

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º87 341

REQUERENTE: CIBA-GEIGY AG., com sede em Klybeckstrasse
141, 4002 Basel, Suíça.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE
ISONICOTINOIL-PIRIDINIL-HIDRAZINA".

INVENTORES: Walter Kunz.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. Suíça em 29 de Abril de 1987, sob o
n.º 1629/87-8

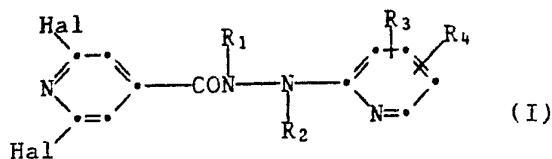
87.341

~~SECRET~~

MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O invento refere-se a um processo para a preparação de novos derivados de isonicotinoil-piridinil-hidrazina de fórmula



=====
CIBA-GEIGY AG

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE ISONICOTINOIL-
-PIRIDINIL-HIDRAZINA"

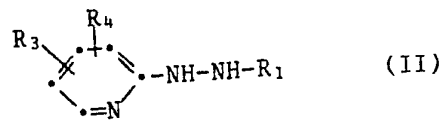
em que

Hal representa halogénio; R_1 representa hidrogénio, metilo ou $-COR_5$, R_2 representa hidrogénio, C_1-C_4 -alquilo, ou um radical escolhido do grupo formado por $-COR_5$ e $-CO-Z-R_6$, R_3 representa hidrogénio, halogénio, trifluorometilo, triclorometilo, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-OH$ ou nitro, R_4 representa hidrogénio, halogénio, metoxi ou metilo, R_5 representa C_1-C_6 -alquilo, insubstituído ou substituído por um ou vários átomos de halogénio, C_1-C_6 -alquilo, interrompido por oxigénio ou enxofre, C_1-C_6 -alquilo, substituído por um ou vários átomos de halogénio e interrompido por oxigénio ou enxofre; C_2-C_4 -alcenilo, insubstituído ou substituído por um ou vários átomos de halogénio; fenilo, benzilo, ou fenilo ou benzilo, cada um dos quais está substituído por halogénio, metilo, trifluorometilo ou triclorometilo; um radical heterocíclico, pentagonal ou hexagonal, contendo azoto, oxigénio ou enxofre como heteroátomos, um radical cicloalquilo contendo 3 a 6 átomos de carbono no anel, ou um radical cicloalquilo substituído por um ou vários átomos de halogénio ou grupos metilo, R_6 representa C_1-C_5 -alquilo, fenilo ou, caso Z represente o grupo $-CO$, significa-O-alquil contendo 1 ou 2 átomos de carbono, e Z representa oxigénio, enxofre ou o grupo $-CO-$, com excepção de 1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)hidrazina.

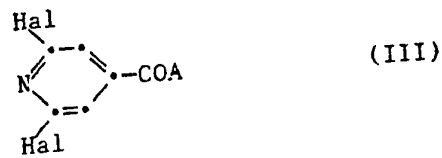
Os novos compostos possuem uma acção fito-protectora e são sobretudo apropriados para a protecção de plantas contra uma infestação por microorganismos fitopatogénicos, tais como fungos, bactérias e virus.



O processo de preparação consiste, por exemplo, em se fazer reagir derivados 2-hidrazino-piridina de fórmula (II):



com derivados 2,6-di-halo-isonicotinoilo de fórmula (III)

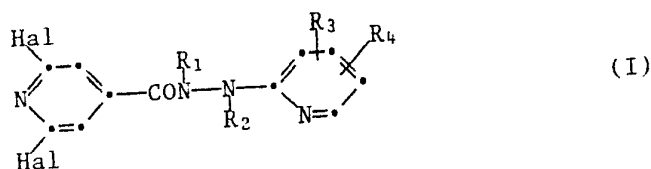


num solvente inerte.

O presente invento refere-se a novos derivados de isonicotinoil-piridinil-hidrazina substituidos de fórmula I. O invento refere-se igualmente à preparação dos referidos compostos e a composições que contêm pelo menos um dos mencionados novos compostos como substância activa.

Além disso, o invento refere-se à preparação das novas composições e à utilização dos compostos do invento, ou das composições que contêm estes compostos, para a protecção de plantas contra uma infestação por microorganismos nocivos, por ex., fungos, bactérias e virus fitopatogénicos.

Os compostos do presente invento têm a fórmula I



em que

Hal representa halogénio, R_1 representa hidrogénio, metilo ou $-COR_5$, R_2 representa hidrogénio, C_1-C_4 -alquilo, ou um radical escolhido do grupo formado por $-COR_5$ e $-CO-Z-R_6$, R_3 representa hidrogénio, halogénio, trifluorometilo, triclorometilo, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-OH$ ou nitro, R_4 representa hidrogénio, halogénio, metoxi ou metilo, R_5 representa C_1-C_6 -alquilo, insubstituído ou substituído por um ou mais átomos de halogénio, C_1-C_6 -alquilo interrompido por oxigénio ou enxo-

fre, C₁-C₆-alquilo, substituído por um ou mais átomos de halogénio e interrompido por oxigénio ou enxofre, C₂-C₄-alcenilo, insubstituído ou substituído por um ou mais átomos de halogénio, fenilo, benzilo, ou fenilo ou benzilo, cada um dos quais está substituído por halogénio, metilo, trifluorometilo ou triclorometilo um radical heterocíclico pentagonal ou hexagonal, contendo azoto, oxigénio ou enxofre como hetero-átomos, um radical cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono no anel ou um radical cicloalquilo substituído por um ou mais átomos de halogénio ou grupos metilo, R₆ representa C₁-C₅-alquilo, fenilo ou, caso Z represente o grupo -CO, representa O-alquilo contendo 1 ou 2 átomos de carbono e Z representa oxigénio, enxofre ou o grupo -CO, com excepção de 1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina.

Halogénio por si só, ou como parte de um outro substituinte, representa fluor, cloro, bromo ou iodo, de preferência, fluor, cloro ou bromo.

Alquilo, isoladamente, ou como parte integrante de um outro substituinte, denota grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada. Consoante o número de átomos de carbono indicado, alquilo representa sobretudo: metilo, etilo, bem como todos os isómeros de propilo, butilo, pentilo ou hexilo, por ex., isopropilo, isobutilo, terc.-butilo, sec.-butilo ou isopentilo.

Alcenilo poderá representar, por ex., 1-propenilo, alilo, 2-butenilo ou 3-butenilo.

Cicloalquilo poderá representar ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo ou ciclohexilo e, de preferência, representa ciclopropilo, ciclopentilo ou ciclohexilo. Um radical cicloalquilo substituído preferido é 2,2-dimetil-3,3-diclorociclopropilo.

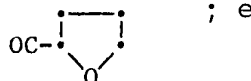
Exemplos de radicais hetero-ciclicos pentagonais ou hexagonais, preferidos, contendo azoto, oxigénio e/ou enxofre como heteroátomos, são: tiofeno, tiazole, furano, piridina, tiadiazole, inclusivé 1,2,3-tiadiazole.

Em virtude das suas acentuadas microbicidas fitoprotectoras, preferem-se aqueles compostos de fórmula I, em que contêm os seguintes substituintes ou combinações de substituintes:

1) Hal representa cloro ou bromo;

R_1 representa hidrogénio;

R_2 representa hidrogénio, metilo, etilo ou um grupo escolhido de $-COCH_3$, $-COC_2H_5$ ou



; e

R_3 e R_4 , independentemente um do outro, representam hidrogénio, halogénio ou trifluorometilo.

2) Hal representa cloro;

R_1 representa hidrogénio;

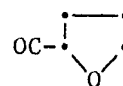
R_2 representa hidrogénio, metilo ou etilo; e

R_3 e R_4 , independentemente um do outro, representam hidrogénio, halogénio ou trifluorometilo.

3) Hal representa cloro;

R_1 representa hidrogénio;

R_2 representa um grupo escolhido de $-COC_2H_5$ e



; e

R_3 e R_4 , independentemente um do outro, representam hidrogénio, halogénio ou trifluorometilo.

4) Hal representa cloro;

R₁ representa hidrogénio;

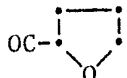
R₂ representa hidrogénio, metilo ou etilo; e

R₃ representa hidrogénio ou 3-cloro; e

R₄ representa hidrogénio ou 5-trifluorometilo.

5) Hal representa cloro;

R₁ representa hidrogénio;

R₂ é um grupo escolhido de -COCH₃, -COC₂H₅ ou  ; e

R₃ representa hidrogénio ou 3-cloro; e

R₄ representa hidrogénio ou 5-trifluorometilo.

Em virtude da sua acentuada acção biológica preferem-se os seguintes compostos:

1-acetil-1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

1-propionil-1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

1-tetrahidrofuroil-1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

1-(3'-cloro-5'-trifluorometil-piridin-2'-il)-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

1-metil-1-(3'-cloro-5'-trifluorometilpiridin-2'-il)-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

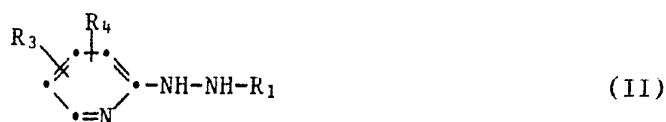
1-etil-1-(3'-cloro-5'-trifluorometilpiridin-2'-il)-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina.

O composto 1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-di
cloroisonicotinoil)-hidrazina já foi revelado numa outra me
mória descritiva. No entanto, até à data, nada se sabe acer
ca das suas propriedades biológicas.

Descobriu-se agora, de maneira surpre
endentemente, de que este composto tem uma acção muito for
te sobre doenças em plantas. Como substância activa de com
posições destinadas à protecção de plantas contra doenças
em plantas, o referido composto é objecto do presente inven
to, como é também objecto do presente invento a utilização
deste composto para esta finalidade.

Os compostos de fórmula I podem ser pre
parados,

a) fazendo reagir derivados de 2-hi
drazino-piridinas de fórmula

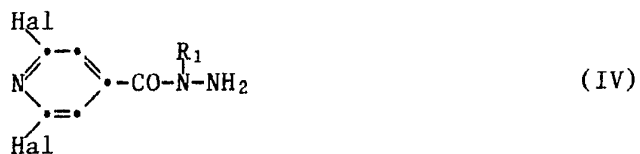


com derivados de 2,6-dihalo-isonicotinoilo de fórmula III



num solvente inerte, ou

b) fazendo reagir derivados de 2,6-dihaloisonicotinoil-hidrazidas de fórmula IV

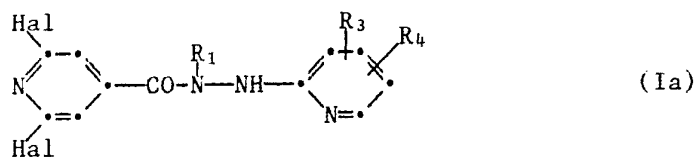


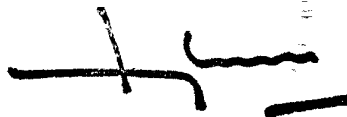
com derivados de 2-halo-piridinas substituidos de fórmula V



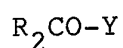
num solvente inerte e com ou sem catalisador e, em seguida,

c) fazendo reagir os compostos resultantes, de fórmula Ia





com compostos de fórmula VI



(VI)

num solvente inerte, e na ausência ou presença de uma base sendo que nas fórmulas (II) a (VI), A representa halogênio, O-alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou S-alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, Y representa halogênio ou O-alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, e Hal e R₁ a R₄ são tal como se de finem na fórmula I.

As temperaturas reaccionais das várias etapas reaccionais são no máximo, para (a) e (c), 180° C, de preferência, entre 20 e 80° C, e para (b), variam entre -10° e +180° C, de preferência, entre 0° e 70° C.

Na etapa c) do processo há vantagem em utilizar um composto neutralizador de ácidos. Compostos apropriados deste género são bases orgânicas e inorgânicas por ex., aminas terciárias, tais como trialquilaminas (tri metilamina, trietilamina, tripropilamina e compostos simi lares), piridina e bases piridinicas (4-dimetilaminopiridi na, 4-pirrolidilaminopiridina e compostos similares), al coolatos, tais como terc.-butilato de potássio, óxidos, hi dróxidos, carbonatos e bicarbonatos de metais alcalinos e metais alcalino-terrosos, bem como acetatos de metais alcalinos.

Poderá ser vantajoso utilizar um catalisador na reacção segundo a variante b) do processo. Exemplos de catalisadores apropriados são: sais de cobre, de preferência, cloreto de cobre-(I) ou cloreto de cobre-(II) ou acetato de cobre-(I) ou acetato de cobre-(II).

Consoante as respectivas condições reacionais, utilizam-se para as etapas (a) a (c) do processo solventes e diluentes inertes, apropriados, como meios reacionais. Exemplos de solventes e diluentes adequados são: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, tais como benzeno, tolueno, xilenos, éter de petróleo, hidrocarbonetos halogenados, tais como clorobenzeno, cloreto de metileno, cloreto de etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tetracloroetileno; éteres e compostos eterificados, tais como éteres de dialquilo (éter dietílico, éter diisopropílico, éter terc.-butilmetílico, etc.), anisole, dioxano, tetrahydrofurano, nitrilos, tais como acetonitrilo e propionitrilo; amidas N,N-dialquiladas, tal como dimetilformamida, dimetilsulfóxido, cetonas, tais como acetona, dietil-cetona, metiletil-cetona; bem como misturas dos referidos solventes.

Os compostos de partida podem ser preparados da seguinte maneira:

Preparam-se as 2-hidrazinopiridinas de fórmula II pela reacção de 2-halo-piridinas, apropriadamente substituídas, com hidrazina ou metil-hidrazina. Nesta reacção prefere-se utilizar 2-cloropiridinas ou 2-bromopiridinas.

Normalmente, a reacção decorre de uma mistura de metanol e água e pode ser acelerada pelo emprego de catalisadores, tais como iões de metais pesados, mono-

ou bi-valentes por ex., sais de cobre-(I) ou de cobre-(II) [q.v. Eur. J. Med. Chem 10 (1975), 252; J. Org. Chem. 31, 260).]

Os compostos de fórmula II podem obter-se a partir de ácido 2,6-diidroxí-isonicotínico mediante tratamento com haleto de fosforoxi e, caso seja indicado, mediante esterificação com o correspondente álcool. A reacção com um haleto de fosforoxi realiza-se numa gama de temperaturas compreendidas entre 50° e 200° C e a uma pressão de 1 a 100.10⁵ Pa, e na ausência ou presença de uma base.

Preparam-se as hidrazidas de isonicotínico de fórmula IV por ex., fazendo reagir ésteres de alquilos do ácido 2,6-dihaloisonicotínico com hidrazina ou metil-hidrazina, numa gama de temperaturas compreendidas entre 50° e 100° C, à pressão normal (bem como por meio de outros processos, cf. a patente norte-americana nº 4.137.067; e ainda [Eur. J. Med. Chem.-Chemica Therap. 10 (1975), 252].)

Outros processos para a preparação dos compostos precursores incluindo também os dos derivados de 2-halopiridinas substituídos, são conhecidos dos técnicos do ramo ou estão descritos na respectiva literatura técnica.

Os derivados de piridinil-hidrazinas já têm sido indicados como sendo compostos aplicáveis em muitos dominios, por ex., como agentes fungicidas e bactericidas, na patente norte-americana nº 3.962.260, e como agentes tuberculostáticos, em [Acta fac. Pharm. Brun. Bratislav. 4, 65-95 (1962) [Chem. Abstr. Vol. 57 (1962) 4769a]]], e bem assim como microbicidas, na patente norte-americana nº 4.137.067.



Descobriu-se agora, surpreendentemente, de que os novos compostos de fórmula I exibem um espectro de acção muito útil para a protecção de plantas contra doenças causadas por fungos, bactérias e virus. A acção destes compostos de fórmula I faz-se sentir sobretudo no sentido de aumentar a resistência das plantas tratadas, alargando a sua resistência antimicrobiana a um largo espectro de microorganismos fitopatogénicos.

A grande vantagem dos novos compostos fundamenta-se no facto de que, quando aplicados no âmbito de um tratamento de plantas, eles, em vez de exercerem uma acção directa sobre os microorganismos fitopatogénicos, activam e estimulam os próprios mecanismos de defesa biológica das plantas, conseguindo preservar a saúde das plantas tratadas através de um efeito endógeno das plantas, sem qualquer aplicação directa de agentes microbicidas durante o período de crescimento vegetal.

Por conseguinte, os compostos de fórmula I caracterizam-se pelo facto de não actuarem directamente sobre microorganismos imunizando, em vez disso, as plantas saudáveis contra as doenças de plantas. Esta imunidade conferida às doenças de plantas, daí decorrente, pode ser aproveitada para a protecção de inúmeras plantas de cultivo, de modo que se impede de forma eficaz qualquer ocorrência de microorganismos nocivos em plantas ou partes de plantas (frutos, botões, folhagem, caules, tubérculos, raízes), de várias culturas, ao passo que as partes das plantas que se desenvolvem posteriormente ficam também protegidas contra um ataque por microorganismos fitopatogénicos. No entanto, em contrapartida com esta propriedade, uma série de compostos de fórmula I pode também ser utilizada em regime de protecção contra microorganismos fitopatogénicos.



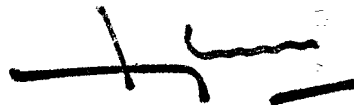
Os compostos de fórmula I actuam através de uma aplicação foliar, bem como por via sistémica. Eles podem também ser empregados como desinfectantes para a protecção de sementes (frutos, tubérculos, grãos) e de tanchões (estacas) em relação a infecções fúngicas, por ex., em relação a *Fusarium nivale*, *Helminthosporium gramineum*, *Ustilago nuda*, e em relação a microorganismos fitopatogénicos que ocorrem no solo.

O espectro de acção dos compostos de fórmula I faz-se sentir, por ex., nos fungos fitopatogénicos que pertencem às seguintes classes: fungos "imperfeitos" (por ex., *Botrytis*, *Pyricularia*, *Colletotrichum*, *Helminthosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora* e *Alternaria*); Basidiomycetes (por ex., os géneros *Hemileia*, *Rhizocotonia*, *Puccinia*); Ascomycetes (p.e. *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Uncinula*) e Phycomycetes (por ex., *Phytophthora*, *Plasmopara*).

Além disso, os compostos do presente invento actuam sobre bactérias e virus fitopatogénicos (por ex., em relação a *Xanthomonas* spp., *Pseudomonas* spp., *Erwinia amylovora*, bem como em relação ao vírus causador do mosaico do tabaco.

O presente invento refere-se também às composições que contêm os compostos de fórmula I como componente activo, em especial, se refere a composições fitoprotectoras, e à utilização destas composições no domínio da agricultura ou domínios relacionados.

O presente invento abrange ainda a preparação das referidas composições, que consiste em misturar de forma homogénea o composto activo com um ou mais compos-



tos ou grupos de compostos, descritos na presente especificação. Além disso, o presente invento refere-se a um método de tratamento de plantas, caracterizado por se aplicar às plantas de cultivo os novos compostos de fórmula I ou as novas composições contendo estes compostos.

Culturas que se pretendem proteger no âmbito do invento compreendem, por ex., as seguintes espécies de plantas:

cereais (trigo, centeio, arroz, cevada, milho, sorgo e cereais aparentados), nabos (beterraba sacarina e beterraba para forragens), pomáceas, drupas e bacáceas (maçãs, peras, ameixas, pêssegos, amêndoas, cerejas, morangos, framboesas e amoras), plantas leguminosas (feijões, lentilhas, ervilhas, soja), plantas oleaginosas (colza, mostardeira, papoila, azeitonas, girassol, coco, plantas que produzem óleo de ricino, cacau, amendoim), cucurbitáceas (pepinos, melões, abóboras), plantas fibrosas (algodão, linho, cânhamo, jute), frutos cítricos (laranja, limão, toranja, tangerina), legumes (espinafre, alfaces, espargo, couves, cenouras, cebolas, tomates, batatas, pimentos), lauráceas (avocados, canela, cânfora), ou plantas, tais como tabaco, nozes, café, cana de açúcar, chá, pimenta, videira, lúpulos, bananas e plantas de borracha natural, bem como plantas ornamentais (compostas). No entanto, a lista apresentada não constitui qualquer limitação às espécies de plantas que poderão ser protegidas.

Geralmente, os compostos de fórmula I aplicam-se sob a forma de composições, podendo ser aplicadas sobre a área cultivada ou sobre a planta que se pretende tratar, quer simultaneamente, quer sucessivamente, com outros compostos activos.

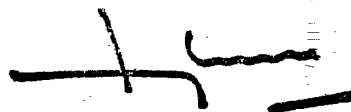


Compostos adicionais podem ser fertilizantes, oligo-elementos ou outras substâncias capazes de influir no desenvolvimento vegetal. É também possível utilizarem-se agentes selectivos, tais como herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas, nematicidas, moluscicidas ou misturas de várias destas substâncias, e, caso se desejar, juntamente com outros excipientes, agentes tensioactivos ou adjuvantes para facilitar a aplicação, e que se empregam geralmente na técnica de formulação.

Excipientes e adjuvantes apropriados podem ser substâncias sólidas ou líquidas e correspondem às substâncias que se empregam geralmente na técnica de formulação, por ex., substâncias minerais, naturais ou regeneradas, solventes, dispersantes, agentes humectantes, aglutinantes, espessantes, ligantes ou fertilizantes.

A aplicação foliar constitui um processo preferido de aplicação de um composto de fórmula I, ou de uma composição agroquímica que contém, pelo menos, um dos referidos compostos. O número de aplicações e a concentração da aplicação dependem do risco da infestação pelo respectivo microorganismo patogénico.

No entanto, o composto de fórmula I poderá também penetrar na planta através das raízes, por intermédio do solo (acção sistémica), impregnando-se a área cultivada com uma formulação líquida, ou aplicando os compostos sob a forma de sólidos sobre o sólido cultivado, por ex., sob a forma de grânulos (aplicação ao solo). Os compostos de fórmula I podem também ser aplicados às sementes (revestimento) impregnando-se as sementes com uma formulação líquida contendo um composto de fórmula I, ou revestindo-as com uma formulação sólida. Em casos especiais podem



utilizar-se ainda outros tipos de aplicações, por ex., recorrendo ao tratamento selectivo dos caules ou botões das plantas, bem como o tratamento de plantas de arroz através da aplicação dentro da água.

Os compostos de fórmula I são utilizados na forma inalterada ou, de preferência, em conjunto com os adjuvantes que se empregam normalmente na técnica de formulação, podendo ser transformados, de maneira usual, em concentrados emulsivos, pastas para barrar, soluções directamente pulverizáveis ou diluíveis, emulsões diluídas, pós humectáveis, pós solúveis, produtos de polvilhamento, granulados, e podem ser também encapsulados, por ex., em substâncias polímeras.

Tal como sucede com a natureza das composições, os métodos de aplicação, tais como pulverização, atomização, polvilhamento, revestimento ou rega, serão escolhidos segundo os objectivos que se pretendem obter, e segundo as circunstâncias específicas. Geralmente, as concentrações de aplicação vantajosas variam entre 50 g e 5 Kg de substância activa (s. a.) por hectare, de preferência, entre 100 g e 2kg de s.a./ha, e, mais preferentemente, entre 200 g e 600 g de s.a./ha.

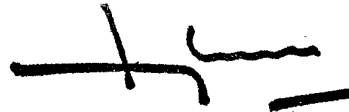
As formulações, isto é, as composições que contêm o composto (substância activa) de fórmula I e, caso seja apropriado, um adjuvante sólido ou líquido, podem ser preparadas de maneira habitual, por ex., pela misturação homogénea e/ou trituração dos compostos activos com diluentes, por ex., solventes, excipientes sólidos e, desde que seja indicado, compostos tensioactivos.



Solventes apropriados são: hidrocarbonetos aromáticos, de preferência as fracções contendo 8 a 12 átomos de carbono, por ex., misturas de xilenos ou naftalenos substituídos, ftalatos, tais como ftalato de dibutilo ou ftalato de dioctilo, hidrocarbonetos alifáticos, tais como ciclohexano ou parafinas, álcoois, e glicóis e seus éteres e ésteres, tais como etanol, etileno glicol, éter monometílico ou monoetílico de etileno glicol, cetonas, tal como ciclohexanona, solventes fortemente polares, tais como N-metil-2-pirrolidona, sulfóxido de dimetilo ou dimetilformamida, bem como óleos vegetais ou óleos vegetais epoxidados, tais como óleo de coco epoxidado, óleo de girassol epoxidado ou óleo de soja epoxidado; e ainda água.

Os veículos sólidos utilizados, por ex., para pós dispersáveis ou produtos de polvilhamento, são geralmente materiais de enchimento minerais, naturais, tais como calcite, talco, caolino, montmorillonite ou atapulgite. A fim de melhorar as propriedades físicas das composições é também possível adicionar ácido silícico, altamente disperso ou polímeros absorventes, altamente dispersos.

Excipientes adsorventes granulados, adequados, são materiais porosos, por ex., pedra-pomes, la drilhos pulverizados, sepiolite ou bentonite, e excipientes não-absorventes apropriados são materiais tais como calcite ou areia. Podem utilizar-se ainda muitos materiais previamente granulados, de natureza inorgânica ou orgânica, por ex., e em especial, dolomite ou resíduos vegetais pulverizados.




Adjuvantes especialmente vantajosos para facilitar a aplicação e que servem para reduzir de forma substancial a concentração de aplicação, são também fosfolípidos naturais (de origem animal ou vegetal) ou sintéticos da série das cefalinas e lecitinas, que se podem obter, por ex., a partir da soja.

De acordo com a natureza do composto de fórmula I que se pretende formular, compostos tensioactivos apropriados são compostos tensioactivos não-iónicos, catiónicos e/ou aniónicos, com apropriadas características emulsivas, dispersivas e humectantes. O termo "tensioactivo" aplica-se também às misturas de compostos tensioactivos.

Compostos tensioactivos aniónicos apropriados poderão ser sabões hidrossolúveis e compostos tensioactivos sintéticos, igualmente hidrossolúveis.

Sabões apropriados são os sais de metais alcalinos, alcalino-terrosos ou sais de amónio, insubstituídos ou substituídos, de ácidos gordos superiores (com 10 a 22 átomos de carbono), por ex., os sais de potássio ou de sódio de ácido oleico ou de ácido esteárico, ou de misturas de ácidos gordos naturais, que se podem obter, por ex., a partir do óleo de coco ou do óleo sebáceo. Podem ainda mencionar-se os sais de metil-aurina de ácidos gordos.

No entanto, utilizam-se mais frequentemente os chamados compostos tensioactivos sintéticos, em especial, sulfonatos gordos, sulfatos gordos, derivados de benzimidazole sulfonados ou alquilsulfonatos.



Geralmente, os sulfonatos ou sulfatos gordos estão presentes sob a forma de sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos ou sais de amônio, insubstituídos ou substituídos, e contêm um radical de C_8 - C_{22} -alquilo que abrange também a parte alquílica de radicais acilos, por ex., o sal de sódio ou de cálcio lignossulfônico, de dodecilsulfato ou de uma mistura de sulfatos de álcoois gordos, obtida a partir de ácidos gordos naturais.

Estes compostos incluem também os sais de adutos de álcoois gordos sulfatados e sulfonados e de óxido de etileno. De preferência, os derivados de benzimidazole sulfonados contêm dois grupos de ácido sulfônico e 1 radical de ácido gordo, contendo 8 a 22 átomos de carbono. Exemplos de alquilarilsulfonatos são os sais de sódio, cálcio ou trietanolamina do ácido dodecilbenzenossulfônico, ácido dibutilnaftalenossulfônico, ou de um condensado de ácido naftalenossulfônico e formaldeído. São igualmente apropriados os correspondentes fosfatos, por ex., sais do éster do ácido fosfórico de um aduto de p-nonilfenol com 4 a 14 moles de óxido de etileno.

Compostos tensioactivos não-iônicos são, de preferência, derivados de éter poliglicólico de álcoois alifáticos ou cicloalifáticos, ou ácidos gordos, saturados ou insaturados, e alquilfenóis; os referidos derivados contêm 3 a 30 grupos de éter glicólico e 8 a 20 átomos de carbono na parte de hidrocarboneto (alifático) e 6 a 18 átomos de carbono na parte alquílica dos alquilfenóis.

Outros compostos tensioactivos não-iônicos, apropriados, são os adutos hidrossolúveis de óxido de polietileno com polipropileno glicol, etilenodiamino-propileno glicol e alquilpolipropileno glicol contendo 1

a 10 átomos de carbono na cadeia de alquilo; os referidos adutos contêm 20 a 250 unidades de éter de etileno glicol e 10 a 100 grupos de éter de propileno glicol. Estes compostos contêm, geralmente, 1 a 5 unidades de etileno glicol por unidade de propileno glicol.

Exemplos representativos de compostos tensioactivos não-iónicos são nonilfenolpolietoxietanóis, éteres de poliglicol do óleo de ricino, adutos de polipropileno/óxido de polietileno, tributilfenoxipolietilenoetanol, polietileno glicol e octilfenoxipolietoxietanol. Estes res de ácidos gordos de sorbitano de polioxietileno, por ex., o trioleato de polioxietileno-sorbitano, são também compostos tensioactivos não-iónicos apropriados.

De preferência, compostos tensioactivos catiónicos são sais de amónio quaternários, que contêm como substituintes de N, pelo menos um radical alquilo com 8 a 22 átomos de carbono, e, como substituintes adicionais, radicais alquilo, benzilo ou hidroxialquilo inferior, insubstituídos ou halogenados. De preferência, os sais estão presentes sob a forma de haletos, metilsulfatos ou etilsulfatos, por ex., cloreto de estearil-trimetilamónio ou brometo de bis-(2-cloroetil)-etilamónio.

Outros compostos tensioactivos que se empregam geralmente na técnica de formulação são conhecidos dos peritos do ramo ou podem encontrar-se na respectiva bibliografia.

Normalmente, as composições agroquímicas contêm 0,1 a 99%, em peso, de preferência, 0,1 a 95%, em peso, de um composto de fórmula I, 99,9 a 1%, em peso, de preferência, 99,8 a 5%, em peso, de um adjuvante sólido



ou líquido e 0 a 25%, em peso, de preferência, 0,1 a 25%, em peso, de um composto tensioactivo.

Ao passo que os produtos comerciais serão preferentemente formulados na forma de concentrados, o consumidor final irá geralmente empregar as formulações diluídas.

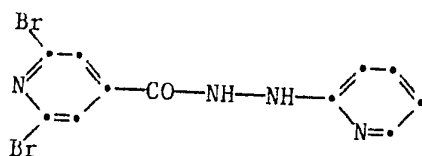
As composições poderão também conter outros produtos auxiliares, tais como estabilizantes, produtos para impedir a formação de espuma, reguladores de viscosidade, ligantes, aglutinantes, bem como fertilizantes, ou outros compostos activos para a obtenção de efeitos especiais.

As composições agroquímicas que contêm os compostos de fórmula I como composto activo são também parte integrante do presente invento.

O presente invento será melhor explicitado através dos seguintes exemplos que, porém, não esgotam todas as hipóteses de realização do invento.

1) Exemplos de Preparação

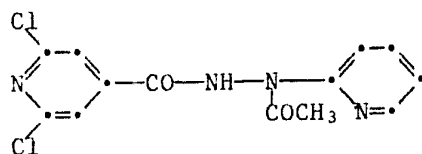
Exemplo 1.1.: Preparação de



1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dibromoisonicotinoil)-hidrazina

6,2 g de 2,3-hidrazinopiridina são dissolvidos em 50 ml de piridina absoluta e uma solução de 17,6 g de cloreto de 2,6-dibromoisonicotinoilo, em 10 ml de acetonitrilo abs., é adicionada, gota a gota sob agitação, enquanto se mantém a temperatura abaixo de 35°C, sob arrefecimento. Terminada a reacção, a mistura reaccional é aquecida e, durante um periodo de 7 horas, é mantida a uma temperatura de 65°C, em seguida, a mistura é arrefecida e deitada em cerca de 100 ml de água gelada. O precipitado é isolado por meio de filtração e é lavado com água e uma mistura (8:2) de hexano/éter dietílico e é seco num vácuo, obtendo-se 17,4 g de cristais brancos com ponto de fusão de 187-190°C.

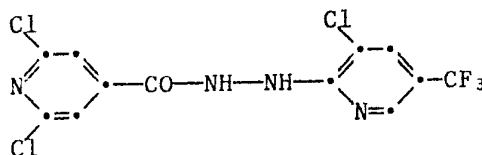
Exemplo 1.2: Preparação de



1-(Acetil)-1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-
-hidrazina

4,2 g do composto do exemplo 1.1 são adicionados, em porções a 20 ml do anidrido acético e a suspensão amarela resultante é aquecida até 85°C, durante 2 horas, obtendo-se uma solução. O excesso do anidrido acético é rapidamente destilado, num vácuo, e o residuo é cristalizado pela adição de uma pequena quantidade de éter dietílico/éter de petróleo. O precipitado é filtrado, com sucção, e é lavado com éter de petróleo, obtendo-se 4,2 g do composto em epigrafe, com ponto de fusão de 128-130° C.

Exemplo 1.3: Preparação de



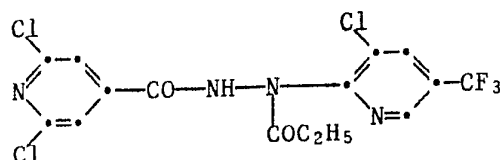
1-(3-Cloro-5-trifluorometilpiridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina

50,2 g de hidrazina de 2,6-dicloroisonicotinoilo são suspensas em 250 ml de tetrahydrofurano. À suspensão resultante juntam-se 14 g de hidróxido de potássio finamente pulverizado. Em seguida, adiciona-se 0,8 g de acetato de cobre-(II), a 0-5°C, e goteja-se uma solução de 57,5 g de 2,3-dicloro-5-trifluorometil-piridina, em 150 ml de tetrahydrofurano, durante um periodo de 3/4 hora. Em seguida

remove-se o banho de refrigeração e mantém-se a mistura reaccional em refluxo, durante uma noite. Seguidamente, juntam-se mais 0,8 g de acetato de cobre-(II) e 6 g de 2,3-dicloro-5-trifluorometilpiridina, e a mistura reaccional é mantida ao refluxo, durante mais de 24 horas.

Em seguida, a mistura reaccional é concentrada para metade do seu volume original, num vácuo, e o residuo é deitado em água gelada e extraído com diclorometano. O extracto orgânico é lavado com água e é concentrado e purificado através de uma coluna de silica-gel (eluente: mistura (1:1) de acetato de etilo/éter dietílico), obtendo-se o composto em epigrafe sob a forma de cristais beges, com ponto de fusão de 154-155°C.

Exemplo 1.4: Preparação de



1-Propionil-1-(3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina

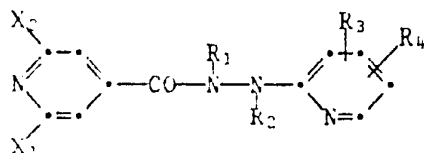
5,8 g de 2-52,6-dicloroisonicotinoil)-1-(3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2'-il)-hidrazina, em 45 ml de tetrahidrofurano, são adicionados a 16,5 ml de uma solução 1N de hidróxido de sódio e, sob agitação, uma solução



de 1,5 ml de cloreto de propionilo, em 4,5 ml de tetrahydrofurano, é adicionada, gota a gota, à temperatura ambiente. Agita-se a mistura reaccional durante a noite, à temperatura ambiente, e, em seguida, juntam-se 25% de cada uma das quantidades indicadas da solução 1N de hidróxido de sódio e de cloreto de propionilo. Decorrido um periodo total de reacção de 48 horas, a mistura reaccional é diluida com água extraida com acetato de etilo e os extractos são lavados com água, secos e concentrados, por evaporação. O residuo cristalino (6,5 $\hat{=}$ 90% da teoria) é suspenso num pequeno volume de éter dietilico e isolado, por filtração. O produto puro tem um ponto de fusão de 168-170°C.

Obtêm-se os seguintes compostos segundo os processos de sintese atrás descritos:

TABELA 1: Compostos de fórmula



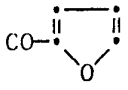


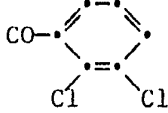
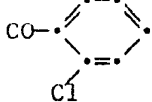
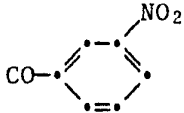
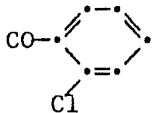
Composto	N ₁	N ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Constantes físicas
1,1	Cl	Cl	H	COCH ₃	H	H	p.f.128-130°C
1,2	Cl	Cl	CH ₃	COCH ₃	H	H	
1,3	Cl	Cl	H	COCH ₂ CH ₃	H	H	p.f.137-139°C
1,4	Cl	Cl	H	COCH ₃	3-Cl	5-CF ₃	p.f.177-179°C
1,5	Cl	Cl	H	COCH ₂ OCH ₃	H	H	p.f. 48-51°C
1,6	Cl	Cl	H	COC(CH ₃) ₃	H	H	p.f.182-185°C
1,7	Cl	Cl	H	COCH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	p.f.189-190°C
1,8	Cl	Cl	H		H	H	p.f.164-166°C
1,9	Cl	Cl	H	CO-CH ₂ -	H	H	p.f.170-172°C
1,10	Cl	Cl	H	CO-	H	H	p.f.163-165°C
1,11	Br	Br	H	COCH ₃	H	H	p.f.157-160°C
1,12	Cl	Cl	H	CO-CH ₂ -	3-Cl	5-CF ₃	p.f.174-177°C
1,13	Cl	Cl	H	COCH=CH-CH ₃	3-Cl	5-CF ₃	p.f.173-176°C
1,14	Cl	Cl	H	CO-C ₆ H ₁₃ -n	H	H	p.f.105-107°C
1,15	Cl	Cl	H	COCH ₂ CH ₃	3-Cl	5-CF ₃	n _D ²⁰ = 1.5330

TABELA 1: (Cont.)

Com- posto	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Constantes físicas
1,16	Cl	Cl	H		H	H	p.f. 204-207°C
1,17	Cl	Cl	H		H	H	
1,18	Br	Br	H		3-Cl	5-CF ₃	
1,19	Cl	Cl	H	COCH ₃	4-CF ₃	6-Cl	
1,20	Cl	Cl	H	COCH ₃	4-CCl ₃	6-Cl	
1,21	Cl	Cl	H	COCH ₃	4-CCl ₃	6-OCH ₃	
1,22	Cl	Cl	H	COC ₂ H ₅	4-COOCH ₃	6-Cl	
1,23	Cl	Cl	H	COCH ₂ OCH ₃	4-COOCH ₃	6-Br	
1,24	I	I	H		H	H	
1,25	Cl	Cl	H	COOCH ₃	H	H	
1,26	F	F	H	COOC ₂ H ₅	3-Cl	5-CF ₃	
1,27	F	F	H	COO-C ₆ H ₅	H	H	
1,28	Br	Br	H		H	H	
1,29	Cl	Cl	H		3-Cl	5-CF ₃	
1,30	Cl	Cl	H	COSCH ₃	H	H	
1,31	Cl	Cl	CH ₃	COOCH ₃	H	H	
1,32	Cl	Cl	H		H	H	204-208°C
1,33	Cl	Cl	CH ₃		H	H	
1,34	Cl	Cl	H	COCH ₃	3-Cl	5-Cl	
1,35	Br	Br	H	COCH ₃	3-Cl	5-Cl	
1,36	F	F	H	COCH ₃	3-Cl	5-Cl	

[Handwritten signature]

TABELA 1: (cont.)

Com- posto	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Constantes físicas
1,37	Cl	Cl	H	COCH ₃	5-CH ₃	H	p.f. 112-115°C
1,38	Br	Br	H	COC ₂ H ₅	5-CH ₃	H	
1,39	Cl	Cl	CH ₃	COCH ₃	3-Cl	5-CH ₃	
1,40	Cl	Cl	H	COCH ₃	3-Cl	5-CH ₃	
1,41	Cl	Cl	H	COCH ₃	3-CF ₃	6-Cl	
1,42	Cl	Cl	H	COCH=CHCH ₃	H	H	
1,43	Cl	Cl	CH ₃	COCH ₃	H	H	
1,44	Cl	Cl	CH ₃	COCH ₃	3-Cl	5-CF ₃	
1,45	Br	Br	CH ₃		H	H	
1,46	I	I	CH ₃	COC ₂ H ₅	H	H	
1,47	Cl	Cl	H	COCH ₂ Cl	3-Cl	5-CF ₃	
1,48	Cl	Cl	H	COCCl ₃	H	H	
1,49	Cl	Cl	H	COCHCl ₂	H	H	
1,50	Cl	Cl	H	COCH ₂ SCH ₃	H	H	
1,51	Cl	Cl	H	CO(CH ₂) ₂ SCH ₃	3-Cl	5-CF ₃	
1,52	Br	Br	H		H	H	
1,53	I	I	H		3-Cl	5-CF ₃	
1,54	Cl	Cl	H		H	H	
1,55	Cl	Cl	H		6-Cl	H	
1,56	I	I	H		H	H	
1,57	F	F	H		H	H	

[Handwritten signature]

TABELA 1: (cont.)

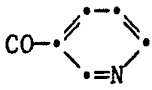
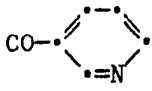
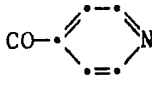
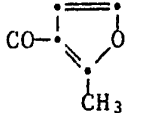
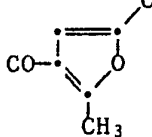
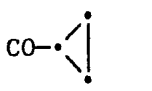
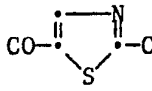
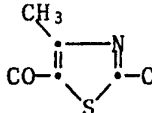
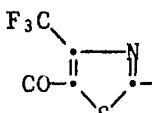
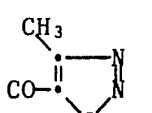
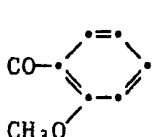
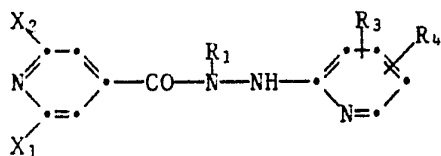
Com- posto	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Constantes físicas
1,58	Cl	Cl	H		H	H	
1,59	Cl	Cl	H		3-Cl	5-CF ₃	
1,60	Cl	Cl	CH ₃		3-Cl	H	
1,61	Cl	Cl	H		H	H	
1,62	Cl	Cl	H		H	H	
1,63	Cl	Cl	H		3-Cl	5-CF ₃	
1,64	Cl	Cl	H		H	H	
1,65	Cl	Cl	CH ₃		H	H	
1,66	Cl	Cl	H		H	H	
1,67	Cl	Cl	H		H	H	
1,68	Cl	Cl	H		H	H	

TABELA 1: (cont.)

Com- posto	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Constantes físicas
1,69	Cl	Cl	H		H	H	
1,70	Cl	Cl	H		H	H	p.f. 123-126°C
1,71	Cl	Cl	H	CO-CH ₂ OCH ₃	3-Cl	5-CF ₃	p.f. 139-142°C
1,72	Cl	Cl	H	CO(CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	p.f. 148-150°C
1,73	Cl	Cl	*	CO(CH ₂) ₅ CH ₃	H	H	p.f. 90-92°C
1,74	Cl	Cl	**	COCH ₃	H	H	p.f. 116-117°C
1,75	Cl	Cl	H	COCH ₃	5-NO ₂	H	
1,76	Cl	Cl	H	COC ₂ H ₅	5-NO ₂	H	
1,77	Br	Br	H	COC ₂ H ₅	5-NO ₂	H	

* CO(CH₂)₅CH₃** COCH₃

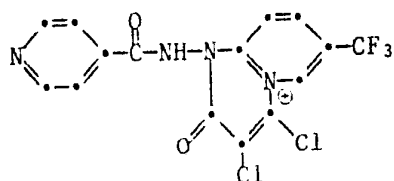
TABELA 2: Compostos de fórmula



Com- postos	X ₁	X ₂	R ₁	R ₃	R ₄	Constantes físicas
2,1	Cl	Cl	H	H	H	p.f. 196-199°C
2,2	Cl	Cl	H	3-Cl	5-CF ₃	p.f. 154-155°C
2,3	Br	Br	H	H	H	p.f. 187-190°C
2,4	Br	Br	H	3-Cl	5-CF ₃	
2,5	Cl	Cl	H	3-Cl	5-CH ₃	
2,6	Cl	Cl	H	4-CCl ₃	6-Cl	
2,7	Cl	Cl	H	4-CCl ₃	6-OCH ₃	
2,8	Cl	Cl	H	4-COOCH ₃	6-Cl	
2,9	I	I	H	H	H	
2,10	I	I	H	3-Cl	5-CF ₃	
2,11	F	F	H	H	H	
2,12	F	F	H	3-Cl	5-CF ₃	
2,13	Cl	Cl	H	3-CF ₃	6-Cl	
2,14	Cl	Cl	H	5-CH ₃	H	
2,15	Br	Br	H	5-CH ₃	H	
2,16	Cl	Cl	H	3-Cl	5-Cl	
2,17	Cl	Cl	CH ₃	H	H	
2,18	Cl	Cl	CH ₃	3-Cl	5-CF ₃	
2,19	Cl	Cl	CH ₃	4-COOCH ₃	6-Cl	
2,20	Cl	Cl	CH ₃	5-CH ₃	H	
2,21	Br	Br	CH ₃	H	H	
2,22	Br	Br	CH ₃	3-Cl	5-CF ₃	
2,23	F	F	CH ₃	H	H	
2,24	I	I	CH ₃	H	H	

No âmbito dos referidos processos de síntese, o emprego de haletos de acilo, que, adicionalmente contêm átomos de halogénio activos, poderá desencadear a ocorrência de reacções de ciclização na molécula do composto final, acompanhadas de formação de sais.

O seguinte sal é um exemplo deste fenómeno:



Cl^{\ominus}

p.f. > 200°C

2. Exemplos de formulação para compostos activos líquidos de fórmula I (as percentagens entendem-se 'em peso')

2.1. Concentrados emulsivos

	a)	b)	c)
Um composto constante das tabelas 1 e 2	25%	40%	50%
dodecilbenzenossulfonato de cálcio	5%	8%	6%
éter de polietileno glicol do óleo de ricínio (36 moles de óxido de etileno)	5%	-	-
éter de polietileno glicol de tributilfenol (30 moles de óxido de etileno)	-	12%	4%

ciclohexanona	-	15%	20%
mistura de xilenos	65 %	25%	20%

Mediante diluição com água podem preparar-se emulsões em qualquer concentração desejada a partir destes concentrados.

2.2 Soluções

	a)	b)	c)	d)
um composto constante das tabelas 1 e 2	80%	10%	5%	95%
éter monometílico de etileno glicol	20%	-	-	-
polietileno glicol (PM 400)	-	70%	-	-
N-metil-2-pirrolidona	-	20%	-	-
óleo de coco epoxidado	-	-	1%	5%
destilado de petróleo (gama de ebulição:160-190°C)	-	-	94%	-

Estas soluções podem ser aplicadas sob a forma de microgotas.

2.3 <u>granulados</u>	a)	b)
Um composto constante das tabelas 1 e 2	5%	10%
caolino	94%	-
ácido silico, altamente disperso	1%	-
atapulgite	-	90%

Dissolve-se o composto activo em cloro to de metileno; a solução resultante é pulverizada sobre o veiculo e, em seguida evapora-se o solvente, num vácuo.

2.4 <u>Produtos de polvilhamento</u>	a)	b)
Um composto constante das tabelas 1 e 2	2%	5%
ácido silicico altamente disperso	1%	5%
talco	97%	-
caolino	-	90%

Obtêm-se produtos de polvilhamento fi- nais (produtos técnicos) pela misturação íntima dos veicu- los com o composto activo.

Exemplos de formulação para compostos activos sólidos de fórmula I (as percentagens são valores ponderais)

2.5 <u>Pós humectáveis</u>	a)	b)	c)
um composto constante das tabelas 1 e 2	25%	50%	75%
lignossulfonato de sódio	5%	5%	-
lauril-sulfato de sódio	3%	-	5%
diisobutilnaftalenossulfonato de sódio	-	6%	10%
éter de polietileno glicol de octifenol (7 a 8 moles de óxido de etileno)	-	2%	-
ácido silícico altamente disperso	5%	10%	10%
caolino	62%	27%	-

Combina-se o composto activo de forma homogénea com os adjuvantes e a mistura obtida é triturada enérgicamente num dispositivo apropriado, obtendo-se pós humectáveis, que se podem diluir com água, dando origem a suspensões na concentração desejada.

2.6 Concentrado emulsivo

Um composto constante das tabelas 1 e 2	10%
éter de polietileno glicol de octilfenol (4 a 5 moles de óxido de etileno)	3%
dodecilbenzenossulfonato de cálcio	3%
éter polietilenoglicólico de óleo de ricino (35 moles de óxido de etileno)	4%
ciclohexanona	30%
mistura de xilenos	50%

A partir deste momento podem preparar-se emulsões na concentração requerida, mediante diluição com água.

2.7 Produtos polvilhamento

	a) b)
Um composto constante das tabelas 1 e 2	5% 8%
talco	95% -
caolino	- 92%

Obtêm-se produtos de polvilhamento finais pela mistura do composto activo com o veiculo, e trituração da mistura obtida num dispositivo apropriado (moimho).

2.8 Granulado de extrusão

Um composto constante das tabelas 1 e 2	10%
lignossulfonato de sódio	2%
carboximetil-celulose	1%
caolino	87%

O composto activo é misturado com os adjuvantes e a mistura resultante é triturada; seguidamente humedece-se a mistura obtida com água. A mistura é submetida a extrusão e, em seguida é seca numa corrente de ar.

2.9 Granulado revestido

Um composto constante das tabelas 1 e 2	3%
polietileno glicol (PM 200)	3%
caolino	94%

Num dispositivo misturador, o composto activo, finamente triturado, é aplicado, de forma homogénea ao caolino, humedecido com polietileno glicol. Obtêm-se deste forma granulados revestidos, não-pulverulentos.

2.10 Concentrado de suspensão

Um composto constante das tabelas 1 e 2	40 %
etileno glicol	10 %
éter de polietileno glicol de nonilfenol (15 moles de óxido de etileno)	6 %
lignocssulfonato de sódio	10 %
carboximetil-celulose	1 %
solução aquosa de formaldeído a 37%	0,2%
óleo de silicone sob a forma de uma emulsão aquosa, a 75%	0,8%
água	32 %

O composto activo, finamente triturado é combinado intimamente com os adjuvantes, obtendo-se um concentrado de suspensão, a partir do qual se podem obter suspensões na concentração requerida, mediante diluição com água.

3. Exemplos da acção biológica

Exemplo 3.1: Acção sobre Colletotrichum lagenarium sobre
Cucumis Sativus L.



a) Efeito protector residual

A seguir a um periodo de cultivo de 2 semanas, plântulas de pepino são pulverizadas com uma mistura pulverizável (concentração: 200 ppm), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo.

Decorridas 48 horas, as plantas são contaminadas com uma suspensão de esporos ($1,5 \cdot 10^5$ esporos/ml) do fungo e incubadas durante 36 horas, a uma elevada humidade atmosférica e a uma temperatura de 23° C. Em seguida, continua-se a incubação, à humidade, e a uma temperatura de $22-23^{\circ}$ C.

A avaliação da acção protectora realiza-se com base no grau da infestação fungica, decorridos 7 a 8 dias sobre a contaminação.

b) Acção sistémica

Após um periodo de cultivo de 2 semanas plântulas de pepino são tratadas, por meio de aplicação ao solo cultivado, com uma mistura pulverizavel preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto de ensaio (concentração: 60 ou 200 ppm, referido ao volume do solo).

Passado um periodo de 48 horas, as plantas são contaminadas com uma suspensão de esporos ($1,5 \cdot 10^5$ esporos/ml) do fungo e incubadas durante 36 horas, a uma elevada humidade e a uma temperatura de 23° C. Em seguida, continua-se a incubação, à humidade normal e a uma temperatura de 22° C.

Os compostos que figuram nas tabelas 1 e 2 exercem uma forte acção fitossanitária, no âmbito dos ensaios a) e b). Assim, por ex., os compostos nos 1,1; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,10; 1,11; 1,13; 1,33; 1,72; 1,73; 1,74; 1,75; 2,1; 2,2; e 2,3 reduziram a infestação fungica a 0-20% enquanto que se registou uma infestação de 100% por Colltrichum em plantas-testemunhas não-tratadas, infestadas.

Exemplo 3.2: Acção sobre Puccinia graminis que ataca o trigo

a) Efeito protector residual

6 dias após a sementeira, plântulas de trigo são tratadas com uma mistura pulverizavel (0,02% de s.a.) preparada a partir de uma formulação de pó humectavel do composto activo. Ao fim de 24 horas, as plantas tratadas são contaminadas com uma suspensão de uredósporos do fungo de ensaio. As plantas infestadas são incubadas durante 48 horas, a uma humidade relativa de 95-100% e a cerca de 20°C em seguida, as plantas são colocadas numa estufa, a cerca de 22°C. A avaliação da ocorrência de pústulas de 'ferrugem' efectua-se ao fim de 12 dias.

b) Efeito sistémico

5 dias a seguir à sementeira, plântulas de trigo são tratadas com uma mistura pulverizavel (0,006% de s.a., referido ao volume do solo), preparada a partir de uma formulação de pó humectavel do composto de ensaio.



Passadas 48 horas, as plantas tratadas são contaminadas com uma suspensão de uredósporos do fungo. Em seguida, as plantas são incubadas durante 48 horas, a uma humidade relativa de 95-100% e a cerca de 20°C, seguidamente, são colocadas numa estufa, a cerca de 22°C. a avaliação da ocorrência de pústulas de 'ferrugem' realiza-se 12 dias após a infestação.

Os compostos que figuram nas tabelas 1 e 2 exerceram uma excelente acção sobre os fungos de Puccinia. Assim, por ex., no âmbito do ensaio (a), os compostos nos. 1,1; 1,5; 1,7; 1,16; 1,33; 1,43; 1,74; 1,75; 2,1; 2,2 e 2,3 e, no âmbito do ensaio (b), os compostos 1,1, 1,3 1,72 e 1,73, reduziram a infestação fungica a 0-20%. Por outro lado, observou-se uma infestação de 100% por Puccinia nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.

Exemplo 3.3: Acção sobre Phytophthora infestans que ataca plantas de tomate.

a) Efeito protector residual

Ao fim de um periodo de cultivo de 3 semanas, plântulas de tomate são pulverizadas com uma mistura pulverizavel (0,02% de s.a.) preparada a partir de uma formulação de pó humectavel do composto de ensaio.

Decorridas 24 horas, as plantas são contaminadas com uma suspensão de esporângios do fungo. A apreciação da infestação fúngica realiza-se depois de um periodo de incubação de 5 dias, a uma humidade relativa de 90-100% e uma temperatura de 20°C.



b) Efeito sistémico

Após um período de cultivo de 3 semanas plântulas de tomate são pulverizadas com uma mistura pulverizável (0,006% de s.a., referido ao volume do solo), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo. Tem-se o cuidado de evitar que a mistura pulverizável entre em contacto com as partes da planta em crescimento. Passadas 48 horas, as plantas tratadas são contaminadas com uma suspensão de esporângios do fungo. A avaliação do ataque fungico realiza-se depois de um período de incubação de 5 dias, a uma humidade relativa de 90-100% e a 20°C.

Os compostos constantes das tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção sistémica sobre o fungo Phytophthora. Assim, por ex., no âmbito do ensaio (a), os compostos nos. 1.1; 1.72, e 1.73, e no âmbito do ensaio (b), os compostos nos. 1.1, 1.33, 1.71 e 2.2, reduziram a infestação fungica a 0-20%, ao passo que o ataque por Phytophthora atingiu 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.

Exemplo 3.4: Acção sobre Cercospora arachidicola que ataca plantas de amendoim

Efeito protector residual

Plântulas de amendoim, de 10 a 15 cm de altura, são pulverizadas com uma mistura pulverizável (0,006% de s.a.), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo. Decorridas 48 horas, as plantas são contaminadas com uma suspensão de conídios do fungo.

As plantas infestadas são incubadas durante 72 horas, a cerca de 21°C e uma elevada humidade e, em seguida, são colocadas numa estufa até aparecerem as manchas típicas nas folhas. A avaliação da acção fungicida realiza-se 12 dias após a infestação e baseia-se no número e tamanho das manchas foliares.

Em comparação com as plantas-testemunha não-tratadas e infestadas (número e tamanho das manchas=100%) registou-se uma substancial redução do ataque por Cercospora nas plantas tratadas com os compostos das tabelas 1 e 2.

Exemplo 3.5: Acção sobre Plasmopara viticola que ataca as videiras

a) Efeito protector residual

Videiras semeadas no estágio de 4 a 5 folhas são pulverizadas com uma mistura pulverizável (0,02% de s.a.), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo.

Decorridas 24 horas, as plantas tratadas são contaminadas com uma suspensão de esporângios do fungo. Proceda-se à avaliação do ataque fungico após um período de incubação de 6 dias, a uma humidade relativa de 95-100% e a 20°C.

b) Efeito curativo residual

Plântulas de videira na fase de 4 a 5 folhas, são contaminadas com uma suspensão de esporângios do fungo. Após um período de incubação de 24 horas, numa câmara húmida (humidade relativa de 95-100%) a 20°C, as plantas infestadas são secas e pulverizadas com uma mistura pulverizável (0,06% de s.a.), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto do ensaio. Depois da secagem da camada pulverizada, as plantas tratadas são de novo colocadas na câmara húmida. A avaliação da infestação fungica realiza-se 6 dias após a contaminação fungica.

Os compostos que figuram nas tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção fungicida sobre Plasmopara viticola, ao passo que se observou uma infestação por Plasmopara de 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.

Exemplo 3.6.: Acção sobre Pyricularia oryzae que ataca o
arroz

a) Efeito protector residual

Após um período de cultivo de 2 semanas plântulas de arroz são pulverizadas com uma mistura pulverizável (0,02% de s.a.), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo. Decorridas 48 horas, as plantas tratadas são infestadas com uma suspensão de conídios de fungo. A avaliação do ataque fungico realiza-se após um período de incubação de 5 dias, a uma humidade relativa de 95-100% e uma temperatura de 24°C.

b) Efeito sistémico

Uma mistura pulverizável (0,006% de s. a., referido ao volume do solo), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo, é espalhada sobre plântulas de arroz de 2 semanas de vida, cultivadas em vasos de barro, que se empregam, normalmente, para a criação de flores. Em seguida, os vasos são enchidos de água até que os caules inferiores das plantas de arroz estejam mergulhados na água. Decorridas 96 horas, as plântulas de arroz tratadas são infestadas com uma suspensão de conídios do fungo. A avaliação da infestação fungica realiza-se após um período de incubação de 5 dias, a uma humidade relativa de 95-100% e a cerca de 24°C.

Em comparação com as plantas-testemunhas não-tratadas (infestação fungica de 100%), o ataque fungico foi apenas moderado nas plantas que tinham sido tratadas com uma mistura pulverizável, contendo, como substância activa, um composto constante das tabelas 1 e 2. Assim, por ex., no âmbito do ensaio (a), os compostos nos. 1.7, 1.71, 1.72, 1.73 e 2.3 e, no âmbito do ensaio (b), os compostos nos. 1.12, 1.16, 1.43, 1.71, 1.72, 1.73, 1.74 e 2.3, reduziram a infestação fungica a 5-20%.

Exemplo 3.7: Acção imunizante sobre Colletotrichum lagenarium que ataca Cucumis sativus L.

Ao fim de um período de cultivo de 2 semanas, plântulas de pepino são pulverizadas com uma mistura pulverizável (concentração: 200 ppm), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo de ensaio.

Decorridas 3 semanas, as plantas são contaminadas com uma suspensão de esporos ($1,5 \cdot 10^5$ esporos/ml) do fungo e incubados durante 36 horas, a uma elevada humidade, e a 23°C . Em seguida, prossegue a incubação à humidade normal, e a uma temperatura de $22-23^\circ\text{C}$.

A apreciação da acção protectora realiza-se 7 a 8 dias após a infestação fungica, com base na intensidade do ataque fungico.

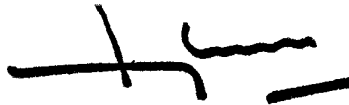
A contaminação fungica foi de 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.

Os compostos constantes das tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção imunizadora sobre Colletotrichum.

Exemplo 3.8.: Acção imunizante sobre o virus do mosaico do tabaco que infesta o tabaco

Procede-se à pulverização (concentração: 200 ppm) ou à injeção (concentração: 200 ppm) de uma solução formulada dos compostos de ensaio em plântulas de tabaco de 8 semanas de vida. Passados 4 dias, realiza-se a inoculação mecanizada (automática) de uma suspensão do virus causador do mosaico do tabaco ($0,5 \text{ ug/ml} + \text{carborundo}$) e realiza-se a incubação a uma temperatura de $20-22^\circ\text{C}$.

A apreciação da acção protectora realiza-se com base no número e tamanho das lesões locais, 7 dias a seguir à inoculação. Os compostos constantes das tabelas 1 e 2 conseguiram uma boa acção imunizadora sobre o virus causador do mosaico do tabaco, tendo por ex., os compostos nos. 1.1 e 1.3 exercido uma acção excelente. Por



outro lado, regista-se uma taxa de lesões de 100% nas plantas-testemunhas infestadas e não-tratadas.

Exemplo 3.9.:Acção sobre Pseudomonas lachrymans que infesta Cucumis sativus L.

a) Efeito protector residual

Ao fim de um periodo de cultivo de 2 semanas, plantas de pepino são pulverizadas com uma mistura pulverizável (concentração : 200 ppm), preparada a partir de uma formulação de pó humectavel do composto activo.

Decorrida uma semana, as plantas são contaminadas com uma suspensão bacteriana (10^8 bactérias/ml) e incubadas durante 7 dias, a uma elevada humidade, e a uma temperatura de 23°C . a apreciação da acção protectora realiza-se 7 a 8 dias após a infestação com base na intensidade do ataque bacteriano.

b) Acção sistémica

Após um periodo de cultivo de 2 semanas plântulas de pepino são tratadas, mediante aplicação ao solo cultivado, com uma mistura pulverizavel (concentração: 60, 20, 6 e 2 ppm, referidos ao volume do solo), preparada a partir de uma formulação de pó humectavel do composto activo.

Decorrida 1 semana, estas plantas são contaminadas com uma suspensão bacteriana (10^8 bactérias/ml) e incubadas durante um periodo de 7 dias, a uma elevada humidade e uma temperatura de 23°C .

Procede-se à avaliação do efeito protector 7 a 8 dias após infestação, fixando como critério de avaliação o grau de infestação bacteriana.

Os compostos das tabelas 1 e 2 exerceram uma acção satisfatória protectora sobre o ataque por Pseudomonas. Assim, por ex., no âmbito dos ensaios (a) e (b), o composto 1.1 reduziu a infestação bacteriana a 0-5%, enquanto a infestação por Pseudomonas foi de 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.

Exemplo 3.10.: Acção sobre Xanthomonas oryzae que ataca o arroz (Oryza sativa)

a) Acção protectora residual

Depois de terem sido cultivadas durante 3 semanas numa estufa plântulas de arroz da variedade 'Caloro' ou 'S 6' são pulverizadas com uma mistura pulverizável (0,02% de s.a.), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo. Deixa-se secar a camada pulverizada durante 1 dia, e em seguida as plantas são colocadas numa câmara onde o meio ambiente tem características previamente determinadas: uma temperatura de 24°C e uma humidade relativa de 75-85%.

Seguidamente, as plantas são infestadas cortando-se as pontas das folhas com uma tesoura que tinha sido mergulhada antes numa suspensão de Xanthomonas oryzae. Após um período de incubação de 10 dias, na mesma sala, as folhas cortadas começam a murchar enrolam-se e tornam-se necróticas. a eficácia residual do composto de ensaio é

avaliada pela determinação da gravidade dos referidos sintomas.

b) Acção sistémica

Depois de um periodo de cultivo de 3 semanas, numa estufa, plântulas de arroz da variedade de 'Caloro' ou 'S 6', são tratadas com uma suspensão preparada a partir de uma formulação de pó humectavel, a 25%, do composto activo (0,006% de s.a., referido ao volume do solo). 3 dias a seguir a este tratamento, as plantas de arroz são metidas numa câmara mantida a uma temperatura ambiente de 24°C e uma humidade relativa de 75-85% e são contaminadas, cortando-se as pontas das folhas com uma tesoura previamente mergulhada numa suspensão de Xanthomonas oryzae. Após um periodo de incubação de 10 dias na mesma sala, as folhas cortadas começam a mirrar, enrolam-se e apresentam manchas necróticas. O efeito sistémico do composto activo é avaliado pela determinação da extensão e gravidade dos referidos sintomas.

Os compostos das tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção sobre Xanthomonas oryzae. Assim, por ex., no âmbito do ensaio (a), os compostos nos. 1.6, 1.33, 2.1 e 2.2 e, no âmbito do ensaio (b), os compostos nos. 1.1, 1.3, 1.4, 1.8, 1.10, 1.11, 1.33, 1.71, 1.73, 2.1, 2.2 e 2.3, reduziram a infestação fungica a 0-20%. Por outro lado, a infestação fungica por xanthomonas foi de 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas, infestadas.

Exemplo 3.11.: Acção sobre Xanthomonas vesicatoria que ataca as plantas de pimentão (Capsicum annum)

a) Após um periodo de cultivo de 3 semanas numa estufa plântulas de pimentão da variedade de 'maravilha da Califórnia', são pulverizadas com o composto activo, formulado como calda pulverizavel (0,02% de s.a.). Depois da secagem da camada pulverizada (1 dia), as plantas são colocadas numa câmara mantida a uma temperatura ambiente de 26°C e a uma humidade relativa de 95-100% e são contaminadas, pulverizando a parte inferior da folha com uma suspensão padronizada de X. vesicatoria. Depois de um periodo de incubação de 6 dias formam-se nas folhas manchas redondas, esbranquiçadas, inicialmente húmidas e, posteriormente, necróticas. A eficácia residual do composto activo é avaliada pela determinação da ocorrência destas manchas.

b) Acção sistémica

Após um periodo de cultivo de 3 semanas numa estufa, plântulas de pimentão de variedade de 'maravilha da Califórnia' são tratadas com uma suspensão do composto activo (0,006% de s.a., referido ao volume do solo). Decorridos 3 dias sobre este tratamento, as plantas são colocadas numa câmara mantida a uma temperatura ambiente de 26°C e uma humidade relativa de 95-100%, e são contaminadas, pulverizando a parte inferior das folhas com uma suspensão normalizada de Xanthomonas vesicatoria. Depois de um periodo de incubação de 6 dias, formam-se nas folhas manchas redondas, esbranquiçadas, inicialmente húmidas e, posteriormente necróticas. A eficácia residual do composto de ensaio é avaliada pelo exame da extensão destas manchas foliares.

Os compostos que figuram nas tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção sobre X.vesicatoria. Assim, por ex., no ensaio (a), os compostos nos. 1.1, 1.3, 1.33, 2.1 e 2.2 e, no âmbito do ensaio (b), os compostos nos. 1.1, 1.3, 1.4, 1.8, 1.10, 1.11, 1.33, 1.71, 2.1 e 2.2 reduziram a infestação bacteriana para 0-20%. Em contrapartida, a taxa de infestação foi de 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.

Exemplo 3.12: Acção sobre Fusarium nivale que ataca o arroz

Sementes de centeio da variedade de Te trahell, que são infestadas normalmente por F.nivale, são tratadas num dispositivo misturador rotativo, com o fungicida de ensaio, em concentrações de 600, 200 ou 60 ppm de s. a. (referido ao peso das sementes). O centeio infestado e tratado é semeado no mês de outubro, ao ar livre, mediante uma máquina de semear, em leiras de 3 metros de comprimento, em 6 filas paralelas. Com cada composto de ensaio realizam-se três sementeiras idênticas (réplicas). Até se proceder à respectiva avaliação do efeito fitossanitário, as plantas de ensaio são cultivadas em condições normais (de preferência, numa região onde durante os meses de Inverno se mantenha uma camada de neve continua). Para determinar a eficácia dos compostos de ensaio, examina-se a percentagem das plantas infestadas por Fusarium, na Primavera, logo após o derretimento da camada de neve.

Os compostos constantes nas tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção sobre Fusarium que ataca o centeio, no âmbito deste ensaio. Por outro lado a taxa de infestação foi de 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.



Exemplo 3.13.: Acção sobre Helminthosporium gramineum que ataca a cevada

Sementes de cevada de Outono da variedade 'Cl', que normalmente são infestadas por H. gramineum são desinfectadas num dispositivo misturador rotativo, com o composto activo, em concentrações de 600, 200 ou 60 ppm de s.a. (referido ao peso das sementes). a cevada infestada e tratada é semeada, no mês de Outubro, ao ar livre, mediante uma máquina de semear, em leiras de 2 metros de comprimento, e em 3 filas paralelas. Repetem-se 3 sementeiras idênticas (réplicas) para cada composto de ensaio. Até se proceder a qualquer avaliação as plantas de ensaio são cultivadas em condições normais. Para determinar a eficácia dos compostos activos, avalia-se a percentagem dos caules infestados por Helminthosporium na altura em que surgirem as espigas.

Os compostos constantes das tabelas 1 e 2 mostraram uma boa acção sobre H. gramineum, no âmbito do presente ensaio. Em contrapartida, a taxa de infestação foi de 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.

Exemplo 3.14.: Acção sobre Ustilago nuda que ataca a cevada (desinfectante de sementes)

Sementes de cevada de Outono da variedade de 'RM1', que são normalmente infestadas por U. nuda, são tratadas, num dispositivo misturador rotativo, com o composto activo, numa concentração de 600, 200 ou 60 ppm de s.a.

(referido ao peso das sementes). A cevada infestada e tratada é semeada, no mês de Outubro, ao ar livre, mediante uma máquina de semear, em leiras de 2 metros de comprimento e em 3 filas paralelas. Para cada composto de ensaio (na sua respectiva concentração) realizam-se 3 semeaduras idênticas (réplicas). até se proceder à avaliação, as plantas de ensaio são cultivadas em condições normais. Para avaliar a eficácia dos compostos de ensaio, procede-se ao cálculo da percentagem das espigas infestadas por Ustilago durante o período de floração.

Exemplo 3.15.: Acção sobre Colletotrichum lagenarium que ataca Cucumis sativa (desinfecção de sementes)

Sementes de Cucumis são desinfectadas com uma solução de composto activo (concentração: 180 g/ 100 kg de sementes). Em seguida, as sementes são lançadas no solo e, decorridas 4 semanas, as plantas são contaminadas com uma suspensão de esporos do fungo ($1,5 \cdot 10^5$ esporos/ml) e incubadas durante 36 horas, a uma elevada humidade e a uma temperatura de 23°C . Em seguida, continua a incubação à humidade normal e a uma temperatura entre 22° e 23°C . 7 a 8 dias após a infestação procede-se à avaliação da acção protectora com base na extensão do ataque fungico.

Os compostos constantes das tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção Colletotrichum. assim, por ex., os compostos 1.1 e 2.2 reduziram a infestação para 0-20%, enquanto o ataque fungico foi de 100% nas plantas-testemunhas cujas sementes não tinham sido tratadas.

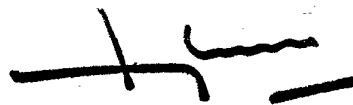
Exemplo 3.16.: Acção protectora residual sobre *Venturia inaequalis* que ataca os rebentos de macieira

Estacas de macieira com rebentos novos de 10-20 cm de comprimento foram pulverizadas com uma mistura pulverizavel (0,02% de s.a.), preparada a partir de uma formulação de pó humectável do composto activo. As plantas tratadas são infestadas decorridas 24 horas, com uma suspensão de conídios do fungo em análise. Em seguida, as plantas são incubadas durante 5 dias, a uma humidade relativa de 90-100%, e são transferidas para uma estufa, durante, um periodo adicional de 10 dias, a 20-24°C. A infestação pela 'sarna' é avaliada 15 dias após a contaminação fungica.

Os compostos constantes das tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção sobre *Venturia*. Assim, por ex., os compostos 1.71 e 2.2 reduziram a infestação pela sarna para 5-20%, ao passo que a infestação por *Venturia* foi de 100% nas plantas-testemunhas não-tratadas e infestadas.

Exemplo 3.17.: Acção sobre *Cercospora nicotianae* que ataca as plantas de tabaco

Injecta-se em plantas de tabaco com 8 semanas de vida uma solução formulada do composto activo (concentração: 200 ppm). Durante um periodo de 2 horas a 4 dias a seguir ao tratamento, as plantas são pulverizadas com uma suspensão de esporos de *C.nicotianae* (10^5 esporos/ml) e, em seguida são incubados durante 5 dias, a uma elevada humidade e a uma temperatura ambiente de 22-25°C. Em seguida, prossegue a incubação à humidade normal e a 20-22°C.

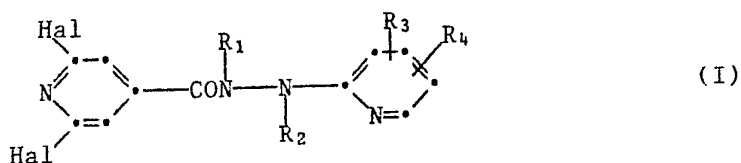


Em seguida, procede-se à avaliação dos sintomas com base no grau da infestação fungica, decorridos 12 a 14 dias sobre a contaminação das plantas.

Os compostos que figuram nas tabelas 1 e 2 exerceram uma boa acção sobre Cercospora. Assim, por ex., o composto 1.1 reduziu a infestação fungica para 0-20% enquanto a taxa de infestação atingiu 100% nas plantas-teste munhas infestadas.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1ª. - Processo para a preparação de compostos de fórmula (I):

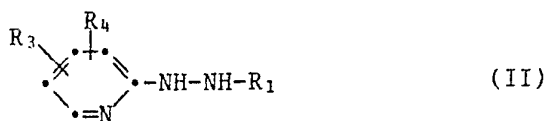


em que

Hal representa halogénio; R_1 representa hidrogénio, metilo ou o radical $-COR_5$; R_2 representa hidrogénio, C_1-C_4 -alquilo ou um dos radicais $-COR_5$ ou $-CO-Z-R_6$; R_3 representa hidrogénio, halogénio, trifluorometilo, triclorometilo, $-COOH$, $-COOCH_3$, $-OH$ ou nitro; R_4 representa hidrogénio, halogénio metoxi ou metilo; R_5 representa C_1-C_6 -alquilo, C_1-C_6 -alquilo, mono- ou poli-substituído por halogénio, C_1-C_6 -alquilo cuja cadeia está interrompida por oxigénio ou enxofre, C_1-C_6 -alquilo, mono- ou poli-substituído por halogénio e interrompido na sua cadeia por átomos de oxigénio ou enxofre C_2-C_4 -alcenilo, C_2-C_4 -alcenilo mono- ou poli-substituído por halogénio, fenilo, ou fenilo substituído por halogénio, metilo, trifluorometilo ou triclorometilo, benzilo, ou benzilo substituído por halogénio, metilo, trifluorometilo ou triclorometilo, um radical heterocíclico pentagonal ou hexagonal contendo, como hetero-átomos, azoto, oxigénio ou enxofre

fre, cicloalquilo contendo 3 a 6 átomos de carbono no anel ou um radical cicloalquilo mono- a poli-substituído por halogénio ou metilo; R_6 representa C_1 - C_5 -alquilo, fenilo ou, caso Z represente o grupo -CO-, significa o O - C_1 - C_2 -alquil; e Z representa oxigénio, enxofre ou o grupo -CO com excepção de 1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina caracterizado por

a) se fazer reagir derivados 2-hidrazino-piridina de fórmula II



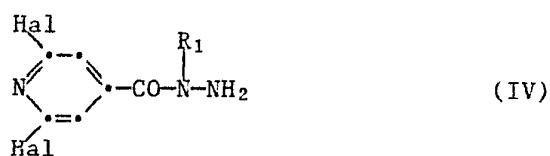
com derivados 2,6-di-halo-isonicotinoilo de fórmula III



~~_____~~

num solvente inerte, ou

b) se fazer reagir derivados hidrazida de ácidos 2,6-di-halo-isonicotinicos de fórmula IV

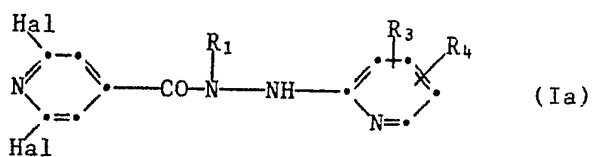


com derivados 2-halo-piridina substituida de fórmula V.



num solvente inerte, eventualmente na presença de um catali-
sador, e seguidamente,

c) se fazer reagir os compostos obtidos de fórmula Ia

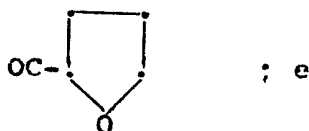


compostos de fórmula VI



num solvente inerte, e eventualmente em presença de uma base sendo que A representa halogénio, O-C₁-C₄-alquil ou S-C₁-C₄-alquil e Y representa halogénio ou O-C₁-C₄-alquil e Hal e R₁ a R₄ têm os significados referidos na fórmula I.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar compostos de fórmula I, em que Hal representa cloro ou bromo; R₁ representa hidrogénio; R₂ representa hidrogénio, metilo, etilo ou um dos grupos COCH₃, COC₂H₅ ou

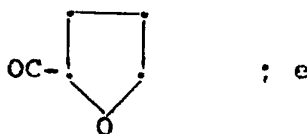


R₃ e R₄ independentemente um do outro, representam hidrogénio, halogénio ou trifluorometilo.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar compostos de fórmula I, em que Hal representa cloro; R₁ representa hidrogénio R₂ representa hidrogénio, metilo ou etilo; e R₃ e R₄ independentemente um do outro representam hidrogénio, halogénio ou trifluorometilo.



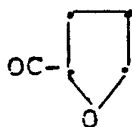
4º. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar compostos de fórmula I, em que hal representa cloro; R_1 representa hidrogénio; R_2 representa um dos grupos $-COCH_3$ $-COC_2H_5$ ou



e R_3 e R_4 , independentemente um do outro, representam hidrogénio, halogénio ou trifluorometilo.

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar compostos de fórmula I, em que Hal representa cloro; R_1 representa hidrogénio R_2 representa hidrogénio, metilo ou etilo, R_3 representa hidrogénio ou 3-cloro; e R_4 representa hidrogénio ou 5-trifluorometilo.

6º. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar compostos de fórmula I, em que Hal representa cloro, R_1 representa hidrogénio; R_2 significa um dos grupos $COCH_3$, COC_2H_5 ou



R_3 representa hidrogénio ou 3-cloro; e R_4 representa hidrogénio ou 5-trifluorometilo.

7a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um composto de fórmula I, escolhido do grupo formado por:

1-Acetil-1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

1-propionil-1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

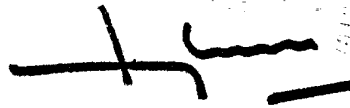
1-tetra-hidrofuroil-1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

1-(3'-cloro-5'-trifluorometilpiridin-2'-il)-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

1-Metil-1-(3'-cloro-5'-trifluorometilpiridin-2'-il)-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina;

1-Etil-1-(3'-cloro-5'-trifluorometilpiridin-2'-il)-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina.

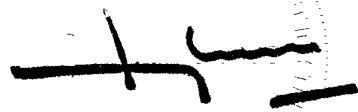
8a. - Processo para a preparação de uma composição agroquímica, caracterizado por se combinar intimamente pelo menos um dos compostos definidos pela fórmula I inclusive 1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina, com excipientes e produtos auxiliares sólidos ou líquidos, apropriados.



9a. - Método para proteger plantas contra uma infestação por microorganismos fitopatogénicos, caracterizado por se aplicar como substância activa um composto de fórmula I, inclusivé 1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina, de acordo com a reivindicação 1, sobre a planta ou sobre área cultivada com a respectiva planta, sendo a taxa de aplicação de ingrediente activo de 50 g a 5 kg por hectare, de preferência de 100 g a 2 kg por hectare.

10a. - Método para proteger plantas contra a infestação por microorganismos fitopatogénicos, caracterizado por se aplicar como substância activa um composto de fórmula I, de acordo com uma qualquer das reivindicações 2 a 7, sobre a planta ou a área cultivada com a respectiva planta, sendo a taxa de aplicação de ingrediente activo de 50 g a 5 kg por hectare de preferência de 100 g a 2 kg por hectare.

11a. - Método para imunizar plantas contra a infestação por microorganismos fitopatogénicos, caracterizado por se aplicar como substância activa um composto de fórmula I, inclusivé 1-(piridin-2'-il)-2-(2,6-dicloroisonicotinoil)-hidrazina, de acordo com a reivindicação 1, sobre a planta ou a área cultivada com a respectiva planta, sendo a taxa de aplicação de ingrediente activo de 50 g a 5 kg por hectare, de preferência de 100 g a 2kg por hectare.



12a. - Método para imunizar plantas contra a infestação por microorganismos fitopatogénicos, caracterizado por se aplicar como substância activa, um composto de fórmula I, de acordo com uma qualquer das reivindicações 2 a 7, sobre a planta ou a área cultivada com a respectiva planta, sendo a taxa de aplicação de ingrediente activo de 50 g a 5 kg por hectare, de preferência de 100 g a 2 kg por hectare.

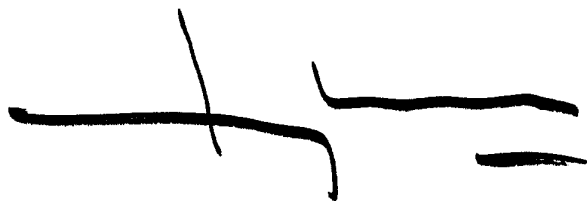
13a. - Método de acordo com uma qualquer das reivindicações 9 a 11, caracterizado por os referidos microorganismos fitopatogénicos serem fungos.

14a. - Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por os fungos pertencerem às classes ascomicetes, basidiomicetes ou Fungi imperfecti.

15a. - Método de acordo com uma qualquer das reivindicações 9 e 11, caracterizado por os microorganismos fitopatogénicos serem bactérias.

16º. - Método de acordo com uma qualquer das reivindicações 9 e 11, caracterizado por os referidos microorganismos fitopatogénicos serem virus.

Lisboa, 27 de Abril de 1988



J. PENEIRA DA CRUZ
Agente Oficial de Propriedade Industrial
RUA VICTOR GORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA