmula (I-d)



em que

E representa pirid-2-ila ou pirid-4-ila ou representa pirid-3-ila que é opcionalmente substituída na posição 6 por flúor, cloro, bromo, metila, trifluorometila ou trifluorometóxi ou representa piridazin-3-ila, que é opcionalmente substituída na posição 6 por cloro ou metila ou representa pirazin-3-ila ou representa 2-cloropirazin-5-ila ou representa 1,3-tiazol-5-ila que é substituída opcionalmente na posição 2 por cloro ou metila,

R⁵ representa C₂-C₄-alquila, alquenila, alquinila, cicloalquila ou alcóxi,

10 e R², R³ e B têm os significados produzidos acima.

Substituintes preferidos ou faixas dos radicais listados na fórmula (I-d) mencionados acima e abaixo são ilustrados abaixo.

E preferivelmente representa 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, pirid-3-ila de 6-metila, 6-trifluorometilpirid-3-ila, 6-trifluorometoxipirid-3-ila, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila, 6-metil-1,4-piridazin-3-ila, 15 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila ou 2-metil-1,3-tiazol-5-ila.

B preferivelmente representa oxigênio ou metileno.

R² preferivelmente representa hidrogênio ou halogênio (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro),

20 R³ preferivelmente representa hidrogênio ou metila.

R⁵ preferivelmente representa C₂-C₄-alquila, C₂-C₄-alquenila, C₂-C₄-alquinila ou C₃-C₄-cicloalquila.

E particularmente preferivelmente representa o radical 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila, 25 2-metil-1,3-tiazol-5-ila,

B particularmente preferivelmente representa oxigênio ou metileno.

R² particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

R^3 particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

R^5 particularmente preferivelmente representa etila, propila, vinila, alila, propargila ou ciclopropila.

E muito particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila ou 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila,

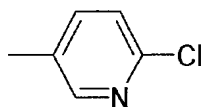
B muito particularmente preferivelmente representa oxigênio.

R^2 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

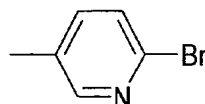
R^3 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio.

R^5 muito particularmente preferivelmente representa etila ou ciclopropila.

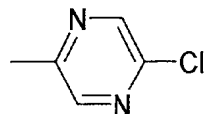
Em um grupo especial de compostos da fórmula (I-d), E representa 6-cloropirid-3-ila



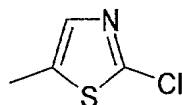
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), E representa 6-bromopirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), E representa 6-cloro-1,4-piridazin-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), E representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila



Um outro grupo de compostos preferidos da fórmula (I-d) é a seguir definido, em que

E representa pirid-3-ila que é substituída na posição 6 por flúor, cloro, bromo, metila ou trifluorometila ou representa 2-cloropirazin-5-ila ou representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila,

B representa oxigênio, enxofre ou metileno,

R^2 representa hidrogênio ou halogênio,

R^3 representa hidrogênio ou metila,

5 R^5 representa C_2 - C_4 -alquila, alquenila, alquinila, cicloalquila ou alcóxi,

E preferivelmente representa 6-fluoropirid-3-ila, 6-cloropirid-3-ila, 6-bromopirid-3-ila, 6-trifluorometilpirid-3-ila, 2-cloropirazin-5-ila ou 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila,

B preferivelmente representa oxigênio,

10 R^2 preferivelmente representa hidrogênio ou halogênio (em que halogênio representa em particular flúor ou cloro),

R^3 preferivelmente representa hidrogênio,

R^5 preferivelmente representa C_2 - C_4 -alquila, C_2 - C_4 -alquenila, C_2 - C_4 -alquinila ou C_3 - C_4 -cicloalquila,

15 E particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila ou 6-bromopirid-3-ila,

B particularmente preferivelmente representa oxigênio,

R^2 particularmente preferivelmente representa hidrogênio,

R^3 particularmente preferivelmente representa hidrogênio,

20 R^5 particularmente preferivelmente representa etila, propila, vinila, alila, propargila ou ciclopropila,

E muito particularmente preferivelmente representa o radical 6-cloropirid-3-ila ou 6-bromopirid-3-ila,

B muito particularmente preferivelmente representa oxigênio,

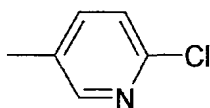
25 R^2 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio,

R^3 muito particularmente preferivelmente representa hidrogênio

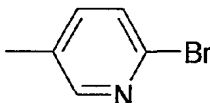
e

R^5 muito particularmente preferivelmente representa etila ou ciclopropila.

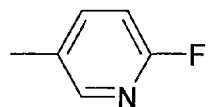
30 Em um grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-cloropirid-3-ila



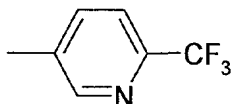
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-bromopirid-3-ila



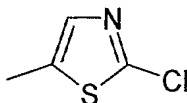
5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-fluoropirid-3-ila



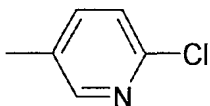
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-trifluorometilpirid-3-ila



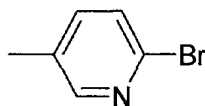
10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila



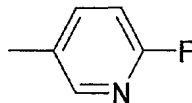
15 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-cloropirid-3-ila



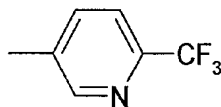
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-bromopirid-3-ila



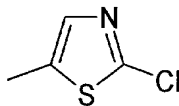
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-fluoropirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 6-trifluorometilpirid-3-ila



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa oxigênio e E representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ila

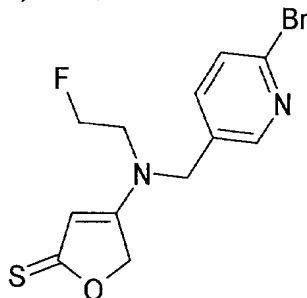


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^5 representa etila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

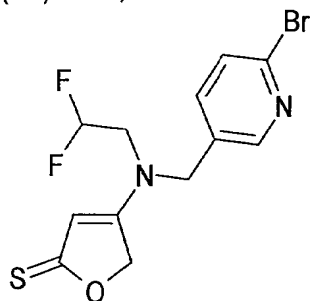
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I-d), R^5 representa ciclopropila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Menção específica pode ser feita dos seguintes compostos da fórmula geral (I):

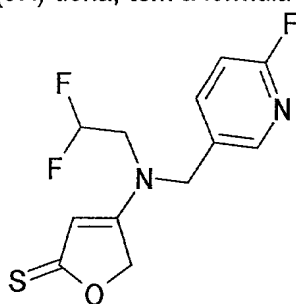
composto (I-1), 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-tione, tem a fórmula:



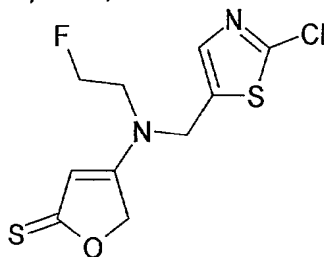
composto (I-2), 4-[[[6-bromopirid-3-il)metil]](2,2-difluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



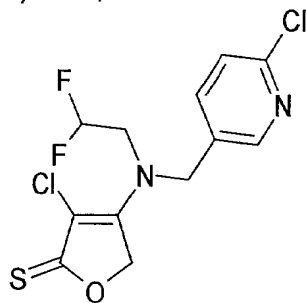
composto (I-3), 4-[[[6-fluoropirid-3-il)metil]](2,2-difluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



5 composto (I-4), 4-[[[2-cloro-1,3-tiazol-5-il)metil]](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula:

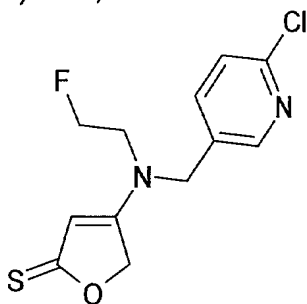


composto (I-5), 3-cloro-4-[[[6-cloropirid-3-il)metil]](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



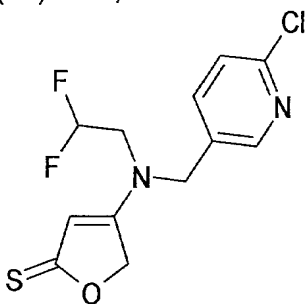
composto (I-6), 4-[[[6-cloropirid-3-il)metil]](2-

fluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



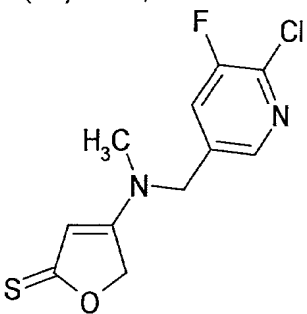
composto (I-7), 4-[(6-cloropirid-3-il)metil](2,2-

difluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



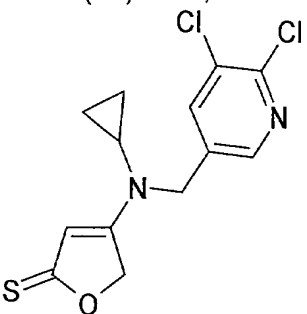
composto (I-8), 4-[(6-cloro-5-fluoropirid-3-

5 il)metil](metil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



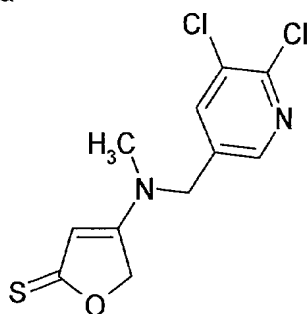
composto (I-9), 4-[(5,6-dicloropirid-3-

il)metil](ciclopropil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



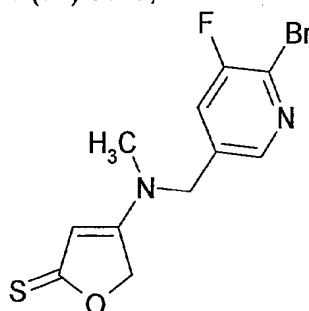
composto (I-10), 4-[(5,6-dicloropirid-3-il)metil](metil)amino}furan-

2(5H)-tiona, tem a fórmula



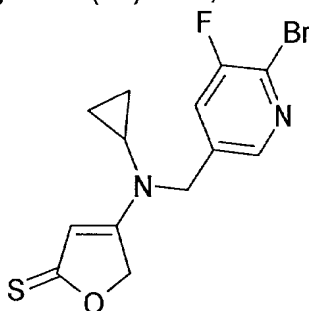
composto (I-11), 4-[[[(6-bromo-5-fluoropirid-3-

il)metil](metil)amino}furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



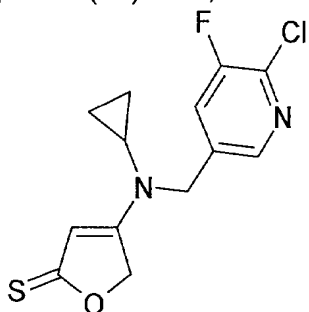
composto (I-12), 4-[[[(6-bromo-5-fluoropirid-3-

5 il)metil](ciclopropil)amino}furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



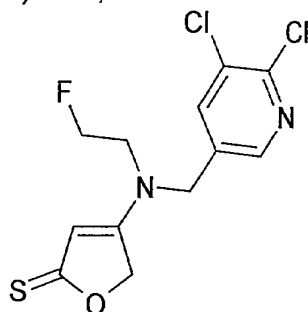
composto (I-13), 4-[[[(6-cloro-5-fluoropirid-3-

il)metil](ciclopropil)amino}furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



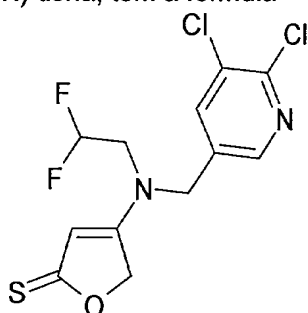
composto (I-14), 4-[[[(5,6-dicloropirid-3-yl)methyl](2-

fluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



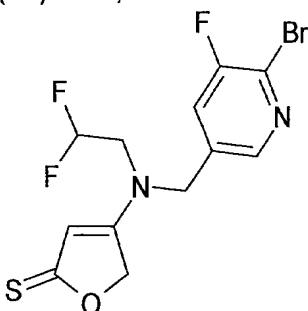
composto (I-15), 4-[(5,6-dicloropirid-3-il)metil](2-

fluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



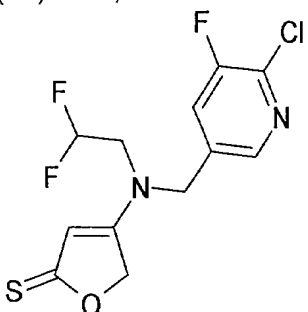
composto (I-16), 4-[(6-bromo-5-fluoropirid-3-il)metil](2,2-

5 difluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



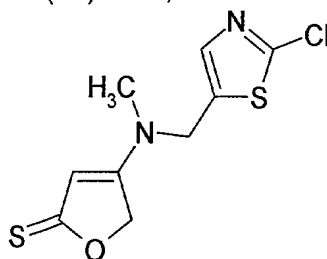
composto (I-17), 4-[(6-cloro-5-fluoropirid-3-il)metil](2,2-

difluoroetil)amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula

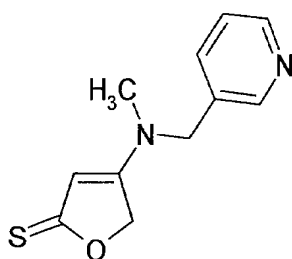


composto (I-18), 4-[(2-cloro-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-

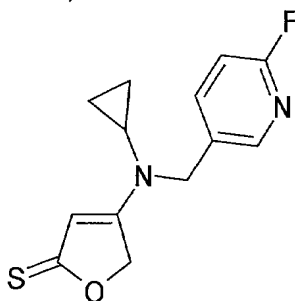
il)metil](metil)amino} furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



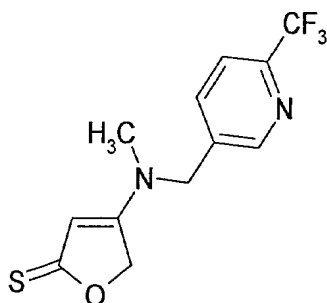
composto (I-19), 4-[metil(pirid-3-ilmetil)amino]furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



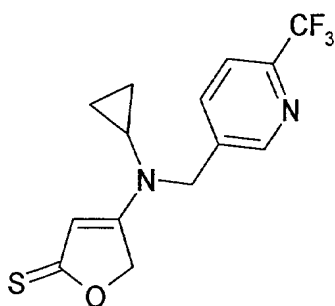
composto (I-20), 4-{ciclopropil[(6-fluoropirid-3-il)metil]amino}furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



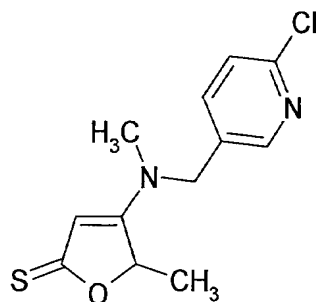
composto (I-21), 4-(metil{[6-(trifluorometil)pirid-3-il]metil}amino)furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



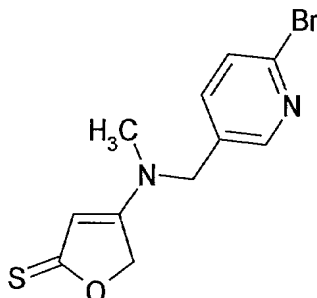
composto (I-22), 4-(ciclopropil{[6-(trifluorometil)pirid-3-il]metil}amino)furan-2(5H)-tione, tem a fórmula



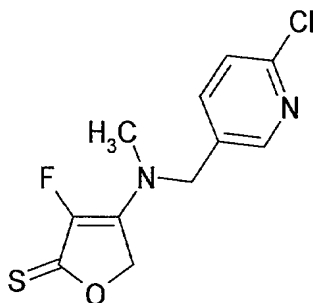
composto (I-23), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino}-5-metilfuran-2(5H)-tiona, tem a fórmula



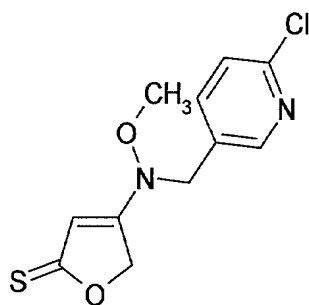
composto (I-24), 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil](metil)amino}furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



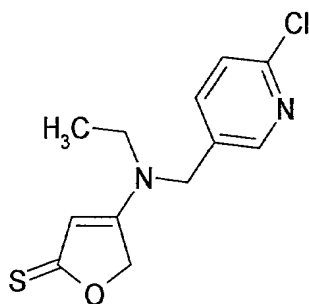
5 composto (I-25), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino}-3-fluorofuran-2(5H)-tiona, tem a fórmula



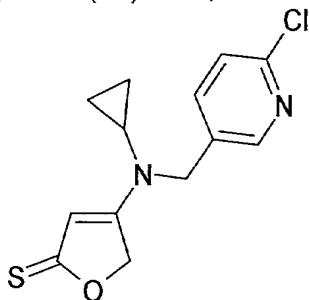
composto (I-26), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](metoxi)amino}furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



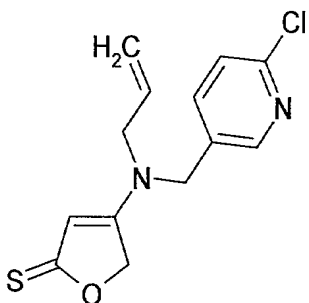
composto (I-27), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](etil)amino]furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



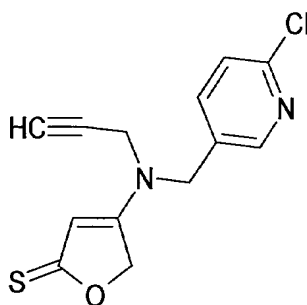
composto (I-28), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](ciclopropil)amino]furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



5 composto (I-29), 4-{alil[[[(6-cloropirid-3-il)metil]amino]furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



composto (I-30), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](prop-2-in-1-il)amino]furan-2(5H)-tiona, tem a fórmula



Radicais substituídos por halogênio, por exemplo haloalquila, são mono- ou polissubstituídos até o máximo número possível de substituintes. No caso de polialogenação, os átomos de halogênio podem ser idênticos ou diferentes. Aqui, halogênio representa flúor, cloro, bromo ou iodo, em particular flúor, cloro ou bromo.

De preferência, preferência particular ou preferência muito particular é dada a compostos que transportam os substituintes mencionados como sendo preferidos, particularmente preferidos ou muito particularmente preferidos, respectivamente.

Radicais de hidrocarboneto saturados ou insaturados tal como alquila ou alquenila, podem em cada caso ser de cadeia linear ou ramificada até em que isto for possível, incluindo em combinação com heteroátomos, tal como, por exemplo, em alcóxi.

Radicais opcionalmente substituídos podem ser mono- ou polissubstituídos, em que no caso de polissubstituição, os substituintes podem ser idênticos ou diferentes.

As ilustrações ou definições de radical gerais ou preferidas das acima aplicam-se igualmente aos produtos finais e, correspondentemente, aos precursores e intermediários. Estas definições de radical podem ser combinadas uma com a outra quando desejado, isto é, incluindo combinações entre as respectivas faixas preferidas.

Preferência de acordo com a invenção é dada a compostos da fórmula (I), que contêm uma combinação dos significados listados acima como sendo preferidos.

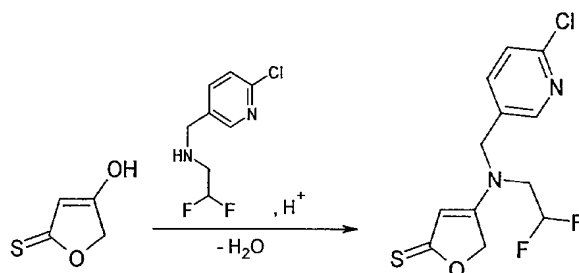
Preferência particular de acordo com a invenção é dada a compostos da fórmula (I), que contêm uma combinação dos significados listados

acima como sendo particularmente preferidos.

Preferência muito particular de acordo com a invenção é dada a compostos da fórmula (I), que contêm uma combinação dos significados listados acima como sendo muito particularmente preferida.

5 Se, no Processo 1 de acordo com a invenção para preparar os novos compostos da fórmula (I), o composto da fórmula (II) é, por exemplo, 4-hidroxifuran-2(5*H*)-tiona, e o composto da fórmula (III) é *N*-[6-cloropiridin-3-il)metil]-2,2-difluoroetan-1-amina, o processo de preparação 1 pode ser representado pelo esquema de reação I abaixo:

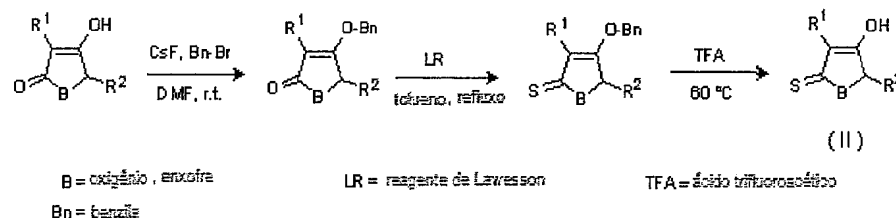
10 Esquema I



A fórmula (II) fornece uma definição geral dos compostos requeridos como materiais de partida para realizar o processo 1 de acordo com a invenção.

15 Nesta fórmula (II), B, R² e R³ preferivelmente representam aqueles radicais que já foram mencionados com relação à descrição dos compostos da fórmula (I) de acordo com a invenção como substituintes preferidos.

20 Alguns dos compostos da fórmula (II) podem ser obtidos por métodos conhecidos da literatura (vide esquema II, por exemplo para compostos da fórmula geral II em que B representa oxigênio e R¹, R², cada qual, representa hidrogênio: 4-hidroxifuran-2(5*H*)-tiona (R. Labruère e outros, *Synthesis* 24, 4163-4166, 2006) e B representa enxofre e R¹, R², cada qual, representa hidrogênio: 4-hidroxitiofeno-2(5*H*)-tiona (R. Labruère e outros, *Synthesis* 24, 4163-4166, 2006).

Esquema II

A fórmula (III) fornece uma definição geral dos compostos toda-
via a ser usados como materiais de partida para realizar o processo 1 de
acordo com a invenção.

5 Na fórmula (III), A e R¹ já têm os significados mencionados com
relação à descrição dos compostos da fórmula (I) de acordo com a invenção.

Alguns dos compostos da fórmula (III) podem ser obtidos comer-
cialmente ou por métodos conhecidos da literatura (vide, por exemplo, S.
Patai "The Chemistry of the Amino Group", Interscience Publishers, New York,
10 1968; compostos da fórmula geral (III) em que R¹ representa hidrogênio: a-
minas primárias, R¹ representa haloalquila, haloalquenila ou halocicloalquila:
aminas secundárias).

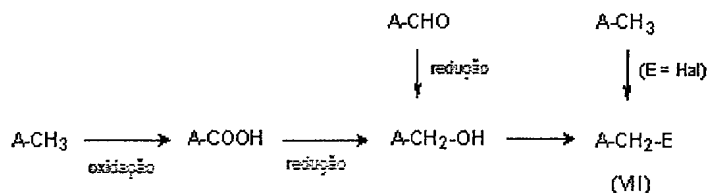
Os compostos da fórmula (III) também podem ser preparados a
partir de compostos da fórmula (VII) (vide esquema III também abaixo).

15 Alguns dos compostos da fórmula (VII) são comercialmente dis-
poníveis, alguns são conhecidos e podem ser obtidos por métodos conheci-
dos (por exemplo 2-cloro-5-clorometil-1,3-tiazol: DE 3 631 538 (1988), EP
446 913 (1991), EP 780 384 (1997), EP 775 700 (1997), EP 794 180 (1997),
WO 9 710 226 (1997); 6-cloro-3-clorometilpiridina: DE 3 630 046 A1 (1988),
20 EP 373 464 A2 (1990), EP 373 464 A2 (1990), EP 393 453 A2 (1990), EP
569 947 A1 (1993); 6-cloro-3-bromometilpiridina: I. Cabanal-Duvillard e ou-
tros, Heterocycl. Commun. 5, 257-262 (1999); 6-bromo-3-clorometilpiridina,
6-bromo-3-hidroximetilpiridina: Pat. US. 5 420 270 A (1995); 6-fluoro-3-
clorometilpiridina: J. A. Pesti e outros, J. Org. Chem. 65, 7718-7722 (2000);
25 6-metil-3-clorometilpiridina: EP 302389 A2, E., v der Eycken e outros, J.
Chem. Soc., Perkin Trans 2 5, 928-937 (2002); 6-trifluorometil-3-
clorometilpiridina: WO 2004/082616 A2; 2-cloro-5-clorometilpirazina: JP

05239034 A2).

Rotinas gerais para preparar compostos da fórmula (VII) são mostradas no esquema III.

Esquema III



E = Hal, por exemplo, cloro, bromo, iodo; O-tosila, O-mesila

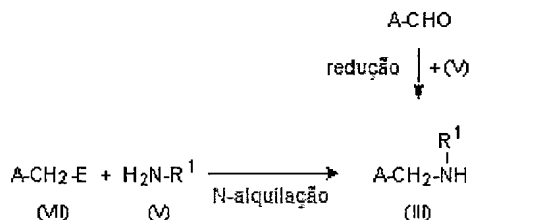
A = como definido acima

5 Os ácidos carboxílicos heterocíclicos (A-COOH), por exemplo, podem ser convertidos por métodos conhecidos da literatura nos compostos de hidroximetila heterocíclicos correspondentes (A-CH₂-OH) que são em seguida, por métodos conhecidos da literatura, convertidos em compostos de hidroximetila heterocíclicos ativados (A-CH₂-E, E = O-tosila, O-mesila) ou

10 compostos de halometila heterocíclicos (A-CH₂-E, E = Hal). O último também pode ser obtido a partir dos heterociclos contendo grupo metila correspondentes (A-CH₃) usando agentes de halogenação adequados conhecidos da literatura.

Para preparar compostos da fórmula (III), é vantajoso reagir, por exemplo, compostos da fórmula (VII), em que A e E têm o significado também mencionado acima com compostos da fórmula (V), em que R¹ tem o significado também mencionados acima, se apropriados na presença de diluente e se apropriados na presença dos auxiliares reacionais básicos mencionados no processo de preparação 2 (vide N-alquilação, esquema IV).

20 Esquema IV



E = Hal, por exemplo, cloro, bromo, iodo; O-tosila, O-mesila

A = como definido acima

Alguns dos compostos da fórmula (V) são comercialmente disponíveis (vide por exemplo 2-fluoroetilamina ou 2,2-difluoroetilamina), ou eles podem ser obtidos por métodos conhecidos da literatura (vide por exemplo 3-fluoro-*n*-propilamina: US 6252087 B1; cloridrato de 3,3-difluoroprop-2-enilamina: WO 2001/007414 A1; 3,3-dicloroprop-2-enilamina: DE 2747814).

Entretanto, alternativamente e em certos casos, também é possível preparar compostos da fórmula (III) dos aldeídos correspondentes (A-CHO) e compostos da fórmula (V) por aminação redutiva (vide Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Vol. XI/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, p. 602). Alguns dos aldeídos (A-CHO) são comercialmente disponíveis (vide por exemplo 6-cloronicotinaldeído, 6-fluoronicotinaldeído, 6-bromonicotinaldeído, 2-cloro-1,3-tiazol-5-carbaldeído), ou eles podem ser obtidos por métodos conhecidos da literatura (vide, por exemplo, 6-metilnicotinaldeído: EP 104876 A2; 2-cloropirazina-5-carboxaldeído: DE 3314196 A1).

A preparação dos compostos da fórmula geral (III) também é descrita, por exemplo, em WO 2007/115644, WO 2007/115646 ou WO 2008/009360 A2 e pode ser realizada de uma maneira análoga.

Em geral, é vantajoso para realizar o processo de preparação 1 de acordo com a invenção na presença de diluente. Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade tal que a mistura reacional permanece facilmente agitada durante o processo inteiro. Diluentes adequados para realizar o processo 1 de acordo com a invenção são todos os solventes orgânicos que são inertes sob as condições reacionais. Estes diluentes são mencionados na descrição do processo 2 de acordo com a invenção.

É, claro, da mesma forma possível realizar o processo 1 de acordo com a invenção em misturas dos solventes e diluentes mencionados.

A preparação de compostos da fórmula (I) de acordo com o processo de preparação 1 é realizada preferivelmente reagindo-se os compostos da fórmula (II) na presença de compostos da fórmula (III), se apropriados na presença de um auxiliar ácido e se apropriados em um dos diluentes

mencionados.

Por exemplo, auxiliares ácidos conhecidos são ácidos inorgânicos, tal como ácido clorídrico, ácido bromídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ou ácidos orgânicos, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido malônico, ácido oxálico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido esteárico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido oleico, ácido metanossulfônico, ácido benzenossulfônico ou ácido toluenossulfônico.

A preparação de compostos da fórmula (I) de acordo com processo de preparação 1 é realizada particularmente preferivelmente reagindo-se os compostos da fórmula (II) na presença de compostos da fórmula (III) em um auxiliar ácido que simultaneamente age como diluente.

Um auxiliar ácido adequado que simultaneamente age como diluente é, por exemplo, ácido acético.

O tempo de reação geralmente é de 10 minutos a 20 dias. A reação geralmente é realizada em temperaturas entre -10°C e $+150^{\circ}\text{C}$, preferivelmente entre $+10^{\circ}\text{C}$ e 100°C , particularmente preferivelmente em temperatura ambiente.

Em princípio, a reação pode ser realizada em pressão atmosférica. Vantajosamente, a reação é realizada em pressão atmosférica ou em pressões de até 1,5 mPa (15 bar) e, se apropriado, sob uma atmosfera de gás protetor (nitrogênio, hélio ou argônio).

Para realizar o processo 1 de acordo com a invenção, em geral de 0,5 a 5,0 mols, preferivelmente de 0,7 a 3,5 mols, particularmente preferivelmente de 1,0 a 3,0 mols de composto de amino da fórmula geral (III) são empregados por mol do composto da fórmula geral (II).

Entretanto, alternativamente, selecionando-se um diluente e solvente adequado (mencionados sob o processo 2), também é preferivelmente possível operar sob condições reacionais que permitem a água ser separada ou ser removida, por exemplo com a ajuda de um separador de água.

Diluentes preferidos para realizar o processo 1 de acordo com a invenção são hidrocarbonetos aromáticos tal como benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno ou xileno, em particular benzeno e

tolueno.

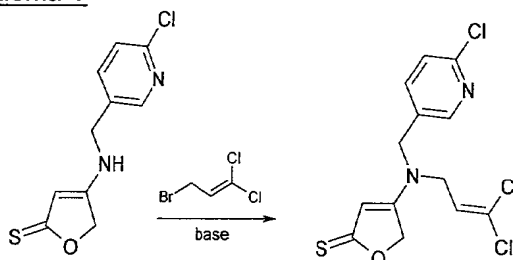
Além disso, ao realizar o processo 1 de acordo com a invenção em um solvente orgânico, é geralmente possível adicionar quantidades catalíticas de um dos auxiliares ácidos também mencionados acima.

5 Por exemplo, auxiliares ácidos adequados são ácido *p*-toluenossulfônico ou ácido acético.

Depois que a reação foi para a conclusão, a mistura reacional inteira é concentrada. Os produtos obtidos depois da preparação podem ser purificados de uma maneira habitual por recristalização, destilação sob pressão reduzida ou cromatografia de coluna (vide também os exemplos de preparação).

Se, no processo 2 de acordo com a invenção para preparar os novos compostos da fórmula (I), o composto da fórmula (Ia) usado é, por exemplo, 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil]amino]furan-2(5*H*)-tiona, e o composto da fórmula (IV) é 3-bromo-1,1-dicloroprop-1-eno, o processo de preparação 2 pode ser representado pelo esquema de reação V abaixo:

Esquema V



A fórmula (Ia) fornece uma definição geral dos compostos requeridos como materiais de partida para realizar o processo 2 de acordo com a invenção.

Nesta fórmula (Ia), A, B, R² e R³ preferivelmente representam aqueles radicais que já foram mencionados com relação à descrição dos compostos da fórmula (I) de acordo com a invenção como substituintes preferidos.

25 Os compostos da fórmula (Ia) podem ser obtidos pelo processo de preparação 1, também descrito acima, por exemplo reagindo-se os compostos da fórmula (II) com os compostos da fórmula (III), em que R¹ repre-

senta hidrogênio.

4-[[[(6-Cloropiridin-3-il)metil] amino]furan-2(5*H*)-tione, usada como material de partida em particular para realizar o processo 2 de acordo com a invenção, é conhecida por EP 0 539 588 A1.

5 A fórmula (IV) fornece uma definição geral dos compostos a serem usados em particular como materiais de partida para realizar o processo 2 de acordo com a invenção.

Na fórmula (IV), E e R¹ já têm o significado mencionado com relação à descrição dos compostos da fórmula geral (I) de acordo com a invenção.

10 Alguns dos compostos da fórmula (IV) são comercialmente disponíveis (vide, por exemplo, clorodifluorometano, 1-bromo-2-fluoroetano, 2-bromo-1,1-difluoroetano, 2-bromo-1-cloro-1-fluoroetano, 1-bromo-3-fluoropropano, 3-bromo-1,1-difluoroprop-1-eno, ou eles podem ser obtidos por métodos conhecidos da literatura (vide por exemplo 3-bromo-1,1-dicloroprop-1-eno: WO 8800183 A1 (1988); compostos da fórmula (IV), em que E representa halogênio, tal como cloro, bromo e iodo: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. V/3, Georg Thieme Verlag Stuttgart, p. 503 e vol. V/4 p. 13, 517; E¹ representa mesilato: Crossland, R., K., Servis, K., L. J. Org. Chem. (1970), 35, 3195; E representa tosilato: Roos, A., T. e outros, Org. Synth., Coll. Vol. I, (1941), 145; Marvel, C., S., Sekera, V., C. Org. Synth., Coll. Vol. III, (1955), 366.

20 Em geral, é vantajoso realizar o processo de preparação 2 de acordo com a invenção na presença de diluente e na presença de auxiliares reacionais básicos.

Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade, tal que a mistura reacional permanece facilmente agitada durante o processo inteiro. Diluentes adequados para realizar o processo 2 de acordo com a invenção são todos os solventes orgânicos que são inertes sob as condições reacionais.

30 Exemplos que podem ser mencionados são: hidrocarboneto halogenado, em particular hidrocarbonetos clorados, tais como tetracloroetile-

- no, tetracloreto de carbono, tricloroetano, tricloroetileno, pentacloroetano, difluorobenzeno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno, diclorobenzeno, clorotolueno, triclorobenzeno; álcoóis, tais como metanol, etanol,
- 5 isopropanol, butanol; éteres, tais como etil propil éter, metil terc-butil éter, *n*-butil éter, anisol, fenetol, ciclo-hexil metil éter, dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, di-isopropil éter, di-*n*-butil éter, di-isobutil éter, di-isoamil éter, dimetil éter de etilenoglicol, tetra-hidrofurano, dioxano, diclorodietil éter e poliéteres de óxido de etileno e/ou óxido de propileno; aminas, tais como trimetilamina,
- 10 trietilamina, tripropilamina, tributilamina, *N*-metilmorfolina, piridina e tetra-tilenodiamina; hidrocarbonetos nitrados tais como nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobenzeno, cloronitrobenzeno, o-nitrotolueno; nitrilas, tais como acetonitrila, propionitrila, butironitrila, isobutironitrila, benzonitrila, m-clorobenzonitrila e também compostos tais como dióxido de tetra-
- 15 hidrotiofeno e sulfóxido de dimetila, sulfóxido de tetrametileno, sulfóxido de dipropila, metil sulfóxido de benzila, sulfóxido de di-isobutila, sulfóxido de dibutila, sulfóxido de di-isoamila; sulfonas, tais como dimetil sulfona, dietil sulfona, dipropil sulfona, dibutil sulfona, difenil sulfona, diexil sulfona, metil etil sulfona, etil propil sulfona, etil isobutil sulfona e pentametileno sulfona;
- 20 hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, tais como pentano, hexano, heptano, octano, nonano e hidrocarbonetos industriais, por exemplo alcoóis brancos que têm componentes de pontos de ebulição na faixa de, por exemplo, de 40°C a 250°C, cimeno, frações de petróleo dentro de uma faixa de ponto de ebulição de 70°C a 190°C, ciclo-hexano, metilciclo-hexano,
- 25 éter de petróleo, ligroína, octano, benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno, xileno; ésteres, tais como acetato de metila, acetato de etila, acetato de butila, acetato de isobutila, e também carbonato de dime-
- 30 tila, carbonato de dibutila, carbonato de etileno; amidas, tais como triamida hexametilfosfórica, formamida, *N*-metilformamida, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dipropilformamida, *N,N*-dibutilformamida, *N*-metilpirrolidina, *N*-metilcaprolactam, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetra-hidro-2(1*H*)-pirimidina, octilpirrolidona, octilcaprolactam, 1,3-dimetil-2-imidazolidinediona, *N*-formilpiperidina,

N,N'-1,4-diformilpiperazina; cetonas, tais como acetona, acetofenona, metil etil cetona, metil butil cetona.

Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade tal que a mistura reacional permanece facilmente agitável durante o processo inteiro.

Diluentes preferidos para realizar o processo 2 de acordo com a invenção são éteres tais como metil *terc*-butil éter, *n*-butil éter, anisol, fenetol, ciclo-hexil metil éter, di-isopropil éter, di-isobutil éter, di-isoamil éter, di-metil éter de etileno glicol, tetra-hidrofurano, dioxano, diclorodietil éter e poli-éteres de óxido de etileno e/ou óxido de propileno, amidas, tais como triamida hexametileno-fosfórica, formamida, *N*-metilformamida, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dipropilformamida, *N,N*-dibutilformamida, benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno, xileno; cetonas, tais como acetona, acetofenona, metil etil cetona ou metil butil cetona.

É, claro que, é também possível realizar o processo de acordo com a invenção em misturas dos solventes e diluentes mencionados.

Entretanto, diluentes preferidos para realizar o processo de acordo com a invenção são éteres, tais como metil *terc*-butil éter ou éteres cíclicos, tais como tetra-hidrofurano e dioxano, amidas, tais como *N,N*-dimetilformamida, hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno ou tolueno; cetonas, tais como acetona, metil etil cetona ou metil butil cetona.

Auxiliares de reação básicos adequados para realizar o processo 2 de acordo com a invenção são todos os aglutinantes de ácido adequados, tais como aminas, em particular aminas terciárias, e também compostos de metal alcalinoterroso e metal alcalino.

Exemplos que podem ser mencionados são os hidróxidos, hidretos, óxidos e carbonato de lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio e bário, além disso outros compostos básicos, tais como bases de amidina ou bases de guanidina, tal como 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD); diazabicyclo[4.3.0]noneno (DBN), diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno (DBU), ciclo-hexiltetrabutylguanidina (CyTBG), ciclo-hexiltetrametilguanidina (CyTMG), *N,N,N,N*-tetrametil-1,8-

naftalenodiamina, pentametilpiperidina, aminas terciárias, tais como trietilamina, trimetilamina, tribenzilamina, tri-isopropilamina, tributilamina, triclohexilamina, triamilamina, tri-hexilamina, *N,N*-dimetilanilina, *N,N*-dimetiltoluidina, *N,N*-dimetil-*p*-aminopiridina, *N*-metilpirrolidina, *N*-metilpiperidina, *N*-metilimidazol, *N*-metilpirazol, *N*-metilmorfolina, *N*-metilexametilenodiamina, piridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-dimetil aminopiridina, quinolina, α -picolina, β -picolina, isoquinolina, pirimidina, acridina, *N,N,N',N'*-tetrametilenodiamina, *N,N,N',N'*-tetraetilenodiamina, quinoxalina, *N*-propildi-isopropilamina, *N*-etil-di-isopropilamina, *N,N'*-dimetilciclohexilamina, 2,6-lutidina, 2,4-lutidina ou trietildiamina.

Preferência é dada ao uso de hidretos de lítio ou sódio.

O tempo de reação geralmente é de 10 minutos a 48 horas. A reação é realizada em temperaturas entre -10°C e +200°C, preferivelmente entre +10°C e 180°C, particularmente preferivelmente entre 60°C e 140°C.

Em princípio, é possível a operar sob pressão atmosférica. Preferivelmente, a reação é realizada em pressão atmosférica ou em pressões de até 1,5 mPa (15 bar) e, se apropriado, sob uma atmosfera de gás protetor (nitrogênio, hélio ou argônio).

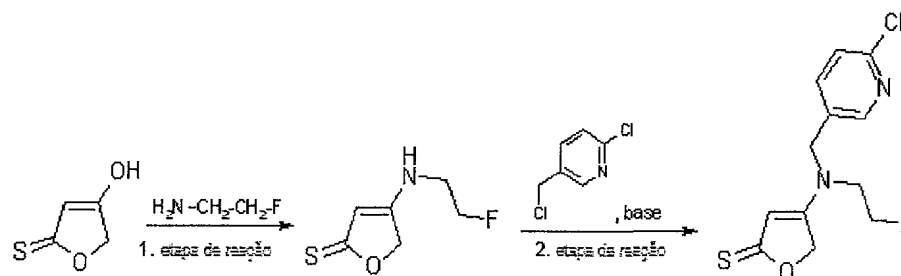
Realizar o processo 2 de acordo com a invenção, em geral de 0,5 a 4,0 mols, preferivelmente de 0,7 a 3,0 mols, particularmente preferivelmente de 1,0 a 2,0 mols de agente de alquilação da fórmula (IV) é empregado por mol do composto da fórmula (II).

Depois que a reação foi para conclusão, a mistura reacional inteira é concentrada. Os produtos obtidos depois da preparação podem ser purificados de uma maneira habitual por recristalização, destilação sob pressão reduzida ou cromatografia de coluna (vide também os exemplos de preparação).

Se, no processo 3 de acordo com a invenção para preparar os novos compostos da fórmula (I), em uma primeira etapa de reação o composto da fórmula (II) empregado é, por exemplo, 4-hidroxifuran-2(5*H*)-tione e o composto da fórmula (V) é 2-fluoroetilamina, e em uma segunda etapa de reação o composto da fórmula (VI) formado é 4-[(2-fluoroetil)amino]furan-

2(5*H*)-tiona, que é N-alquilada com compostos da fórmula (VII), por exemplo 2-cloro-5-(clorometil)piridina, o processo de preparação 3 pode ser representado pelo esquema de reação VI:

Esquema VI



5 A fórmula (II) fornece uma definição geral dos compostos requeridos como materiais de partida para realizar o processo 3 de acordo com a invenção; estes compostos já foram descritos em mais detalhes no processo 1 também mencionado acima.

10 A fórmula (V) fornece uma definição geral dos compostos também a serem usados como materiais de partida para realizar o processo 3 de acordo com a invenção.

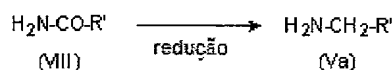
Na fórmula (V), R^1 tem o significado já mencionado com relação à descrição dos compostos da fórmula (I) de acordo com a invenção.

15 Em muitos casos, alguns dos compostos de amino da fórmula (V) podem ser obtidos comercialmente (vide, por exemplo, 2-fluoroetilamina ou 2,2-difluoroetilamina) ou de uma maneira conhecida por si pela "reação de Leuckart-Wallach" (por exemplo 2-fluoroetilamina: Pat. US. 4030994 (1977); compostos da fórmula (V) em que R^1 representa alquila, aminas primárias: vide, por exemplo, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XI/1, 4. Ed. 1957, Georg Thieme Verlag Stuttgart, p. 648; M. L. Moore em "The Leuckart Reaction" in: Organic Reactions, Vol. 5, 2. Ed. 20 1952, New York, John Wiley & Sons, Inc., London) (vide, por exemplo, também 3-fluoro-n-propilamina: US 6252087 B1; cloridrato de 3,3-difluoroprop-2-enilamina: WO 2001/007414 A1; 3,3-dicloroprop-2-enilamina: DE 2747814);
25 2-cloro-2-fluorociclopropilamina, 2,2-diclorociclopropilamina: K. R. Gassen,

B., Baasner, J., Fluorina Chem. 49, 127-139, 1990).

Alternativamente, certos compostos de amino da fórmula (Va), em que R¹ representa CH₂-R' (R' = radical contendo halogênio; halogênio = flúor ou cloro) também podem ser obtidos por redução de carboxamidas halogenadas (VIII) na presença de agentes de redução adequados (esquema de reação VII).

Esquema VII



R' = radical contendo halogênio

Um agente de redução preferido é, por exemplo, o complexo de borano/ sulfeto de dimetila conhecido (vide da mesma forma a preparação de 2-cloro-2-fluoroetan-1-amina de 2-cloro-2-fluoroacetamida comercialmente disponível).

A fórmula (VII) fornece uma definição geral dos compostos também a serem usados como materiais de partida para realizar o processo 3 de acordo com a invenção.

Na fórmula (VII), E e A têm o significado anteriormente mencionado com relação à descrição dos compostos da fórmula (I) de acordo com a invenção.

Como anteriormente mencionados também acima, alguns dos compostos da fórmula geral (VII) são comercialmente disponíveis, alguns são conhecidos, ou eles podem ser obtidos por métodos conhecidos.

Em geral, é vantajoso realizar a primeira etapa de reação do processo de preparação 3 de acordo com a invenção na presença de diluente e, se apropriado, na presença de um auxiliar ácido.

Auxiliares ácidos que podem ser usados são, por exemplo, os auxiliares ácidos também mencionados acima sob processo 1.

Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade tal que a mistura reacional permanece facilmente agitável durante o processo inteiro. Diluentes adequados para realizar o processo 3 de acordo com a invenção são todos os solventes orgânicos inertes.

Diluentes preferidos para realizar a primeira etapa de reação do processo 3 de acordo com a invenção são hidrocarbonetos aromáticos, tal como benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno ou xileno, porém em particular benzeno e tolueno.

5 Particularmente preferivelmente, a preparação de compostos da fórmula (I) de acordo com o Processo de Preparação 3 é realizada reagindo-se, rando realizando a primeira etapa de reação, os compostos da fórmula (II) na presença de compostos da fórmula (V) em um auxiliar ácido que simultaneamente age como diluente.

10 Um auxiliar ácido adequado que simultaneamente age como diluente é, por exemplo, ácido acético.

O tempo de reação geralmente é de 10 minutos a 20 dias.

Na segunda etapa de reação, os compostos da fórmula (VI) são N-alkilados com os compostos da fórmula (VII).

15 Em geral, é vantajoso realizar a segunda etapa de reação do processo de preparação 3 de acordo com a invenção na presença de diluente e na presença de auxiliares de reação básica, tal como, por exemplo, hidreto de sódio.

20 Diluentes adequados para esta etapa de reação são, por exemplo, éteres, tal como tetra-hidrofurano ou dioxano.

Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade tal que a mistura reacional permanece facilmente agitável durante o processo inteiro.

O tempo de reação geralmente é de 10 minutos a 48 horas.

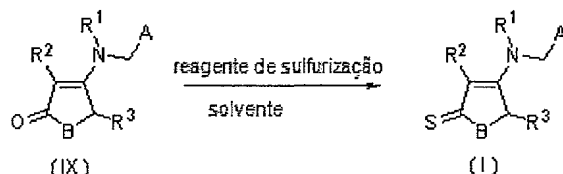
25 A reação é realizada em temperaturas entre -10°C e $+200^{\circ}\text{C}$, preferivelmente entre $+10^{\circ}\text{C}$ e 180°C , particularmente preferivelmente entre 60°C e 140°C . A reação é realizada preferivelmente sob condições reacionais que permitem a água ser separada ou removida, por exemplo com a ajuda de um separador de água.

30 Depois que a reação foi concluída, a mistura reacional inteira é concentrada. Os produtos obtidos após a preparação podem ser purificados de uma maneira habitual por recristalização, destilação sob pressão reduzi-

da ou cromatografia de coluna (vide também os exemplos de preparação).

Alternativamente e se apropriado, para preparar os novos compostos da fórmula (I) em que A, B e R¹ a R³ têm os significados também mencionados acima, é da mesma forma possível empregar os compostos da
5 fórmula (IX) como precursores na presença de um agente de sulfurização adequado de acordo com o esquema VIII:

Esquema VIII



Os compostos da fórmula geral (IX) são conhecidos e podem ser obtidos de acordo com EP 0 539 588 A1, WO 2007/115643, WO
10 2007/115644 ou WO 2007/115646.

Um número grande de agentes de sulfurização diferentes é descrito na literatura, tal como, por exemplo, sulfeto de hidrogênio (H₂S), sulfeto de hidrogênio/ cloreto de hidrogênio (H₂S/HCl), cloreto de hidrogênio/persulfeto de hidrogênio (H₂S₂/HCl), sulfeto de di(dietilalumínio)
15 [(Et₂Al)₂S], sulfeto de etilalumínio polimérico [(EtAlS)_n], dissulfeto de silício (SiS₂), trissulfeto de diboro (B₂S₃), pentacloreto de fósforo/trissulfeto de dialumínio/sulfato de sódio (PCl₅/Al₂S₃/Na₂SO₄), sulfeto de sódio/ácido sulfúrico (Na₂S/H₂SO₄), pentassulfeto de difósforo (P₂S₅), pentassulfeto de difósforo/piridina (P₂S₅/Pi), cloreto de dietiltiocarbamoila, pentassulfeto de difósforo/
20 ro/trietilamina (P₂S₅/NEt₃), pentassulfeto de difósforo/n-butil-lítio (P₂S₅/n-BuLi), pentassulfeto de difósforo/bicarbonato de sódio (P₂S₅/NaHCO₃; "Reagente de Scheeren", formação de Na²⁺[P₄S₁₀O]₂-), pentassulfeto de difósforo/metanol (P₂S₅/MeOH), SCN-CO-OEt, PSCl_X · (NMe₂)_{3-X} (X = 0-3), bis(1,5-ciclo-octanodi-ilboril)sulfeto [(9-BBN)₂S] como agente de sulfurização ou co-
25 mo substituto de pentassulfeto de fósforo, 2,4-bis(metiltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano-2,4-dissulfeto "Davy Reagent Methyl" (DR-Me), 2,4-bis(etiltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano-2,4-dissulfeto "Davy Reagent Ethyl" (DR-Et), 2,4-bis(p-toliltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano 2,4-dissulfeto "Davy Reagent p-

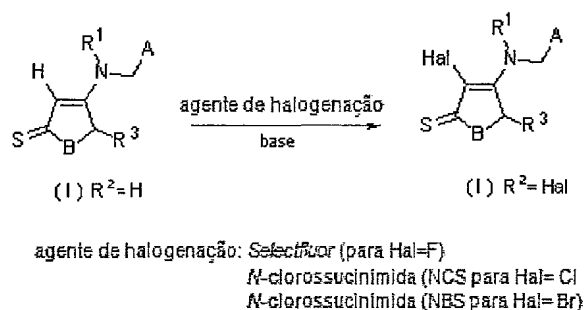
- tolyl ou Heimgartner Reagent" (DR-T), 2,4-bis(4-fenoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Belleau's Reagent (BR)", 2,4-bis(4-metoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Lawesson's Reagente (LR)" (vide Davy Reagent: H. Heimgartner e outros, *Helv. Chim. Acta* 70, 1987, p. 1001; Belleau's Reagent: *Tetrahedron* 40, 1984, p. 2047; *Tetrahedron* 40, 1984, p., 2663; *Tetrahedron Letters* 24, 1983, p., 3815; I. Thomson e outros, *Org. Synth.* 62, 1984, p., 158 e a literatura citada neste; D. Brillon *Synthetic Commun.* 20, 1990, p., 3085 e a literatura citada neste; selective thionation oligopeptides; K. Clausen e outros, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* 1984, p., 785; O. E. Jensen e outros, *Tetrahedron* 41, 1985, p., 5595; "Lawesson's Reagente, (LR)": R. A. Cherkasov e outros, *Tetrahedron* 41, 1985, p., 2567; K. Clausen e outros, *Tetrahedron* 37, 1981, p., 3635, M., P. Cava e outros, *Tetrahedron* 41, 1985, p., 5061; diboryl sulphide: *Liebigs Ann. Chem.* 1992, p., 1081 e literatura citada neste; Metzner e outros em Reagentes de Enxofre em Síntese Orgânica, B. Harcourt (ed.), Londres 1994, Imprensa Acadêmica, pp. 44-45).

Possibilidades alternativas são da mesma forma sequências de reação tal como, por exemplo, O-alquilação com $R^3O^+BF_4^-$ (R = metila, etila) (H. Meerwein e outros, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641, (1961) pág. 1) e reação subsequente dos intermediários com NaSH anidroso (R. E. Eibeck, *Inorg. Synth.* 7, 1963, pág. 128), a formação *in situ* de sais de cloroimínio e reação subsequente com tetratimolibdatos, em particular tetratimolibdato de benziltriethylamônio $[(Ph-CH_2-NEt_3)_2MoS_4]$ (*Tetrahedron Lett.* 36, 1995, p., 8311) ou hexametildissilatiato (TMS_2S) (TMS = trimetilsilila; P. L. Fuchs e outros, *J. Org. Chem.* 59, 1994, pág. 348).

Agentes de sulfuração preferidos são reagentes de fósforo, tal como, por exemplo, pentassulfeto de difósforo (P_2S_5), pentassulfeto de difósforo/piridina (P_2S_5/Pi), pentassulfeto de difósforo/trietilamina (P_2S_5/NEt_3), pentassulfeto de difósforo/bicarbonato de sódio ($P_2S_5/NaHCO_3$ "Scheeren's Reagent") ou, particularmente preferivelmente, 2,4-bis(4-metoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Lawesson's Reagent (LR)", 2,4-bis(4-fenoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Belleau's Reagent (BR)" ou 2,4-bis(4-feniltiofenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano.

Para preparar os compostos da fórmula (I), em que R^2 representa halogênio, é alternativamente também possível reagir os compostos da fórmula (I) em que R^2 representa hidrogênio com agentes de halogenação na presença de auxiliares de reação básicos de acordo com o esquema de reação (IX).

Esquema IX:



Nos compostos da fórmula (I) requeridos como materiais de partida, A, B, R^1 e R^3 têm o significado também mencionado acima, o substituinte R^2 representa hidrogênio.

Estes compostos da fórmula (I) podem ser obtidos pelos processos de preparação 1 a 3 também mencionados acima.

Em geral, é vantajoso realizar a halogenação na presença de diluentes. Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade tal que a mistura reacional permanece facilmente agitada durante o processo inteiro. Diluentes adequados para realizar a halogenação são todos os solventes orgânicos que são inertes sob as condições reacionais.

Agentes de halogenação adequados para realizar o processo de acordo com a invenção são todos os agentes de halogenação adequados, por exemplo compostos de *N*-halogênio.

Exemplos que podem ser mencionados são *N*-haloaminas, tal como 1-clorometil-4-fluorodiazonia-biciclo[2.2.2]octanobis(tetrafluoroborato) (Selectfluor®), *N,N*-dialoaminas, *N*-halocarboxamidas, ésteres *N*-halocarbâmicos, *N*-haloureia, *N*-halossulfonilamidas, *N*-halodissulfonilamidas, *N*-halossulfonilimidazóis, tais como *N*-fluorobis[(trifluorometil)sulfonil]imida e diamidas de ácido *N*-halocarboxílico,

tal como *N*-cloroftalimida, *N*-bromoftalimida, *N*-iodoftalimida, *N*-clorossuccinimida (NCS), *N*-bromossuccinimida (NBS), *N*-bromossacarina ou *N*-iodossuccinimida.

Agentes de halogenação preferidos para realizar a halogenação
5 são as diamidas de ácido *N*-halocarboxílico ou 1-clorometil-4-fluorodiazoniabicyclo[2.2.2]octanobis(tetrafluoroborato) (Selectfluor®).

Diluentes preferidos para realizar a halogenação são nitrilas, tais como acetonitrila, propionitrila, butironitrila, isobutironitrila, benzonitrila, *m*-clorobenzonitrila.

10 É da mesma forma possível usar misturas dos diluentes e solventes mencionados para o processo de acordo com a invenção.

Diluentes particularmente preferidos para realizar o processo de acordo com a invenção são nitrilas, tal como acetonitrila, propionitrila ou butironitrila.

15 O tempo de reação neste processo geralmente é de 10 minutos a 48 horas.

A reação é realizada em temperaturas entre -10°C e +100°C, preferivelmente entre 0°C e 60°C, particularmente preferivelmente entre 10°C e temperatura ambiente.

20 Depois que a reação foi concluída, a mistura reacional inteira é concentrada. Os produtos obtidos depois da preparação podem ser purificados de uma maneira habitual por recristalização, destilação sob pressão reduzida ou cromatografia de coluna (vide também os exemplos de preparação).

25 Se apropriado, os compostos da fórmula (I) podem estar presentes em formas polimórficas diferentes ou como uma mistura de formas polimórficas diferentes. Tanto os polimorfos puros quanto as misturas de polimorfos são fornecidos pela invenção e podem ser usados de acordo com a invenção.

30 Os compostos ativos de acordo com a invenção, em combinação com a boa tolerância da planta e toxicidade favorável aos animais homeotérmicos e sendo bem tolerados pelo ambiente, são adequados para prote-

ger as plantas e órgãos de planta, aumentar as produções de colheita, melhorar a qualidade do material colhido e controlar as pestes de animais, em particular insetos, aracnídeos, helmintos, nematódeos e moluscos que são encontrados na agricultura em horticultura, nas criações de animal, em florestas, em jardins e instalações desocupadas, na proteção de produtos armazenados e de materiais, e no setor de higiene. Eles podem ser empregados preferivelmente como agentes de proteção de planta. Eles são ativos contra espécies normalmente sensíveis e resistentes e contra todos ou alguns estágios de desenvolvimento. As pestes anteriormente mencionadas incluem:

Da ordem de *Anoplura* (*Phthiraptera*), por exemplo, *Damalinia* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Trichodectes* spp.

Da classe de *Arachnida*, por exemplo, *Acarus siro*, *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus* spp., *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus mactans*, *Metatetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Stenotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vasates lycopersici*.

Da classe de *Bivalva*, por exemplo, *Dreissena* spp.

Da ordem de *Chilopoda*, por exemplo, *Geophilus* spp., *Scutigera* spp.

Da ordem de *Coleoptera*, por exemplo, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., *Attagenus* spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., *Ceuthorhynchus* spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*, *Curculio* spp., *Cryptorhynchus lapathi*, *Der-*

mestes spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Faustinus cubae*, *Gibbium psylloides*, *Heteronychus arator*, *Hylamorphia elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypothenemus* spp., *Lachnosterna consanguinea*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Melolontha melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllophaga* spp., *Popillia japonica*, *Premnotrypes* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus* spp., *Sphenophorus* spp., *Stemecus* spp., *Symphyletes* spp., *Tenebrio molitor*, *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp.

Da ordem de *Collembola*, por exemplo, *Onychiurus armatus*.

Da ordem de *Dermaptera*, por exemplo, *Forficula auricularia*.

15 Da ordem de *Diplopoda*, por exemplo, *Blaniulus guttulatus*.

Da ordem de *Diptera*, por exemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomyia* spp., *Cochliomyia* spp., *Cordylobia anthropophaga*, *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Hylemyia* spp., *Hyppobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Musca* spp., *Nezara* spp., *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Tipula paludosa*, *Wohlfahrtia* spp.

25 Da classe de *Gastropoda*, por exemplo, *Arion* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceras* spp., *Galba* spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Succinea* spp.

30 Da classe dos helmintos, por exemplo, *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Ancylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris lubricoides*, *Ascaris* spp., *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllbothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola*

- spp., *Haemonchus* spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostrongylus* spp., *Loa Loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Opisthorchis* spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosomen* spp., *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides* spp.,
- 5 spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudopsiralis*, *Trichostrongylus* spp., *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*.

É, além disso, possível controlar os protozoários, tal como *Eimeria*.

- 10 Da ordem de *Heteroptera*, por exemplo, *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., *Eurygaster* spp., *Heliopeltis* spp., *Horcias nobilellus*, *Leptocorisa* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus* spp.,
- 15 spp., *Macropes excavatus*, *Miridae*, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., *Psallus seriatus*, *Pseudacysta perseae*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.

- Da ordem de *Homoptera*, por exemplo, *Acyrtosiphon* spp., *Ae-*
- 20 *neolamia* spp., *Agonosцена* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp., *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calligypona marginata*, *Carneoccephala* spp.,
- 25 *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccomytilus halli*, *Coccus* spp., *Cryptomyzus ribis*, *Dalbulus* spp., *Dialeurodes* spp., *Diaphorina* spp., *Diaspis* spp., *Doralis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., *Dysmicoccus* spp.,
- 30 spp., *Empoasca* spp., *Eriosoma* spp., *Erythroneura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Geococcus coffeae*, *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*, *Icerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp.,

- Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva fimbriolata*, *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus* spp., *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*,
- 5 *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Pergrinus maidis*, *Phenacoccus* spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., *Protopulvinaria pyriformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pteromalus* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidotus* spp., *Quesada gigas*,
- 10 *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspidus articulatus*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Triozia* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*.
- 15 Da ordem de *Hymenoptera*, por exemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
- Da ordem de *Isopoda*, por exemplo, *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.
- Da ordem de *Isoptera*, por exemplo, *Reticulitermes* spp., *Odon-*
- 20 *tofermes* spp.
- Da ordem de *Lepidoptera*, por exemplo, *Acronicta major*, *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., *Alabama argillacea*, *Anticarsia* spp., *Barathra brassicae*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Earias insulana*, *Ephestia kuehniella*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria mellonella*, *Helicoverpa* spp., *Heliothis* spp., *Hofmannophila pseudospretella*, *Homona magnanima*, *Hyponomeuta padella*, *Laphygma* spp., *Lithocolletis blancardella*, *Lithophane antennata*, *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria* spp.,
- 25 *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Mocis repanda*, *Mythimna separata*, *Oria* spp., *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prodenia* spp., *Pseudale-*
- 30

tia spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Spodoptera* spp., *Thermesia gemmatilis*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia* spp.

Da ordem de *Orthoptera*, por exemplo, *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Grylotalpa* spp., *Leucophaea maderae*,
5 *Locusta* spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta americana*, *Schistocerca gregaria*.

Da ordem de *Siphonaptera*, por exemplo, *Ceratophyllus* spp., *Xenopsylla cheopis*.

10 Da ordem de *Symphyla*, por exemplo, *Scutigera* spp.

Da ordem de *Thysanoptera*, por exemplo, *Baliothrips biformis*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella* spp., *Heliethrips* spp., *Hercinothrips femoralis*, *Kakothrips* spp., *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips* spp.

15 Da ordem de *Thysanura*, por exemplo, *Lepisma saccharina*.

Os nematódeos fitoparasíticos incluem, por exemplo, *Anguina* spp., *Aphelenchoides* spp., *Belonoaimus* spp., *Bursaphelenchus* spp., *Ditylenchus dipsaci*, *Globodera* spp., *Heliocotylenchus* spp., *Heterodera* spp., *Longidorus* spp., *Meloidogyne* spp., *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*,
20 *Rotylenchus* spp., *Trichodorus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Tylenchulus* spp., *Tylenchulus semipenetrans*, *Xiphinema* spp.

Se apropriado, os compostos de acordo com a invenção podem, em certas concentrações ou taxas de aplicação, da mesma forma ser usados como herbicidas, protetores, reguladores de crescimento ou agentes
25 para melhorar as propriedades da planta, ou como microbicidas, por exemplo, como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluindo agentes contra viroides) ou como agentes contra MLO (organismos semelhantes a micoplasma) e RLO (organismos semelhantes a rickettsia). Se apropriado, eles podem da mesma forma ser empregados como intermediários ou pre-
30 cursores para a síntese de outros compostos ativos.

Os compostos ativos podem ser convertidos às formulações habituais, tais como soluções, emulsões, pós umectáveis, suspensões com

base em óleo e água, pós, poeiras, pastas, pós solúveis, grânulos solúveis, grânulos para radiodifusão, concentrados de suspensão-emulsão, materiais naturais impregandos com composto ativo, materiais sintéticos impregnados com composto ativo, fertilizantes e microencapsulações em substâncias poliméricas.

Estas formulações são produzidas de uma maneira conhecida, por exemplo misturando-se os compostos ativos com extensores, isto é, solventes líquido e/ou veículos sólidos, opcionalmente com o uso de tensoativos, isto é, emulsificadores e/ou dispersantes e/ou formadores de espuma.

As formulações são preparadas em plantas adequadas ou então antes de ou durante a aplicação.

Adequadas para uso como auxiliares são as substâncias que são adequadas para dar à própria composição e/ou às preparações derivadas disto (por exemplo, licores em spray, adubos de semente) propriedades particulares tais como certas propriedades técnicas e/ou da mesma forma propriedades biológicas particulares. Auxiliares adequados típicos são: extensores, solventes e veículos.

Extensores adequados são, por exemplo, água, líquidos químicos orgânicos polares e não polares, por exemplo das classes dos hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos (tais como parafinas, alquilbenzenos, alquilnaftalenos, clorobenzenos), os alcoóis e polióis (que, se apropriado, podem da mesma forma ser substituídos, eterificados e/ou esterificados), as cetonas (tais como acetona, ciclo-hexanona), ésteres (incluindo gorduras e óleos) e (poli)éteres, as aminas não substituídas e substituídas, amidas, lactanas (tais como N-alquilpirrolidonas) e lactonas, as sulfonas e sulfóxidos (tal como sulfóxido de dimetila).

Se o extensor usado for água, é da mesma forma possível empregar, por exemplo, solventes orgânicos como solventes auxiliares. Essencialmente, solventes líquidos adequados são: aromáticos tal como xileno, tolueno ou alquilnaftalenos, aromáticos clorados e hidrocarbonetos alifáticos clorados tais como clorobenzenos, cloroetilenos ou cloreto de metileno, hidrocarboneto alifático tal como ciclo-hexano ou parafinas, por exemplo, fra-

ções de petróleo, óleos mineral e vegetal, alcoóis tal como butanol ou glicol e da mesma forma seus éteres e ésteres, cetonas tal como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona ou ciclo-hexanona, solventes fortemente polares tal como sulfóxido de dimetila, e da mesma forma água.

5 Veículos sólidos adequados são:

 por exemplo, sais de amônio e minerais naturais moídos tal como caulins, argila, talco, giz, quartzo, atapulgita, montmorilonita ou terra diatomácea, e minerais sintéticos moídos, tal como sílica finamente dividida, alumínio e silicatos; veículos sólidos adequados para grânulos são: por exemplo, pedras naturais esmagadas e fracionadas tais como calcita, mármore, pedra-pomes, sepiolita e dolomita, e da mesma forma grânulos sintéticos de refeições inorgânicas e orgânicas, e grânulos de material orgânico tal como papel, serragem, cascas de coco, espigas de milho e caules de tabaco; emulsificadores adequados e/ou formadores de espuma são: por exemplo, emulsificadores não iônicos e aniônicos, tais como ésteres de ácido graxo de polioxietileno, éteres de álcool graxo de polioxietileno, por exemplo éteres de alquilaril poliglicol, alquilsulfonatos, sulfatos de alquila, sulfonatos de arila e da mesma forma hidrolisados de proteína; dispersantes adequados são substâncias iônicas e/ou não iônicas, por exemplo das classes do álcool-POE- e/ou -POP-éteres, ácido e/ou POP-POE ésteres, alquil aril e/ou POP-POE éteres, aduzidos de POP-POE e/ou gordura, derivados de POE- e/ou POP-poliol, aduzidos de POE- e/ou POP-sorbitano ou -açúcar, sulfatos de alquila ou arila, arilsulfonatos de alquila e ou fosfatos de alquila ou arila ou os aduzidos de PO-éter correspondentes. Além disso, oligo- ou polímeros adequados, por exemplo, aqueles derivados de monômeros vinílicos, de ácido acrílico, de EO e/ou PO sozinho ou em combinação com, por exemplo, (poli)alcoóis ou (poli)aminas. É da mesma forma possível empregar lignina e seus derivados de ácido sulfônico, celulosas não modificadas e modificadas, ácidos sulfônicos aromáticos e/ou alifáticos e seus aduzidos com formaldeído.

30 do.

 Espessantes tais como carboximetilcelulose, polímeros naturais e sintéticos na forma de pós, grânulos ou treliças, tais como goma arábica,

álcool polivinílico e acetato de polivinila, bem como fosfolipídeos naturais tais como cefalinas e lecitinas, e fosfolipídeos sintéticos, podem ser usados nas formulações.

É possível usar corantes tais como pigmentos inorgânicos, por exemplo óxido de ferro, óxido de titânio e Azul Prussiano e matérias corantes orgânicas, tais como matérias corantes de alizarina, matérias corantes de azo e matérias corantes de ftalocianina de metal, e nutrientes residuais tais como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.

Outros possíveis aditivos são perfumes, minerais ou vegetais, opcionalmente óleos modificados, ceras e nutrientes (incluindo nutrientes residuais), tais como sais de ferro, manganês, boro, cobre, cobalto, molibdênio e zinco.

Estabilizadores, tais como estabilizadores de baixa temperatura, conservantes, antioxidantes, estabilizadores leves ou outros agentes que melhoram a estabilidade física e/ou química podem da mesma forma estar presentes.

As formulações geralmente compreendem entre 0,01 e 98% em peso de composto ativo, preferivelmente entre 0,5 e 90%.

O composto ativo de acordo com a invenção pode ser usado em suas formulações comercialmente disponíveis e nas formas de uso, preparados destas formulações, como uma mistura com outros compostos ativos, tais como inseticidas, atrativos, agentes esterilizadores, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, substâncias reguladoras de crescimento, herbicidas, protetores, fertilizantes ou semioquímicos.

Uma mistura com outros compostos ativos conhecidos, tais como herbicidas, fertilizantes, reguladores de crescimento, protetores, semioquímicos, ou então com agentes para melhorar as propriedades de planta, é da mesma forma possível.

Quando usados como inseticidas, os compostos ativos de acordo com a invenção podem estar, além disso, presentes em suas formulações comercialmente disponíveis e nas formas de uso, preparadas destas formulações, como uma mistura com sinergistas. Sinergistas são compostos

que aumentam a ação dos compostos ativos, sem ser necessários para o agente sinérgico adicionado a ser ativo por si mesmo.

Quando usado como inseticidas, os compostos ativos de acordo com a invenção podem estar, além disso, presentes em suas formulações
5 comercialmente disponíveis e nas formas de uso, preparadas destas formulações, como misturas com inibidores que reduzem a degradação do composto ativo depois do uso no ambiente da planta, na superfície das partes das plantas ou em tecidos de planta.

O teor do composto ativo das formas de uso preparadas das
10 formulações comercialmente disponíveis pode variar dentro de amplos limites. A concentração do composto ativo das formas de uso pode ser de 0,00000001 a 95% em peso de composto ativo, preferivelmente entre 0,00001 e 1% em peso.

Os compostos são empregados de uma maneira habitual apropriada para as formas de uso.
15

Todas as plantas e partes de planta podem ser tratadas de acordo com a invenção. As plantas devem ser entendidas como significando no contexto presente todas as plantas e populações de planta tais como plantas selvagens desejadas e indesejadas ou plantas de colheita (incluindo
20 plantas de colheita de ocorrência natural). Plantas de colheita podem ser plantas que podem ser obtidas por métodos de otimização e procriação de planta convencionais ou por métodos de engenharia biotecnológica e genética ou por combinações destes métodos, incluindo as plantas transgênicas e incluindo os cultivares de planta protegíveis ou não protegíveis por direitos
25 de criadores de planta. Partes de planta devem ser entendidas como significando todas as partes e órgãos de plantas acima e abaixo do solo, tais como broto, folha, flor e raiz, exemplos que podem ser mencionados sendo as folhas, agulhas, caules, talos, flores, partes centrais da fruta, frutas, sementes, raízes, tubérculos e rizomas. As partes da planta da mesma forma incluem o
30 material colhido, e material de propagação vegetativo e gerador, por exemplo cortes, tubérculos, rizomas, galhos e sementes.

O tratamento de acordo com a invenção das plantas e partes da

planta com os compostos ativos é realizado diretamente ou permitindo-se os compostos agirem nos ambientes, habitat ou espaço de armazenamento pelos métodos de tratamento habituais, por exemplo por imersão, pulverização, evaporação, enevoação, dispersão, pintura, injeção e, no caso do material de propagação, em particular no caso de sementes, da mesma forma aplicando-se uma ou mais camadas.

Como já mencionados acima, é possível tratar todas as plantas e suas partes de acordo com a invenção. Em uma modalidade preferida, espécies de planta selvagens e cultivares de planta, ou aquelas obtidas por métodos de procriação biológicos convencionais, tal como cruzamento ou fusão de protoplasto, e partes do mesmo, são tratadas. Em uma modalidade preferida adicional, plantas transgênicas e cultivares de planta obtidos por métodos de engenharia genética, se apropriados em combinação com métodos convencionais (Organismos Geneticamente Modificados), e partes das mesmas são tratadas. Os termos "partes", "partes de plantas" e "partes de planta" foram explicados acima.

Particularmente preferivelmente, plantas dos cultivares de planta que são em cada caso comercialmente disponíveis ou em uso são tratadas de acordo com a invenção. Cultivares de planta devem ser entendidos como significando plantas que têm propriedades novas ("características") que foram obtidas por procriação convencional, por mutagênese ou por técnicas de DNA recombinantes. Estas podem ser cultivares, bio- ou genótipos.

Dependendo das espécies de planta ou cultivares de planta, seu local e condições de crescimento (terras, clima, período de vegetação, dieta), o tratamento de acordo com a invenção pode da mesma forma resultar em efeitos superaditivos ("sinérgicos"). Desse modo, por exemplo, as taxas de aplicação reduzidas e/ou uma ampliação do espectro de atividade e/ou um aumento na atividade das substâncias e composições que podem ser usadas de acordo com a invenção, melhor crescimento da planta, tolerância aumentada para temperaturas altas ou baixas, tolerância aumentada à seca ou ao teor de sal no solo ou água, desempenho de florescimento aumentado, colheita mais fácil, maturação acelerada, rendimentos de colheita mais

altos, qualidade mais alta e/ou um valor nutricional mais alto dos produtos colhidos, melhor estabilidade de armazenamento e/ou processabilidade dos produtos colhidos são possíveis, que excedem os efeitos que de fato seriam esperados.

- 5 As plantas transgênicas ou cultivares de planta (obtidos por engenharia genética) que são tratadas preferivelmente de acordo com a invenção incluem todas as plantas que, em virtude da modificação genética, material genético recebido que dá características particularmente vantajosas, são úteis para estas plantas. Exemplos de tais características são melhor crescimento da planta, tolerância aumentada às temperaturas altas ou baixas, tolerância aumentada à seca ou ao teor de sal na água ou terra, desempenho de florescimento aumentado, colheita mais fácil, maturação acelerada, rendimentos de colheita mais altos, qualidade mais alta e/ou um valor nutricional mais alto dos produtos colhidos, melhor estabilidade de armazenamento e/ou processabilidade dos produtos colhidos. Exemplos particularmente enfatizados e adicionais de tais características são uma defesa melhor das plantas contra animal e pestes microbianas, tal como contra insetos, ácaros, fungos fitopatogênicos, bactérias e/ou vírus, e da mesma forma tolerância aumentada das plantas a certos compostos herbicidamente ativos.
- 10 Exemplos de plantas transgênicas que podem ser mencionados são as plantas de colheita importante, tais como cereais (trigo, arroz), milho, soja, batatas, beterraba açucareira, tomates, ervilhas e outras variedades de vegetal, algodão, tabaco, óleo de semente de colza e também plantas frutíferas (com as frutas maçãs, pêras, frutas cítricas e uvas), e ênfase particular é dada ao
- 15 milho, soja, batatas, algodão, tabaco e óleo de semente de colza. As características que são enfatizadas em particular são defesa aumentada das plantas contra insetos, aracnídeos, nematódeos e lesmas e caracóis em virtude de toxinas formadas nas plantas, em particular aquelas formadas nas plantas pelo material genético de *Bacillus turingiensis* (por exemplo pelos genes
- 20 CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb e CryIF e da mesma forma combinações dos mesmos) (referidos a seguir como "plantas Bt"). Características que são da mesma forma enfati-
- 25
- 30

zadas particularmente são a defesa aumentada das plantas contra fungos, bactérias e vírus por resistência adquirida sistêmica (SAR), sistemina, fitoalexinas, elicitores e genes de resistência e proteínas e toxinas correspondentemente expressas. Características que são, além disso, particularmente

5 enfatizadas são a tolerância aumentada das plantas a certos compostos herbicidamente ativos, por exemplo imidazolinonas, sulfonilureias, glifosato ou fosfinotricina (por exemplo o gene "PAT"). Os genes que dão as características desejadas em questão podem da mesma forma estar presentes em combinação um com o outro nas plantas transgênicas. Exemplos de "plantas

10 Bt" que podem ser mencionados são variedades de milho, variedades de algodão, variedades de soja e variedades de batata que são vendidas sob os nomes comerciais YIELD GARD® (por exemplo milho, algodão, sojas), KnockOut® (por exemplo, milho), StarLink® (por exemplo, milho), Bollgard® (algodão), NucoIn® (algodão) e NewLeaf® (batata). Exemplos de plantas

15 tolerantes ao herbicida que podem ser mencionados são variedades de milho, variedades de algodão e variedades de soja que são vendidas sob os nomes comerciais Roundup Ready® (tolerantes ao glifosato, por exemplo milho, algodão, soja), Liberty Link® (tolerantes à fosfinotricina, por exemplo, óleo de semente de colza), IMI® (tolerantes às imidazolinonas) e STS® (tolerantes às sulfonilureias, por exemplo, milho). Plantas resistentes ao herbicida (plantas criadas de uma maneira convencional para tolerância ao herbicida) que podem ser mencionadas incluem as variedades vendidas sob o nome Clearfield® (por exemplo, milho). Claro, estas declarações também aplicam-se aos cultivares de planta que ainda têm estas características genéticas

25 a serem desenvolvidas, cujos cultivares de planta serão desenvolvidos e/ou comercializados no futuro.

As plantas listadas podem ser tratadas de acordo com a invenção de uma maneira particularmente vantajosa com os compostos da fórmula geral I e/ou as misturas de composto ativo de acordo com a invenção. As

30 faixas preferidas declaradas acima para os compostos ativos ou misturas da mesma forma aplicam-se ao tratamento destas plantas. Ênfase particular é dada ao tratamento de plantas com os compostos ou misturas especifica-

mente mencionados no texto presente.

Os compostos ativos de acordo com a invenção não só agem contra planta, higiene e pestes de produto armazenado, mas também no setor de medicina veterinária contra parasitas de animais (ecto- e endoparasitas), tais como carrapatos duros, carrapatos macios, ácaros de sarna, ácaros de folha, moscas (que mordem e lambem), larvas de mosca parasitária, piolho, piolho de cabelo, piolho de pena e pulgas. Estes parasitas incluem:

Da ordem de *Anoplurida*, por exemplo, *Haematopinus spp.*, *Linnognathus spp.*, *Pediculus spp.*, *Phthirus spp.*, *Solenopotes spp.*

Da ordem de *Mallophagida* e as subordens *Amblycerina* e *Ischnocerina*, por exemplo, *Trimenopon spp.*, *Menopon spp.*, *Trinoton spp.*, *Bovicola spp.*, *Werneckiella spp.*, *Lepikentron spp.*, *Damalina spp.*, *Trichodectes spp.*, *Felicola spp.*

Da ordem de *Diptera* e as subordens *Nematocerina* e *Brachycerina*, por exemplo, *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Simulium spp.*, *Eusimulium spp.*, *Phlebotomus spp.*, *Lutzomyia spp.*, *Culicoides spp.*, *Chrysops spp.*, *Hybomitra spp.*, *Atylotus spp.*, *Tabanus spp.*, *Haematopota spp.*, *Philipomyia spp.*, *Braula spp.*, *Musca spp.*, *Hydrotaea spp.*, *Stomoxys spp.*, *Haematobia spp.*, *Morellia spp.*, *Fannia spp.*, *Glossina spp.*, *Calliphora spp.*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Wohlfahrtia spp.*, *Sarcophaga spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Gasterophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Lipoptena spp.*, *Melophagus spp.*

Da ordem de *Siphonapterida*, por exemplo, *Pulex spp.*, *Ctenocephalides spp.*, *Xenopsylla spp.*, *Ceratophyllus spp.*

Da ordem de *Heteropterida*, por exemplo, *Cimex spp.*, *Triatoma spp.*, *Rhodnius spp.*, *Panstrongylus spp.*

Da ordem do *Blattarida*, por exemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella spp.*

Da subdivisão de classe dos Ácaros (*Acarina*) e as ordens de *Meta-* e *Mesostigmata*, por exemplo, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Otobius spp.*, *Ixodes spp.*, *Amblyomma spp.*, *Boophilus spp.*, *Dermacentor spp.*, *Haemophysalis spp.*, *Hyalomma spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Dermanyssus spp.*,

Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

Da ordem de *Actiniedida (Prostigmata)* e *Acaridida (Astigmata)*, por exemplo, *Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp.,*
 5 *Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.*

Os compostos ativos da fórmula (I) de acordo com a invenção são da mesma forma adequados para controlar os artrópodes que infestam
 10 criações produtivas agrícolas, tais como, por exemplo, gado, ovelha, cabras, cavalos, porcos, burros, camelos, búfalo, coelhos, galinhas, perus, patos, gansos e abelhas, outros animais de estimação, tais como, por exemplo, cachorros, gatos, pássaros engaiolados e peixes de aquário, e da mesma forma os denominados animais de teste, tais como, por exemplo, hamsters,
 15 porquinhos-da-índia, ratos e camundongos. Controlando-se estes artrópodes, casos de morte e redução na produtividade (de carne, leite, lã, peles, ovos, mel etc.) devem ser diminuídos, de forma que a criação de animal mais econômica e mais fácil é possível por uso dos compostos ativos de acordo com a invenção.

20 Os compostos ativos de acordo com a invenção são usados no setor veterinário e na criação de animal de uma maneira conhecida por administração enteral na forma de, por exemplo, comprimidos, cápsulas, porções, purgantes, grânulos, pastas, bolos, o processo através de alimento e supositórios, por administração parenteral, tais como, por exemplo, por injeções (intramuscular, subcutânea, intravenosa, intraperitoneal e similares),
 25 implantes, por aplicação nasal, por uso dérmico na forma, por exemplo, de imersão ou banho, pulverização, derramamento e manchamento, lavagem e polvilhamento, e também com a ajuda de artigos modelados que contêm o composto ativo, tais como coleiras, marcas na orelha, marcas na cauda, faixas em membros, enforcadoras, dispositivos de marcação e similares.
 30

Quando usado para gado, aves domésticas, animais de estimação e similares, os compostos ativos da fórmula (I) podem ser usados como

formulações (por exemplo pós, emulsões, composições de fluxo livre), que compreendem os compostos ativos em uma quantidade de de 1 a 80% em peso, diretamente ou depois de diluição de 100 a 10 000 vezes, ou eles podem ser usados como um banho químico.

5 Foi, além disso, constatado que os compostos de acordo com a invenção da mesma forma têm uma ação inseticida forte contra insetos que destroem os materiais industriais.

Os insetos seguintes podem ser mencionados como exemplos e como preferido - porém sem qualquer limitação:

10 Besouros, tais como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*;

Hymenopterons, tais como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*;

20 *Cupins*, tais como *Kaloterme flavicollis*, *Cryptoterme brevis*, *Heteroterme indicola*, *Reticuliterme flavipes*, *Reticuliterme santonensis*, *Reticuliterme lucifugus*, *Mastoterme darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterme formosanus*;

"Bristletails", tal como *Lepisma saccharina*.

25 Materiais industriais na conexão presente devem ser entendidos como significando materiais não vivos, tal como, preferivelmente, plásticos, adesivos, colas, documentos e papelões, couro, madeira e produtos de madeira processados e composições de revestimento.

As composições prontas para uso podem, se apropriado, compreender outros inseticidas e, se apropriado, um ou mais fungicidas.

30 Com respeito aos possíveis aditivos adicionais, referência pode ser feita aos inseticidas e fungicidas mencionados acima.

Os compostos de acordo com a invenção podem da mesma ma-

neira ser empregados para proteger os objetos que entram em contato com água salgada ou água salobra, em particular cascos, telas, redes, construções, ancoradouros e sistemas de sinalização, juntos à sujeira.

Além disso, os compostos de acordo com a invenção, sozinhos ou em combinações com outros compostos ativos, podem ser empregados como agentes antissujeira.

Na proteção de produto doméstico, de higiene e armazenado, os compostos ativos são da mesma forma adequados para controlar pestes animais, em particular insetos, aracnídeos e ácaros, que são encontrados em espaços fechados tais como, por exemplo, residências, corredores de fábrica, escritórios, cabines de veículo e similares. Eles podem ser empregados sozinhos ou em combinação com outros compostos ativos e auxiliares em produtos inseticidas domésticos para controlar estas pestes. Eles são ativos contra espécies sensíveis e resistentes e contra todos estágios em desenvolvimento. Estas pestes incluem:

Da ordem de *Scorpionidea*, por exemplo, *Buthus occitanus*.

Da ordem de *Acarina*, por exemplo, *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia ssp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Omithodorus moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Da ordem de *Araneae*, por exemplo, *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Da ordem de *Opiliones*, por exemplo, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Da ordem de *Isopoda*, por exemplo, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Da ordem de *Diplopoda*, por exemplo, *Blaniulus guttulatus*, *Polidesmus spp.*

Da ordem de *Chilopoda*, por exemplo, *Geophilus spp.*

Da ordem de *Zygentoma*, por exemplo, *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Da ordem de *Blattaria*, por exemplo, *Blatta orientalis*, *Blattella*

germanica, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parco-
blatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta
brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Da ordem de *Saltatoria*, por exemplo, *Acheta domesticus*.

5 Da ordem de *Dermaptera*, por exemplo, *Forficula auricularia*.

Da ordem de *Isoptera*, por exemplo, *Kaloterme*s spp., *Reticuli-
termes* spp.

Da ordem de *Psocoptera*, por exemplo, *Lepinatus* spp., *Liposce-
lis* spp.

10 Da ordem de *Coleoptera*, por exemplo, *Anthrenus* spp., *Attage-
nus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp.,
Rhizopertha dominica, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus ze-
amais*, *Stegobium paniceum*.

Da ordem de *Diptera*, por exemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albo-
pictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*,
15 *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*,
Drosophila spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp.,
Sarcophaga carnaria, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Da ordem de *Lepidoptera*, por exemplo, *Achroia grisella*, *Galleria
20 mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola
bisselliella*.

Da ordem de *Siphonaptera*, por exemplo, *Ctenocephalides ca-
nis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheo-
pis*.

25 Da ordem de *Hymenoptera*, por exemplo, *Camponotus hercule-
anus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium phara-
onis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

Da ordem de *Anoplura*, por exemplo, *Pediculus humanus capitis*,
Pediculus humanus corporis, *Pemphigus* spp., *Phylloera vastatrix*, *Phthirus
30 pubis*.

Da ordem de *Heteroptera*, por exemplo, *Cimex hemipterus*, *Ci-
mex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

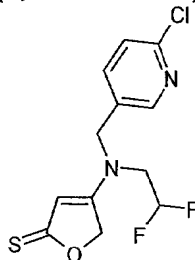
No campo de inseticidas domésticos, eles são usados sozinhos ou em combinação com outros compostos ativos adequados, tais como ésteres fosfóricos, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores de crescimento ou compostos ativos de outras classes conhecidas de inseticidas.

Eles são usados em aerossóis, produtos em spray livre de pressão, por exemplo bomba e sprays atomizadores, sistemas de enevoamento automáticos, *foggers*, espumas, géis, produtos evaporadores com comprimidos evaporadores feitos de celulose ou polímero, evaporadores líquidos, gel e evaporadores de membrana, evaporadores direcionados à hélice, sistemas de evaporação de energia livre ou passivos, papel para traça, bolsas para traça e géis para traça, como grânulos ou pós, em iscas por espalhar ou em estações de isca.

Exemplos de preparação:

Exemplo 1

4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-tione



105 mg (0,506 mmol) de *N*-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil]-2,2-difluoroetanamina (que pode ser preparado de acordo com: WO 2007/115644 A1, WO 2008/009360 A2) foram adicionados a 20 mg (0,169 mmol) de 4-hidroxifuran-2(5H)-tione (conhecido de: R. Labruère e outros, Synthesis 4163-4166, 2006) em 0,5 ml de ácido acético, e a mistura foi agitada em temperatura ambiente durante 14 dias. A concentração sob pressão reduzida e purificação do resíduo por HPLC preparativa (RP18, CH₃CN-H₂O) produziu 15 mg (rendimento: 28,8% de teoria) de 4-[[[(6-cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-tione.

¹H-RMN (CDCl₃): δ [ppm] = 3,54 (td, 2 H), 4,53 (s, 2 H), 5,18 (s, 2 H), 5,75 (s, 1 H), 5,97 (t, 1 H), 7,40 (d, 1 H), 7,53 (dd, 1 H), 8,29 (d, 1 H).

^{13}C -RMN (CDCl_3): δ [ppm] = 52,6, 53,4, 75,0, 104,2 (br), 112,9 (br), 125,0, 128,4, 137,4, 148,5, 152,2, 169,5 (br), 212,3.

Exemplos biológicos

Exemplo Nº 1

5 Teste em Phaeton (tratamento com spray PHAECO)

Solventes: 78 partes em peso de acetona

1,5 parte em peso de dimetilformamida

Emulsificador: 0,5 parte em peso de alquilaril éter de poliglicol

Para produzir uma preparação adequada de composto ativo,
10 1 parte em peso do composto ativo é misturada com as quantidades declaradas de solvente e emulsificador, e o concentrado é diluído com água contendo emulsificador à concentração desejada.

Discos de folhas de repolho-chinês (*Brassica pekinensis*) são pulverizados com uma preparação de composto ativo da concentração desejada e, depois de secar, populados com larvas do besouro da mostarda
15 (*Phaedon cochleariae*).

Depois do período desejado de tempo, o efeito em % é determinado. 100% significa que todas as larvas de besouro foram exterminadas; 0% significa que nenhuma das larvas de besouro foi exterminada.

20 Neste teste, por exemplo, os seguintes compostos dos exemplos de preparação mostraram uma atividade de $\geq 80\%$ em uma taxa de aplicação de 500 g/ha: Ex. Nº 1

Exemplo Nº 2

Teste em Myzus (tratamento com spray MYZUPE)

25 Solventes: 78 partes em peso de acetona

1,5 parte em peso de dimetilformamida

Emulsificador: 0,5 parte em peso de alquilaril éter de poliglicol

Para produzir uma preparação adequada do composto ativo,
1 parte em peso de composto ativo é misturada com as quantidades declaradas de solvente e emulsificador, e o concentrado é diluído com a água
30 contendo emulsificador à concentração desejada.

Discos de folhas de repolho-chinês (*Brassica pekinensis*) que

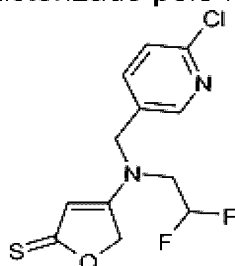
são infestados por todos os estágios do afídeo de pêssego verde (*Myzus persicae*) são pulverizados com uma preparação de composto ativo da concentração desejada.

Depois do período desejado de tempo, o efeito em % é determinado. 100% significa que todos os afídeos foram exterminados; 0% significa que nenhum dos afídeos foi exterminado.

Neste teste, por exemplo, os seguintes compostos dos exemplos de preparação mostraram uma atividade de $\geq 80\%$ em uma taxa de aplicação de 500 g/ha: Ex. N° 1

REIVINDICAÇÕES

1. Composto, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula



2. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um composto, como definido na reivindicação 1, e extensores e/ou
5 tensoativos habituais.

3. Método para controlar pestes, caracterizado pelo fato de que um composto, como definido na reivindicação 1, ou uma composição, como definida na reivindicação 2, é permitido agir sobre as pestes e/ou em seu habitat, excluído o tratamento em seres humanos e/ou animais.

10 4. Uso de compostos, como definidos na reivindicação 1, ou de uma composição, como definida na reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que é para controlar pestes, excluído o tratamento em seres humanos e/ou animais.