



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0808366-5 B1



(22) Data do Depósito: 10/03/2008

(45) Data de Concessão: 20/07/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CONTROLE DE INSETOS, COMBINAÇÃO, MÉTODOS PARA PROTEGER PLANTAS ÚTEIS DE INSETOS, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CONTROLE DE INSETOS E USO DE UMA COMBINAÇÃO

(51) Int.Cl.: A01N 43/90; A01N 25/04; A01N 25/12; A01N 25/14; A01N 25/28; (...).

(30) Prioridade Unionista: 08/03/2007 JP 2007-058540.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): RYO HORIKOSHI; KAZUHIKO OYAMA; MITSUYUKI YABUZAKI.

(86) Pedido PCT: PCT JP2008054316 de 10/03/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/108491 de 12/09/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 04/09/2009

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE CONTROLE DE INSETOS, COMBINAÇÃO, MÉTODOS PARA PROTEGER PLANTAS ÚTEIS DE INSETOS, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CONTROLE DE INSETOS E USO DE UMA COMBINAÇÃO. É descrita uma composição de controle de praga contendo, como, ingredientes ativos, pelo menos um de derivados de piripiropeno representados pela fórmula (I) a seguir ou sais agrícola ou horticulturalmente aceitáveis dos mesmos, e pelo menos um outro agente de controle de praga. Um efeito pesticida mais excelente é obtido usando os dois ingredientes em combinação.

**“COMPOSIÇÃO DE CONTROLE DE INSETOS, COMBINAÇÃO, MÉTODOS
PARA PROTEGER PLANTAS ÚTEIS DE INSETOS, USO DE UMA
COMPOSIÇÃO DE CONTROLE DE INSETOS E USO DE UMA
COMBINAÇÃO”**

REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO DE PATENTE RELACIONADO

[001] O pedido de patente é baseado e reivindica o benefício de prioridade do pedido de patente japonês anterior No. 58540/2007, depositado em 8 de março de 2007; cujos conteúdos estão aqui incorporados pela referência.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção diz respeito a uma composição de controle de praga que compreende um derivado de piripiropeno ou um sal agrícola ou horticulturalmente aceitável dos mesmos e outros agentes de controle de praga e que é agrícola ou horticulturalmente usado.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

[003] Applied and Environmental Microbiology (1995), 61(12), 4429-35 e WO 2004/060065 descrevem atividade pesticida de piripiropeno A e WO 2006/129714 descreve derivados de piripiropeno e a atividade inseticida dos derivados de piripiropeno A. The Pesticide Manual Conciul and SHIBUYA INDEX, 10ª edição, 2005, publicado por SHIBUYA INDEX RESEARCH GROUP descreve muitos agentes de controle de praga que foram desenvolvidos e usados. Até agora, entretanto, não existe nenhum documento que descreva o efeito de uma mistura do derivado de piripiropeno com outro agente de controle de praga(s).

[004] Por outro lado, controle em uma dose baixa é desejado dos pontos de vista de consideração ambiental e influência nos organismos que não são alvos.

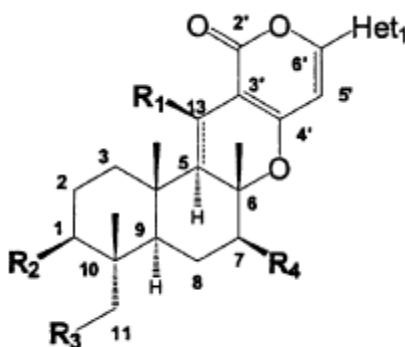
SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[005] Os presentes inventores atualmente observaram uma composição que compreender um derivado de piripiropeno ou sais agrícola ou horticulturalmente aceitáveis dos mesmos e outros agentes de controle de praga que possuem um excelente efeito de controle, e uso da composição. A presente invenção foi feita com base em tal descoberta.

[006] Desta maneira, um objetivo da presente invenção é fornecer uma composição que compreende um derivado de piripiropeno ou sais agrícola ou horticulturalmente aceitáveis dos mesmos e outro agente de controle de praga que possuem um excelente efeito de controle, e uso da composição.

[007] De acordo com um aspecto da presente invenção, é fornecido uma composição de controle de praga que compreende pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sais agrícola ou horticulturalmente aceitáveis dos mesmos e pelo menos um outro agente de controle de praga como ingrediente ativo:

[FÓRMULA QUÍMICA 1]



(I)

em que

Het₁ representa 3-piridila opcionalmente substituído

R₁ representa hidroxila,

alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído,

alquenilcarbonilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,

alquinilcarbonilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,
 alquilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído,
 alquenilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,
 alquinilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,
 benzilóxi opcionalmente substituído, ou
 oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na posição 12 ou
 a ligação entre a posição 5 e posição 13 representa uma dupla
 ligação na ausência de R₁ e um átomo de hidrogênio na posição 5,
 R₂ representa hidroxila,
 alquinilcarbonilóxi C₁₋₁₈ opcionalmente substituído,
 alquenilcarbonilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,
 alquinilcarbonilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,
 benzoilóxi opcionalmente substituído, ou
 alquilsulfonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído,
 R₃ representa um átomo de hidrogênio,
 hidroxila,
 alquilcarbonilóxi C₁₋₁₈ opcionalmente substituído,
 alquenilcarbonilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,
 alquinilcarbonilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,
 benzoilóxi opcionalmente substituído,
 alquilsulfonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído,
 benzenossulfonilóxi opcionalmente substituído, ou
 tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros
 opcionalmente substituído, ou
 R₂ e R₃ juntos representam –O-CR₂'R₃'-O- em que
 R₂' e R₃', que podem ser os mesmos ou diferentes, representam
 um átomo de hidrogênio, alquila C₁₋₆, alquilóxi C₁₋₆, alquenila
 C₂₋₆, fenila opcionalmente substituído, ou benzila opcionalmente substituído, ou

R₂' e R₃' juntos representam oxo ou alquilenos C₂₋₆, e

R₄ representa um átomo de hidrogênio,

hidroxila,

alquilcarbonilóxi C₁₋₁₈ opcionalmente substituído,

alquenilcarbonilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,

alquinilcarbonilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,

benzoilóxi opcionalmente substituído,

alquilsulfonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído,

benzenossulfonilóxi opcionalmente substituído,

benzilóxi opcionalmente substituído,

alquilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído,

alquenilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,

alquinilóxi C₂₋₆ opcionalmente substituído,

alquilóxi C₁₋₆ alquilóxi C₁₋₆,

alquiltio C₁₋₆ alquilóxi C₁₋₆,

alquilóxi C₁₋₆ alquilóxi C₁₋₆ alquilóxi C₁₋₆,

alquiloxicarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído,

alquilaminocarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído,

óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído,

carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído,

tieno[3,2-b]piridilcarbonilóxi opcionalmente substituído,

1H-indolilcarbonilóxi opcionalmente substituído,

tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído, ou

oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na posição 7.

[008] De acordo com um segundo aspecto da presente invenção

é fornecido um método para proteger plantas úteis de pragas, compreendendo tratar uma praga em questão, uma planta útil em questão, ou uma semente, um solo, ou um veículo de cultivo da planta útil em questão com a composição de controle de praga.

[009] É fornecido o uso da composição de controle de praga anterior para a proteção de plantas úteis de pragas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0010] O termo “halogênio” da forma aqui usada significa flúor, cloro, bromo ou iodo, preferivelmente flúor, cloro ou bromo.

[0011] Os termos “alquila”, “alquenila” e “alquinila”, da forma aqui usada, como um grupo ou como parte de um grupo respectivamente significa alquila, alquenila e alquinila que o grupo é de uma cadeia reta, cadeia ramificada ou tipo cíclico ou um tipo de uma combinação destas, a menos que de outra forma especificado. Adicionalmente, por exemplo, “C₁₋₆” em “alquila C₁₋₆” como um grupo ou parte de um grupo significa que o número de átomos de carbono no grupo alquila é 1 a 6. Adicionalmente, no caso de alquila cíclico, o número de átomos de carbono é pelo menos três.

[0012] O termo “anel heterocíclico”, da forma aqui usada, significa um anel heterocíclico contendo um ou mais, preferivelmente um a quatro heteroátomos, que podem ser os mesmos ou diferentes, selecionados do grupo que consiste em átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Adicionalmente, a expressão alquila “opcionalmente substituído”, da forma aqui usada, significa que um ou mais átomos de hidrogênio no grupo alquila podem ser substituídos por um ou mais substituintes que podem ser os mesmos ou diferentes. Ficará evidente para um versado na técnica que o número máximo de substituintes pode ser determinado dependendo do número de átomos de hidrogênio substituíveis no grupo alquila. Isto é verdade para grupos funcionais a não ser o grupo alquila.

3-piridila representado por Het₁ é opcionalmente substituído, e substituintes incluem átomos de halogênio, alquila C₁₋₄, alquilóxi C₁₋₄, nitro, ciano, formila, trifluormetila, trifluormetilóxi, trifluormetiltio, trifluormetilsulfinila, trifluormetilsulfonila, acetila ou acetilóxi. Preferidos são átomos de halogênio e trifluormetila. Um átomo de cloro e trifluormetila são mais preferidos.

“Alquilcarbonilóxi C₁₋₆” representado por R₁ é opcionalmente substituído, e substituintes incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi ou trifluormetiltio.

“Alquilcarbonilóxi C₁₋₁₈” representado por R₂, R₃ e R₄ é preferivelmente alquilcarbonilóxi C₁₋₈, mais preferivelmente etilcarbonilóxi ou alquilcarbonilóxi cíclico C₃₋₆. O grupo alquilcarbonilóxi C₁₋₁₈ é opcionalmente substituído, e substituintes incluem átomos de halogênio, ciano, cicloalquila C₃₋₆, fenila, trifluormetilóxi, trifluormetiltio, piridila ou piridiltio. Mais preferidos são átomos de halogênio, cicloalquila C₃₋₆ e piridila.

[0013] “Alquenilcarbonilóxi C₂₋₆” representado por R₁, R₂, R₃ e R₄ é opcionalmente substituído e substituintes incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi ou trifluormetiltio.

[0014] “Alquilcarbonilóxi C₂₋₆” representado por R₁, R₂, R₃ e R₄ é opcionalmente substituído e substituintes incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi ou trifluormetiltio.

[0015] “Alquilóxi C₁₋₆” representado por R₁ e R₄ é opcionalmente substituído e substituintes incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi, trifluormetiltio, alquilcarbonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio ou alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio.

[0016] “Alquenilóxi C₂₋₆” representado por R₁ e R₄ é opcionalmente substituído e substituintes incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi, trifluormetiltio, alquilcarbonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por

um átomo de halogênio ou alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio.

[0017] “Alquinilóxi C₂₋₆” representado por R₁ e R₄ é opcionalmente substituído e substituintes incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi, trifluormetiltio, alquilcarbonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio ou alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio.

[0018] Fenila em “benzilóxi” representado por R₁ e R₄ é opcionalmente substituído e substituintes incluem átomos de halogênio, alquilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonilamino C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilaminocarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilaminocarbonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquiltio C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfinila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, ciano, formila, azida, guanidila, grupo –C(=NH)-NH₂; ou grupo –CH=N-O-CH₃.

[0019] Fenila em “benzoilóxi” representado por R₂, R₃ e R₄ é opcionalmente substituído e substituintes incluem átomos de halogênio, alquilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonilamino C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilaminocarbonilóxi

C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilaminocarbonila
 C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfonilóxi C₁₋₆
 opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquiltio C₁₋₆
 opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfinila C₁₋₆
 opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfonila C₁₋₆
 opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, ciano, formila, azida, guanidila, grupo $-C(=NH)-NH_2$; ou grupo $-CH=N-O-CH_3$. Preferidos são átomos de halogênio, alquila C₁₋₆ halogenado, ciano e nitro.

[0020] Fenila em “benzenossulfonilóxi” representado por R₃ e R₄ é opcionalmente substituído e substituintes incluem átomos de halogênio, alquilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilcarbonilamino C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilaminocarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilaminocarbonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquiltio C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfinila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, alquilsulfonila C₁₋₆ opcionalmente substituído por um átomo de halogênio, ciano, formila, azida, guanidila, grupo $-C(=NH)-NH_2$; ou grupo $-CH=N-O-CH_3$.

[0021] “Alquilsulfonilóxi C₁₋₆” representado por R₃, R₃ e R₄ é opcionalmente substituído e substituinte incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi ou trifluormetiltio.

[0022] “Alquilcarbonilóxi C₁₋₆” representado por R₄ é opcionalmente substituído e substituinte incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi ou trifluormetiltio.

[0023] “Alquilaminocarbonilóxi C₁₋₆” representado por R₄ é opcionalmente substituído e substituinte incluem átomos de halogênio, ciano, fenila, trifluormetilóxi ou trifluormetiltio.

[0024] “Fenila” representado por R₂’ e R₃’ e fenila em “benzila” representado por R₂’ e R₃’ são opcionalmente substituídos e substituintes incluem átomos de halogênio, alquila C₁₋₄, alquilóxi C₁₋₄, nitro, ciano, formila, trifluormetilóxi, acetila e acetilóxi.

[0025] Exemplos de “anel heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado” em tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado representado por R₃ e óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado, carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado e tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado representados por R₄ incluem tienila, furila, pirrolila, imidazolila, pirazolila, isotiazolila, isoxazolila, tiazolila, oxazolila, piridila, pirimidinila, pirazinila, piridazinila, tetraidropiranila, piperidinila, piperazinila, morfolinila, tetraidropiranila, pirazinila, tienila ou manosila. Preferidos são piridila, furanila, tiazolila, imidazolila, tetraidropiranila e manosila. Exemplos mais específicos destes incluem (2- ou 3-)tienila, (2- ou 3-)furila, (1-, 2- ou 3-)pirrolila, (1-, 2-, 4- ou 5-)imidazolila, (1-, 3-, 4- ou 5-)pirazolila, (3-, 4- ou 5-)isotiazolila, (3-, 4- ou 5-)isoxazolila, (2-, 4- ou 5-)tiazolila, (2-, 4- ou 5-)oxazolila, (2-, 3- ou 4-)piridila ou (2-, 4-, 5- ou 6-)pirimidila, (2- ou 3-)pirazinila, (3- ou 4-)piridazinila, (2-, 3- ou 4-)tetraidropiranila, (1-, 2-, 3- ou 4-)piperidinila, (1-, 2- ou 3-)piperazinila e (2-, 3- ou 4-)morfolinila, preferivelmente 3-piridila, 2-furanila, 5-tiazolila, 1-imidazolila, 5-imidazolila ou 2-tetraidropiranila, mais preferivelmente 2-tetraidropiranila, 2-pirazinila ou 3-piridila, particularmente preferivelmente 3-piridila.

[0026] O anel heterocíclico no carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado e tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou

seis membros saturado ou insaturado e tieno[3,2-b]piridilcarbonilóxi e 1H-indolilcarbonilóxi representados por R_4 são opcionalmente substituídos e substituintes incluem átomos de halogênio, alquila C_{1-4} , alquilóxi C_{1-4} , alquiltio C_{1-4} , nitro, ciano, formila, trifluormetilóxi, trifluormetila, trifluormetiltio, trifluormetilsulfinila, trifluormetilsulfonila, acetila, acetilóxi, benzoíla ou alquiloxicarbonila C_{1-4} . São preferidos átomos de halogênio, alquila C_{1-4} , alquilóxi C_{1-4} e trifluormetila.

[0027] O anel heterocíclico no óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado é opcionalmente substituído e substituinte incluem hidroxila, benzilóxi, um átomo de halogênio, alquila C_{1-4} , alquilóxi C_{1-4} , nitro, ciano, formila, trifluormetilóxi, trifluormetila, trifluormetiltio, trifluormetilsulfinila, trifluormetilsulfonila, acetila ou acetilóxi. Preferidos são hidroxila e benzilóxi.

COMPOSTOS DA FÓRMULA (I)

[0028] Em uma modalidade preferida da presente invenção, em compostos da fórmula (I), preferivelmente Het_1 representa 3-piridila.

Adicionalmente, em uma modalidade preferida da presente invenção, em compostos da fórmula (I), R_1 representa hidroxila, alquilcarbonilóxi C_{1-6} , alquilóxi C_{1-3} ou benzilóxi ou oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na posição 13 ou a ligação entre a posição 5 e a posição 13 representa uma dupla ligação na ausência de R_1 e um átomo de halogênio na posição 5. Mais preferivelmente, R_1 representa hidroxila ou alquilcarbonilóxi C_{1-6} ou a ligação entre a posição 5 e a posição 13 representa uma dupla ligação na ausência de R_1 e um átomo de halogênio na posição 5. Ainda mais preferivelmente, R_1 representa hidroxila.

[0029] Em uma modalidade preferida da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), R_2 representa hidroxila, alquilcarbonilóxi C_{1-18} opcionalmente substituído, benzoilóxi opcionalmente substituído ou

alquilsulfonilóxi C₁₋₃, mais preferivelmente alquilcarbonilóxi C₁₋₁₈ opcionalmente substituído, ainda mais preferivelmente alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, ainda mais preferivelmente alquilcarbonilóxi C₃₋₆ cíclico opcionalmente substituído, particularmente preferivelmente ciclopropilcarbonilóxi.

[0030] Em uma modalidade preferida da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), R₃ representa um átomo de halogênio, hidroxila, alquilcarbonilóxi C₁₋₁₈ opcionalmente substituído, benzoilóxi opcionalmente substituído ou alquilsulfonilóxi C₁₋₆, benzenossulfonilóxi opcionalmente substituído ou tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado, mais preferivelmente alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído ou alquilsulfonilóxi, ainda mais preferivelmente alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, ainda mais preferivelmente alquilcarbonilóxi C₃₋₆ cíclico opcionalmente substituído, particularmente preferivelmente ciclopropilcarbonilóxi.

[0031] Em uma modalidade preferida da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), R₂ e R₃ juntos representam –O-CR₂'R₃'-O- em que R₂' e R₃', que podem ser os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halogênio, alquila C₁₋₆, alquilóxi C₁₋₃, alquenila C₂₋₃, benzila ou fenila opcionalmente substituído ou R₂' e R₃' juntos representam oxo e alquilenos C₂₋₆. Mais preferivelmente, R₂ e R₃ juntos representam –O-CR₂'R₃'-O- em que R₂' e R₃', que podem ser os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halogênio, alquila C₁₋₆ ou fenila opcionalmente substituído ou R₂' e R₃' juntos representam oxo ou alquilenos C₂₋₆.

[0032] Em uma modalidade preferida da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), R₄ representa um átomo de halogênio, hidroxila, alquilcarbonilóxi C₁₋₁₈ opcionalmente substituído, alquenilcarbonilóxi C₂₋₆, alquinilcarbonilóxi C₂₋₆, alquilsulfonilóxi C₁₋₆, benzenossulfonilóxi, benzilóxi,

alquilóxi C₁₋₃, alquilóxi C₁₋₃ alquilóxi C₁₃, alquiltio C₁₋₃ alquilóxi C₁₋₃, alquilóxi C₁₋₃, alquilóxi C₁₋₃ alquilóxi C₁₋₃, alquilcarbonilóxi C₁₋₃ opcionalmente substituído, alquilaminocarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, benzilóxi opcionalmente substituído, óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado, carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído, tieno[3,2-b]piridilcarbonilóxi opcionalmente substituído, 1H-indolilcarbonilóxi opcionalmente substituído ou tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado ou oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na posição 7. Mais preferivelmente, R₄ representa um átomo de halogênio, hidroxila, alquilcarbonilóxi opcionalmente substituído, óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado, benzilóxi opcionalmente substituído, alquilóxi C₁₋₃ alquilóxi C₁₋₃, alquilaminocarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído, tieno[3,2-b]piridilcarbonilóxi opcionalmente substituído, 1H-indolilcarbonilóxi opcionalmente substituído ou tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado ou oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na posição 7. Ainda mais preferivelmente, R₄ representa um átomo de halogênio, hidroxila, alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado, benzilóxi opcionalmente substituído, carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído ou tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado. Ainda mais preferivelmente, R₄ representa um átomo de halogênio, hidroxila, alquilcarbonilóxi C₃₋₆ cíclico opcionalmente substituído ou benzilóxi opcionalmente substituído ou oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na posição 7.

[0033] Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), Het₁ representa 3-piridila, R₁ representa hidroxila

ou alquilcarbonilóxi C₁₋₆, ou a ligação entre a posição 5 e a posição 13 representa uma dupla ligação na ausência de R₁ e um átomo de halogênio na posição 5, R₂ representa alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, R₃ representa alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído ou alquilsulfonilóxi C₁₋₆, ou R₂ e R₃ juntos representam –O-CR₂'R₃'-O- em que R₂' e R₃', que podem ser os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halogênio, alquila C₁₋₆ ou fenila opcionalmente substituído, ou R₂' e R₃' juntos representam oxo ou alquilenos C₂₋₆ e R₄ representa um átomo de halogênio hidroxila, alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado, benzilóxi opcionalmente substituído, alquilóxi C₁₋₃ alquilóxi C₁₋₃, alquilaminocarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído, tieno[3,2-b]piridilcarbonilóxi opcionalmente substituído, 1H-indolilcarbonilóxi opcionalmente substituído, tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado ou oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na posição 7.

[0034] Ainda em uma outra modalidade preferida da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), Het₁ representa 3-piridila, R₁ representa hidroxila, R₂ representa alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, e R₃ representa alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído ou alquilsulfonilóxi C₁₋₆ e R₄ representa um átomo de halogênio, hidroxila, alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado, benzilóxi opcionalmente substituído, alquilóxi C₁₋₃ alquilóxi C₁₋₃, alquilaminocarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído, tieno[3,2-b]piridilcarbonilóxi opcionalmente substituído, 1H-indolilcarbonilóxi opcionalmente substituído, tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado ou oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na

posição 7.

[0035] Em uma modalidade preferida adicional da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), Het₁ representa 3-piridila, R₁ representa hidroxila, R₂ representa alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, R₃ representa alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído ou alquilsulfonilóxi C₁₋₆ e R₄ representa um átomo de halogênio, hidroxila, alquilcarbonilóxi C₁₋₆ opcionalmente substituído, benzilóxi opcionalmente substituído, óxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado, carbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado opcionalmente substituído ou tiocarbonilóxi heterocíclico de cinco ou seis membros saturado ou insaturado.

[0036] Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), Het₁ representa 3-piridila, R₁ representa hidroxila e R₂ e R₃ representam alquilcarbonilóxi C₃₋₆ cíclico opcionalmente substituído, R₄ representa um átomo de halogênio, hidroxila, alquilcarbonilóxi C₃₋₆ cíclico opcionalmente substituído, benzilóxi opcionalmente substituído, ou oxo na ausência de um átomo de hidrogênio na posição 7.

[0037] Ainda em uma outra modalidade preferida da presente invenção, nos compostos da fórmula (I), Het₁ representa 3-piridila, R₁ representa hidroxila e R₂ e R₃ representam ciclopropilcarbonilóxi e R₄ preferivelmente representa hidroxila.

[0038] Sais agrícola e horticulturalmente aceitáveis nos compostos da fórmula (I) incluem, por exemplo, sais de adição de ácido, tais como cloridratos, nitratos, sulfatos, fosfatos e acetatos.

[0039] Exemplos específicos de derivados de piripiropeno da fórmula (I) ou sais destes preferíveis com ingrediente ativo da composição de acordo com a presente invenção incluem compostos mostrados nas tabelas 1 a 14 a seguir. Os derivados de piripiropeno nas tabelas 1 a 14 podem ser produzidos da forma descrita na patente japonesa No. 299767 (pedido de

patente japonês em aberto No. 360895/1992) e WO 2006/129714. Nas seguintes tabelas, H(=) significa que a ligação entre a posição 5 e a posição 13 representa uma dupla ligação na ausência de R₁ e um átomo de halogênio a posição 5.

TABELA 1

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
1	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
2	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CF ₃	3-piridila
3	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ OCH ₃	3-piridila
4	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ OCOCH ₃	3-piridila
5	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CH ₂ CN	3-piridila
6	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	3-piridila
7	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
8	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₄ CH ₃	3-piridila
9	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₅ CH ₃	3-piridila
10	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₆ CH ₃	3-piridila
11	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₈ CH ₃	3-piridila
12	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH(CH ₃) ₂	3-piridila
13	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOC(CH ₃) ₃	3-piridila
14	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	3-piridila
15	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	3-piridila
16	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-trans-CH=CHCH ₂ CH ₃	3-piridila
17	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ C≡CCH ₃	3-piridila
18	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOC≡CCH ₂ CH ₃	3-piridila
19	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₂ C≡CH	3-piridila
20	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	3-piridila

TABELA 2

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
21	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ C ₆ H ₅	3-piridila
22	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅	3-piridila
23	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOC ₆ H ₅	3-piridila
24	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(4-Br-C ₆ H ₄)	3-piridila
25	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(4-N ₃ -C ₆ H ₄)	3-piridila
26	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(4-OCF ₃ -C ₆ H ₄)	3-piridila
27	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(4-SO ₂ CF ₃ -C ₆ H ₄)	3-piridila
28	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(3-piridila)	3-piridila
29	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(2-Cl-3-piridila)	3-piridila
30	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(2-franila)	3-piridila
31	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(2-tiazolila)	3-piridila
32	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(2-Cl-5-tiazolila)	3-piridila
33	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-(5-imidazolila)	3-piridila
34	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCS-(1-imidazolila)	3-piridila
35	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ C ₆ H ₅	3-piridila
36	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OSO ₂ CH ₃	3-piridila
37	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OSO ₂ C ₆ H ₅	3-piridila
38	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCONHCH ₂ CH ₃	3-piridila
39	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCONH(CH ₂) ₂ CH ₃	3-piridila
40	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCONHCH ₂ C ₆ H ₅	3-piridila

TABELA 3

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
41	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	3-piridila
42	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCH ₂ SC ₆ H ₅	3-piridila
43	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCH ₂ OCH ₃	3-piridila
44	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	3-piridila
45	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	O-(2- tetraidropirânica)	3-piridila
46	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	O-(tetra- O-benzil-manosila)	3-piridila
47	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	H	3-piridila
48	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO-c-C ₆ H ₅	3-piridila
49	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OH	3-piridila
50	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	=O	3-piridila
51	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
52	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
53	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	H	3-piridila
54	OH	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
55	OH	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OH	3-piridila
56	OH	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
57	OH	OCOCH ₃	OCOCH(CH ₂) ₂	OCOCH ₃	3-piridila
58	OH	OCOCH ₃	OCOC ₆ H ₅	OCOCH ₃	3-piridila
59	OH	OCOCH ₃	OCOC ₆ H ₅	OH	3-piridila
60	OH	OCOCH ₃	OCS-(1- imidazobila)	OCOCH ₃	3-piridila

TABELA 4

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
61	OH	OCOCH ₃	OSO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
62	OH	OCOCH ₃	OSO ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	3-piridila
63	OH	OCOCH ₃	OSO ₂ C ₆ H ₅	OCOCH ₃	3-piridila
64	OH	OCOCH ₃	OSO ₂ CH ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
65	OH	OCOCH ₃	OSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
66	OH	OCOCH ₃	OSO ₂ CH ₂ CH ₃	OH	3-piridila
67	OH	OCOCH ₃	OSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	3-piridila
68	OH	OCOCH ₃	OH	OH	3-piridila
69	OH	OCOCH ₃	OH	OCOCH ₃	3-piridila
70	OH	OCOCH ₃	H	H	3-piridila
71	OH	OCOCH ₃	H	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
72	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
73	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OH	3-piridila
74	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
75	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
76	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
77	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOC ₆ H ₅	3-piridila
78	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	H	3-piridila
79	OH	OCOCH ₂ CH ₃	H	H	3-piridila
80	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila

TABELA 5

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
81	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OH	3-piridila
82	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	3-piridila
83	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
84	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
85	OH	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
86	OH	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	OSO ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
87	OH	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	OSO ₂ CH ₃	OH	3-piridila
88	OH	OCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃	OCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃	OCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃	3-piridila
89	OH	OCOCH(CH ₃) ₂	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
90	OH	OCOCH(CH ₃) ₂	OCOCH(CH ₃) ₂	OCOCH(CH ₃) ₂	3-piridila
91	OH	OCOC(CH ₃) ₃	OCOC(CH ₃) ₃	OCOC(CH ₃) ₃	3-piridila
92	OH	OCOC ₆ H ₅	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
93	OH	OCOC ₆ H ₅	OSO ₂ CH ₃	OH	3-piridila
94	OH	OCOC ₆ H ₅	OSO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
95	OH	OCOC ₆ H ₅	OSO ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
96	OH	OCO-(4-Br-C ₆ H ₄)	OCO-(4-Br-C ₆ H ₄)	OCO-(4-Br-C ₆ H ₄)	3-piridila
97	OH	OCO-(4-N ₃ -C ₆ H ₄)	OSO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
98	OH	OSO ₂ CH ₃	OSO ₂ CH ₃	OH	3-piridila
99	OH	OSO ₂ CH ₃	OSO ₂ CH ₃	OSO ₂ CH ₃	3-piridila
100	OH	OSO ₂ CH ₃	OSO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila

TABELA 6

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
101	OH	OSO ₂ CH ₃	OH	OH	3-piridila
102	OH	OH	OH	OH	3-piridila
103	OH	OH	OH	OCOCH ₃	3-piridila
104	OH	OH	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	3-piridila
105	OH	OH	OH	OCH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	3-piridila
106	OH	OH	OCOCH ₃	OH	3-piridila
107	OH	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OH	3-piridila
108	OH	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OH	3-piridila
109	OH	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OH	3-piridila
110	OH	OH	OCOCH(CH ₃) ₂	OH	3-piridila
111	OH	OH	OSO ₂ CH ₃	OH	3-piridila
112	OH	OH	OSO ₂ CH ₂ CH ₃	OH	3-piridila
113	OH	OH	OSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	3-piridila
114	OH	OH	OSO ₂ CH(CH ₃) ₂	OH	3-piridila
115	OH	OH	OSO ₂ C ₆ H ₅	OH	3-piridila
116	OH	OH	OSO ₂ -(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)	OH	3-piridila
117	OH	OH	OCO-(4-Br-C ₆ H ₄)	OH	3-piridila
118	OH	OH	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₂ CH ₃	3-piridila
119	OH	OH	OSO ₂ CH ₃	OSO ₂ CH ₃	3-piridila
120	OH	OH	OSO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila

TABELA 7

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
121	OH	OH	OSO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridínia
122	OH	OH	OSO ₂ CH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
123	OH	OH	OSO ₂ C ₆ H ₅	OCOCH ₃	3-piridínia
124	OH	OH	OSO ₂ C ₆ H ₅	OSO ₂ C ₆ H ₅	3-piridínia
125	OH	-O-CH(CH ₃)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
126	OH	-O-CH(C ₂ H ₅)-O-		OH	3-piridínia
127	OH	-O-CH(C ₂ H ₅)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
128	OH	-O-CH(CH=CH ₂)-O-		OH	3-piridínia
129	OH	-O-CH(CH=CH ₂)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
130	OH	-O-CH(CH(CH ₃) ₂)-O-		OH	3-piridínia
131	OH	-O-CH(CH(CH ₃) ₂)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
132	OH	-O-CH(OCH ₃)-O-		OH	3-piridínia
142	OH	-O-CH(OCH ₃)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
133	OH	-O-CH(C(CH ₃) ₃)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
134	OH	-O-CH(CH ₂ C ₆ H ₅)-O-		OH	3-piridínia
135	OH	-O-C(CH ₃) ₂ -O-		OH	3-piridínia
136	OH	-O-C(CH ₃) ₂ -O-		OCOCH ₃	3-piridínia
137	OH	-O-C(CH ₃) ₂ -O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
138	OH	-O-C(CH ₃)(C ₆ H ₅)-O-		OH	3-piridínia
139	OH	-O-C(CH ₃)(C ₆ H ₅)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
140	OH	-O-CH(C ₆ H ₅)-O-		OH	3-piridínia

TABELA 8

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
141	OH	-O-CH(C ₆ H ₅)-O-		OCOCH ₃	3-piridínia
143	OH	-O-CH(C ₆ H ₅)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
144	OH	-O-CH(3-CH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		OH	3-piridínia
145	OH	-O-CH(3-CH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
146	OH	-O-CH(2-CH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		OH	3-piridínia
147	OH	-O-CH(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
148	OH	-O-CH(3-F-C ₆ H ₄)-O-		OH	3-piridínia
149	OH	-O-CH(2-F-C ₆ H ₄)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
150	OH	-O-CH(4-F-C ₆ H ₄)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
151	OH	-O-CH(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)-O-		OH	3-piridínia
152	OH	-O-CH(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
153	OH	-O-CH(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		OH	3-piridínia
154	OH	-O-CH(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
155	OH	-O-C(spiro-c-C ₆ H ₅)-O-		OH	3-piridínia
156	OH	-O-C(spiro-c-C ₆ H ₅)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
157	OH	-O-C(spiro-c-C ₆ H ₁₀)-O-		OH	3-piridínia
158	OH	-O-C(spiro-c-C ₆ H ₁₀)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridínia
159	OH	-O-CO-O-		OH	3-piridínia
160	OH	-O-CO-O-		OCO-1-imidazólia	3-piridínia

TABELA 9

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
161	OH	-O-CO-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
162	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
163	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OH	3-piridila
164	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
165	OCOCH ₃	OH	OH	OCOCH ₃	3-piridila
166	OCOCH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
167	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
168	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
169	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
170	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
171	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
172	OCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
173	H(=)	OSO ₂ CH ₃	OSO ₂ CH ₃	OH	3-piridila
174	H(=)	OCOC ₆ H ₅	OSO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
175	H(=)	OH	OH	OCOCH ₃	3-piridila
176	H(=)	OCOCH ₃	OCOCH ₃	=O	3-piridila
177	H(=)	-O-CH(C ₆ H ₅)-O-		OCOCH ₃	3-piridila
178	H(=)	-O-CH(CH(CH ₃) ₂)-O-		OH	3-piridila
179	H(=)	-O-CH(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)-O-		OH	3-piridila
180	H(=)	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila

TABELA 10

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
181	H(=)	OH	OH	OH	3-piridila
182	H(=)	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OH	3-piridila
183	H(=)	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCH ₂ SCH ₃	3-piridila
184	H(=)	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCH ₂ OCH ₃	3-piridila
185	H(=)	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
186	H(=)	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₃ Ph	3-piridila
187	H(=)	OCOCH ₃	OSO ₂ CH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
188	H(=)	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
189	H(=)	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OH	3-piridila
190	H(=)	OH	OSO ₂ CH ₃	OH	3-piridila
191	H(=)	OH	OH	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
192	H(=)	-O-C(CH ₃) ₂ -O-		OH	3-piridila
193	H(=)	-O-C(CH ₃) ₂ -O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
194	H(=)	-O-CH(C ₆ H ₅)-O-		OH	3-piridila
195	H(=)	-O-CH(C ₆ H ₅)-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3-piridila
196	H(=)	-O-CH(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		OH	3-piridila
197	H(=)	-O-CH(C ₂ H ₅)-O-		OH	3-piridila
198	H(=)	-O-CH(C(CH ₃) ₂)-O-		OH	3-piridila
199	H(=)	-O-CH(CH ₂ C ₆ H ₅)-O-		OH	3-piridila
200	=O	OH	OH	OH	3-piridila

TABELA 11

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
201	=O	OCOCH ₃	OCOCH ₃	=O	3-piridila
202	=O	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OH	3-piridila
203	=O	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3-piridila
204	=O	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	3-piridila
205	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-piridila)	3-piridila
206	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH(CH ₃) ₂	3-piridila
207	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOC(CH ₃) ₃	3-piridila
208	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(4-CF ₃ -C ₆ H ₄)	3-piridila
209	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(1-imidazola)	3-piridila
210	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCONH(CH ₃) ₂ CH ₃	3-piridila
211	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	O-(2-tetrahidropiridila)	3-piridila
212	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(6-Cl-3-piridila)	3-piridila
213	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-c-C ₃ H ₅	3-piridila
214	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-c-C ₄ H ₇	3-piridila
215	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH=CH	3-piridila
216	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(4-piridila)	3-piridila
217	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(2-piridila)	3-piridila
218	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	3-piridila
219	OH	OCO-c-C ₄ H ₇	OCO-c-C ₄ H ₇	OCO-c-C ₄ H ₇	3-piridila
220	OH	OCOC ₆ H ₅	OCOC ₆ H ₅	OCOC ₆ H ₅	3-piridila

TABELA 12

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
221	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(6-CF ₃ -3-piridila)	3-piridila
222	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(4-CF ₃ -3-piridila)	3-piridila
223	OH	OCOCH ₂ CF ₃	OCOCH ₂ CF ₃	OCOCH ₂ CF ₃	3-piridila
224	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CF ₃	3-piridila
225	=O	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	6-Cl-3-
226	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	6-Cl-3-
227	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-F-4-piridila)	3-piridila
228	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-Cl-4-piridila)	3-piridila
229	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-CH ₃ -2-	3-piridila
230	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-COC ₆ H ₅ -2-piridila)	3-piridila
231	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-OCH ₂ CH ₂ CH ₃ -2-piridila)	3-piridila
232	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(6-F-3-piridila)	3-piridila
233	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	3-piridila
234	OH	OCO-c-C ₆ H ₁₁	OCO-c-C ₆ H ₁₁	OCO-c-C ₆ H ₁₁	3-piridila
235	OH	OCOCH ₂ CN	OCOCH ₂ CN	OCOCH ₂ CN	3-piridila
236	OCOCH ₂ -c-C ₃ H ₅	OCOCH ₂ -c-C ₃ H ₅	OCOCH ₂ -c-C ₃ H ₅	OCOCH ₂ -c-C ₃ H ₅	3-piridila
237	OH	OCOCH ₂ -c-C ₃ H ₅	OCOCH ₂ -c-C ₃ H ₅	OCOCH ₂ -c-C ₃ H ₅	3-piridila
238	OH	OCO-(1-CH ₃ -2,2-F ₂ -c-C ₃ H ₂)	OCO-(1-CH ₃ -2,2-F ₂ -c-C ₃ H ₂)	OCO-(1-CH ₃ -2,2-F ₂ -c-C ₃ H ₂)	3-piridila
239	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(4-CH ₃ -3-	3-piridila
240	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(4-Cl-3-	3-piridila

TABELA 13

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
241	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(4-COOCH ₃ -3- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
242	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-[5-(CF ₃) <i>tiemo</i> [3,2-b]- <i>piridin-6-ila</i>]	3- <i>piridila</i>
243	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(2-CN-C ₆ H ₄)	3- <i>piridila</i>
244	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(2-CF ₃ -C ₆ H ₄)	3- <i>piridila</i>
245	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(2-F-C ₆ H ₄)	3- <i>piridila</i>
246	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(2-NO ₂ -C ₆ H ₄)	3- <i>piridila</i>
247	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(2-Cl-3- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
248	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO(2-Cl-6-CH ₃ -3- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
249	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCH ₂ OCH ₃	3- <i>piridila</i>
250	OH	OCO-(2,2-F ₂ -c-C ₃ H ₃)	OCO-(2,2-F ₂ -c-C ₃ H ₃)	OCO-(2,2-F ₂ -c-C ₃ H ₃)	3- <i>piridila</i>
251	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-SC(CH ₃) ₃ -2- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
252	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3,5-2F-2- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
253	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-2- <i>piridila</i>	3- <i>piridila</i>
254	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-4- <i>tiazolila</i>	3- <i>piridila</i>
255	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-Cl-2- <i>tirolila</i>)	3- <i>piridila</i>
256	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(6-CH ₃ -3- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
257	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(6-Cl-2- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
258	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(6-F-2- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
259	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(1-CH ₃ -1H- <i>indolila</i>)	3- <i>piridila</i>
260	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-Cl-2- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>

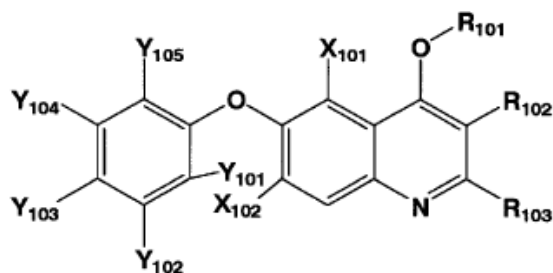
TABELA 14

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
261	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	OH	3- <i>piridila</i>
262	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(2-F-3- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
263	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(4-CN-C ₆ H ₄)	3- <i>piridila</i>
264	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-CN-C ₆ H ₄)	3- <i>piridila</i>
265	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCO-(3-CF ₃ -C ₆ H ₄)	3- <i>piridila</i>
266	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ (2- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
267	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ (3- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
268	OH	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ CH ₃	OCOCH ₂ S(4- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
269	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-(2-CN-C ₆ H ₄)	3- <i>piridila</i>
270	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO(4-CF ₃ -3- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
271	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO(3-Cl-2- <i>piridila</i>)	3- <i>piridila</i>
272	OH	-O-CH(C ₆ H ₅)-O-		=O	3- <i>piridila</i>
273	OH	-O-CH(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		=O	3- <i>piridila</i>
274	OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	-O-CO-O-		OCO(CH ₂) ₃ CH ₃	3- <i>piridila</i>
275	OCOCH ₃	-O-CH(C ₆ H ₅)-O-		OCOCH ₃	3- <i>piridila</i>
276	=O	-O-CH(4-OCH ₃ -C ₆ H ₄)-O-		OH	3- <i>piridila</i>
277	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	=O	3- <i>piridila</i>
278	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	H	3- <i>piridila</i>
279	OH	OCOCH ₃	OCOCH ₃	OCOCH ₃	3- <i>piridila</i>

[0040] Outros agentes de controle de praga que podem ser misturados nos derivados de piripropeno na presente invenção incluem, por exemplo, fungicidas, miticidas, herbicidas ou agentes que regulam o crescimento da planta. Exemplos específicos de tais agentes estão descritos, por exemplo, no The Pesticide Manual, 13^a edição, publicado por The British Crop Protection

Conciul; e SHIBUYA INDEX, 10^a edição, 2005, publicado por SHIBUYA INDEX RESEARCH GROUP.

[0041] Outros agentes de controle de praga preferidos que podem ser misturados nos derivados de piripiropeno incluem, por exemplo, acefato, diclorvos, EPN, fenitrothion, fenamifos, protiofos, profenofos, piraclofos, clorpirifos-metila, clorfenvinfos, demeton, etlon, malation, coumafos, isoxation, fention, diazinon, tiodicarb, aldicarb, oxamil, prpoxur, carbaril, fenobucarb, etiofencarb, fenotiocarb, pirimicarb, carbofuran, carbosulfan, furatiocarb, hiquincarb, alanilcarb, metomil, benfuracarb, cartap, tiociclam, benzazulap, dicofol, tetradifon, acrinatrin, bifentrin, cicloprotrin, ciflutrin, dimeflutrin, empenetrin, fenflutrin, fenpropatrin, imiprotrin, metoflutrin, permetrin, fenotrin, resmetrin, teflutrin, tetrametrin, tralometrin, transflutrin, cipermetrin, deltametrin, cialotrin, fenvalerato, fluvalinato, etofenprox, flufenprox, halfenprox, silafluofen, cipromazina, diflubenzuron, teflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, prnfluron, triflumuron, clorfluazunon, diafenthiuron, metopreno, fenoxicarb, piriproxifen, halofenozida, tebufenozida, metoxifenozida, cromafenozida, diciclanil, buprofezin, hexitiazox, amitraz, clordimeform, piridaben, fenpiroximato, flufenerim, pirimidifen, tebufenpirad, tolfenpirad, fluacripirim, acequinocil, ciflumetofen, flubenxiamida, etiprole, fipronil, etoxazol, imidacloprid, nitenpiram, clotianidin, acetamiprod, dinotefuran, tiacloprid, tiametoxam, pimetozina, bifenazato, espirodiclofen, espiromesifen, flonicamid, clorfenapir, piriproxifeno, indoxacarb, piridalil, espinosad, avermectina, milbemicina, azadiractina, nicotina, rotenona, formulações BT, agentes virais patológicos de inseto, emamectinbenzoato, espinetoram, pirifluquinazon, clorantraniliprol, cienopirafen, espirotetramat, lepimectina, metaflumizona, pirafluprol, piriprol, dimeflutrina, fenazaflor, hidrametilnon, triazamato, e compostos da fórmula (II) descritos em WO 2006/013896:



(II)

em que R_{101} representa COR_{104} ou $COOR_{105}$ em que R_{104} e R_{105} representam alquila C_{1-4} , preferivelmente COR_{104} ,

R_{102} representa alquila C_{1-4} ,

R_{103} representa alquila C_{1-4} ,

X_{101} e X_{102} , cada um independentemente, representa um átomo de hidrogênio ou alquila C_{1-4} opcionalmente substituído pelo átomo de halogênio, preferivelmente X_{101} representa um átomo de hidrogênio, enquanto X_{102} representa alquila C_{1-4} ,

desde que X_{101} e X_{102} não representem simultaneamente um átomo de hidrogênio, e

Y_{101} , Y_{102} , Y_{103} , Y_{104} e Y_{105} , cada um independentemente, representam um átomo de hidrogênio, alquilóxi C_{1-8} , em que o grupo alquilóxi C_{1-8} é substituído por um ou mais átomos de halogênio, que podem ser os mesmos ou diferentes, e/ou alquilóxi C_{1-4} substituído por um ou mais átomos de halogênio, que podem ser os mesmos ou diferentes, ou um átomo de halogênio, preferivelmente Y_{101} representa um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio, Y_{102} e Y_{103} representam alquilóxi C_{1-4} substituído por um átomo de halogênio, e Y_{104} e Y_{105} representam um átomo de hidrogênio,

desde que pelo menos um de Y_{101} , Y_{102} , Y_{103} , Y_{104} e Y_{105} representem alquilóxi C_{1-8} , em que o grupo alquilóxi é substituído por um ou mais átomos de halogênio, que podem ser os mesmos ou diferentes, e/ou alquilóxi C_{1-4} substituído por um ou mais átomos de halogênio que podem ser os mesmos ou diferentes,

ou dois grupos adjacentes de Y_{101} , Y_{102} , Y_{103} , Y_{104} e Y_{105} juntos podem representar $-O-(CH_2)_n-O-$, em que n é 1 ou 2, substituído por um ou mais átomos de halogênio.

[0042] Exemplos de outros agentes de controle de praga preferidos adicionais que podem ser misturados nos derivados de piripiropeno incluem flonicamid, acetamiprod, fipronil, imidacloprid, clorfenapir, clotianidin, tiametoxam, dinotefuran e compostos dos compostos Nos A120, A190, A257 e A648 incluídos nos compostos da fórmula (II) em que R_{101} representa metoxicarbonila, R_{102} representa metila, R_{103} representa etila, X_{101} , Y_{104} e Y_{105} representam um átomo de hidrogênio, X_{102} representa metila e Y_{101} , Y_{102} e Y_{103} representam um grupo mostrado na tabela 15 a seguir:

TABELA 15

Composto no.	Y_{101}	Y_{102}	Y_{103}
A120	H	H	OCF_3
A190	H	H	OCF_2CHF_2
A257	Cl	H	OCF_3
A648	H		$-OCF_2CF_2O-$

[0043] Particularmente preferidos são flonicamid, acetamipirid, fipronil, imidacloprid e compostos dos compostos Nos. A120 e A190.

[0044] Fungicidas que podem ser misturados nos derivados de piripiropeno incluem, por exemplo, compostos de estrobilrina, tais como azoxitrobina, kresoxym-metila, trifloxiestrobina, orisaestrobina, picoxiestrobina e fluoxaestrobina; compostos de anilinopirimidina, tais como mepanipirim, pirimetanil e ciprodinil; compostos de azóis, tais como triadimefon, bitertanol, triflumizol, etaconazol, propiconazol, penconazol, flusilazol, miclobutanil, ciproconazol, tebuconazol, hexaconazol, procloraz e simeconazol; compostos de quinoxalina, tais como quinometionato, compostos de ditiocarbamato, tais como maneb, zineb, mancozeb, policarbamato e propineb; compostos de fenilcarbamato, tal como dietofencarb; compostos de organocloro, tal como

clorotalonil e quintozeno; compostos de benzimidazol, tais como benomila, tiofanato-metila e carbendazol; compostos de fenilamida, tais como metalaxila, oxadixila, ofurase, benalaxila, furalaxila e ciprofuram; compostos de ácido sulfênico, tal como diclofluanid; compostos de cobre, tais como hidróxido de cobre e oxina-cobre; compostos de isoxazol, tal como hidroxiiisoxazol; compostos de organofósforo, tais como fosetil-alumínio e triclofos-metila; compostos de N-halogenotioalquila, tais como captan, captafol e folpet; compostos de dicarboxiimida, tais como procimidona, ciprodiona e vinclozolin; compostos de benzanilida, tais como flutolanil e mepronil; compostos de morfolina, tais como fenpropimorf e dimetomorf; compostos de organoestanho, tal como hidróxido de fentina, e acetato de fentina; e compostos de cianopirrol, tais como fludioxonil e fenpiclonil. Outros fungicidas incluem ftalida, probenazol, acibenzolar-S-metila, tiadinil, isotianil, carpropramid, diclocimet, fenoxanil, tricloclazol, piroquilon, ferimzona, fluazinam, cimoxanil, triforina, pirifenox, fenarimol, fenpropidin, pencicuron, ciazofamid, ciflufenamid, boscalid, pentiopirad, proquinazid, quinoxifen, femoxadona, fenamidona, iprovalicard, bentiavalicard-isopropila, flupicolida, piribencarb, casugamicina e validamicina.

[0045] Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, a composição de controle de praga compreende, como ingrediente ativo, um derivado de piripiropeno da fórmula (I), em que Het₁ representa 3-piridila, R₁ representa hidroxila, R₂ e R₃ representam ciclopropilcarbonilóxi, R₄ representa hidroxila ou um sal agrícola e horticulturalmente aceitável dos mesmos e

[0046] Um inseticida como outro agente de controle de praga, o inseticida sendo um composto selecionado do grupo que consiste em flonicamid, acetamiprid, fipronil, imidacloprid, clorfenapir, clotianidina, tiametoxam e dinotefuran e compostos da fórmula (II) em que R₁₀₁ representa metoxicarbonila, R₁₀₂ representa metila, R₁₀₃ representa etila, X₁₀₁, Y₁₀₄ e Y₁₀₅ representam um átomo de hidrogênio, X₁₀₂ representa metila e Y₁₀₁, T₁₀₂ e Y₁₀₃ representam um

grupo mostrado na tabela 16 a seguir:

TABELA 16

Composto no.	Y ₁₀₁	Y ₁₀₂	Y ₁₀₃
A120	H	H	OCF ₃
A190	H	H	OCF ₂ CHF ₂
A257	Cl	H	OCF ₃
A648	H	-OCF ₂ CF ₂ O-	

[0047] De acordo com um outro aspecto da presente invenção é fornecida uma composição de controle de praga que, além dos ingredientes anteriores, compreende um veículo agrícola e horticulturalmente aceitável adequado. A composição de controle de praga pode ser formulada em qualquer forma de dosagem adequada, por exemplo, concentrados emulsificáveis, formulações líquidas, suspensões, pós umectáveis, grânulos dispersáveis em água, escoáveis, pós, pós DL, grânulos, finos de microgrânulos, comprimidos, óleos, aerossóis, agentes de fumo ou microcápsulas. Estas formas de dosagem podem ser produzidas da forma descrita, por exemplo, em “Noyaku Seizai Gaido (Guide for Pesticide Formulation)” editado por “Seyoho Kenkyukai (Special Committee on Agricultural Formulation and Application)”, Japan Plant Protection Association, 1997.

[0048] Veículos que podem ser usados aqui incluem veículos sólidos, veículos líquidos, veículos gasosos, tensoativos, dispersantes e outros adjuvantes para formulações.

[0049] Veículos sólidos incluem, por exemplo, talco, bentonita, argila, caolim, terra de diatomácea, vermiculita, carbono branco e carbonato de cálcio.

[0050] Veículos líquidos incluem, por exemplo, álcoois, tais como metanol, n-hexanol e etileno glicol; cetonas, tais como acetona, metil etil cetona e ciclo-hexanona; hidrocarbonetos alifáticos, tais como n-hexano, querosina e querosene; hidrocarbonetos aromáticos, tais como tolueno, xileno e

metilnaftaleno; éteres, tais como éter dietílico, dioxano e tetraidrofurano; ésteres, tal como acetato de etila, nitrilas, tais como acetonitrila e isobutironitrila; amidas ácidas, tais como dimetilformamida e dietilacetamida; óleos vegetais, tais como óleo de soja e óleo de semente de algodão; dimetilsulfóxido; e água.

[0051] Veículos gasosos incluem, por exemplo, LPG, ar, nitrogênio, dióxido de carbono e éter dimetílico.

[0052] Tensoativos ou dispersantes usados, por exemplo, para emulsificar, dispersas ou espalhar incluem, por exemplo, ésteres alquilsulfúricos, sais de ácido alquil(aril)sulfônico, alquil(aril) éteres de polioxialquilenos, ésteres de álcool poliidríco e sais de ácido lignina sulfônico.

[0053] Adjuvantes usados para melhorar as propriedades das formulações incluem, por exemplo, carboximetilcelulose, goma arábica, polietileno glicol e estearato de cálcio.

[0054] Os veículos, tensoativos, dispersantes e adjuvantes anteriores podem ser usados tanto sozinhos quanto em combinação de acordo com a necessidade.

[0055] O teor total dos ingredientes ativos na composição, de acordo com a presente invenção, é 0,1 a 99,9% em peso, preferivelmente 0,2 a 80% em peso. A razão de mistura entre o derivado de piripiropeno da fórmula (I) e o outro agente de controle de praga(s) pode variar em uma faixa ampla. No geral, a composição de acordo com a presente invenção contém 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno.

[0056] Composições de controle de praga, que podem adicionalmente compreender veículos agrícola e horticulturalmente aceitáveis, em uma modalidade preferida incluem:

(1) uma composição em uma forma de pó umectável que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, 0,6

a 30% em peso de um agente umectante e um dispersante, e 20 a 95% em peso de um diluente,

(2) uma composição em uma forma de grânulo dispersável em água que compreende 0,1 a 90% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, 0,6 a 30% em peso de um agente umectante e um aglutinante, e 20 a 95% em peso de um diluente,

(3) uma composição em uma forma escoável que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, 5 a 40% em peso de um dispersante, um agente espessante, um agente anticongelamento, um antiséptico e um agente antiespumante e 20 a 94% em peso de água,

(4) uma composição em um concentrado emulsificável que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, 1 a 30% em peso de um emulsificante e um estabilizante de emulsão, e 20 a 97% em peso de um solvente orgânico,

(5) uma composição em uma forma de pó que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, e 70 a 99,8% em peso de um diluente,

(6) uma composição em uma forma de pó DL (pó de baixo turbilhão) que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, e 70 a 99,8% em peso de um diluente,

(7) uma composição em uma forma de fino de microgrânulos que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, 0,2

a 10% em peso de um solvente ou um aglutinante, e 70 a 99,6% em peso de um diluente,

(8) uma composição em uma forma de grânulo que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, 0,5 a 30% em peso de um auxiliar de granulação (um tensoativo) e um aglutinante, e 20 a 98% em peso de um diluente, e

(9) uma composição em uma forma de microcápsula que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno da fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de praga, 1 a 50% em peso de um agente de revestimento, um emulsificante, um dispersante, e um antiséptico, e 20 a 98% em peso de água. Entre eles, a composição (1), (2), (3), (4), (7) ou (8) é preferida e a composição (2), (3), (4) ou (8) é mais preferida.

[0057] Na composição de controle de praga de acordo com a presente invenção, um método pode ser adotado em que uma primeira composição contendo, como ingrediente ativo, somente um primeiro ingrediente ativo da composição de controle de praga de acordo com a presente invenção, isto é, pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo, e uma segunda composição contendo, como ingrediente ativo, somente um segundo ingrediente ativo da composição de controle de praga de acordo com a presente invenção, isto é, pelo menos um outro agente de controle de praga, são preparados e, no uso, estas duas composições são misturadas juntas no local.

[0058] Assim, de acordo com ainda um outro aspecto da presente invenção, é fornecida uma combinação que compreende pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo e pelo menos um outro agente de controle de praga.

[0059] Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, ma combinação, pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo é fornecido como uma primeira composição contendo pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo como ingrediente ativo, e pelo menos um outro agente de controle de praga é fornecido como uma segunda composição contendo pelo menos um outro agente de controle de praga como ingrediente ativo. Neste caso, como com a composição de controle de praga anterior, as primeira e segunda composições podem ser em qualquer forma de dosagem desejada usando um veículo ou adjuvante adequado. A combinação também pode ser fornecida em uma forma tipo um conjunto de medicamento.

[0060] De acordo com um aspecto adicional da presente invenção é fornecido um método que protege plantas úteis de pragas, que compreende aplicar pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo e pelo menos um outro agente de controle de praga simultânea ou separadamente um do outro a uma área a ser tratada.

[0061] Neste método, aplicar “simultaneamente” engloba o caso onde pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo e pelo menos um outro agente de controle de praga são misturados juntos antes da aplicação na área a ser tratada e a mistura é aplicada à área em questão. Por outro lado, aplicar “separadamente” engloba um caso onde, sem mistura prévia, pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo e pelo menos um outro agente de controle de praga junto, pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo é aplicado antes da aplicação de pelo menos um outro agente de controle de praga, e um caso onde, sem mistura prévia, pelo menos

um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo e pelo menos um outro agente de controle de praga junto, pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo é aplicado depois da aplicação de pelo menos um outro agente de controle de praga.

[0062] De acordo com um outro aspecto da presente invenção é fornecido um método para proteger plantas úteis de pragas, compreendendo aplicar

[0063] (1) uma primeira composição que compreende pelo menos um derivado de piripiropeno da fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo como ingrediente ativo e

[0064] (2) uma segunda composição que compreende pelo menos um outro agente de controle de praga como ingrediente ativo

[0065] à área a ser tratada.

[0066] De acordo com ainda um outro aspecto da presente invenção é fornecido um método para proteger plantas úteis de pragas, que compreende tratar uma praga em questão, uma planta útil em questão, ou uma semente, um solo ou um veículo de cultivo da planta útil em questão com a composição de controle de praga ou a combinação de acordo com a presente invenção como tal ou depois da diluição.

[0067] De acordo com um aspecto adicional da presente invenção é fornecido o uso da composição de controle de praga ou a combinação de acordo com a presente invenção para a proteção de plantas úteis de pragas.

[0068] Métodos para tratar a praga em questão, a planta útil em questão, ou a semente, solo, ou veículo de cultivo da planta útil em questão com a composição de controle de praga de acordo com a presente invenção incluem, por exemplo, tratamento de propagação, tratamento do solo, tratamento da superfície e fumigação. Tratamentos de propagação incluem, por exemplo,

propagação, aspersão, polvilhamento, atomização, grânulo, aplicação e aplicação na superfície de água. Tratamentos de solo incluem, por exemplo, encharcamento do solo e mistura do solo. Tratamentos de superfície incluem, por exemplo, revestimento, encapamento ou cobertura. Tratamentos de fumigação incluem, por exemplo, revestimento do solo com um filme de polietileno depois da injeção no solo. Desta maneira, o uso da composição de controle de praga de acordo com a presente invenção inclui a aplicação da composição de controle de praga de acordo com a presente invenção por fumigação em um espaço selado.

[0069] Espécies de praga de inseto contra a quais a composição de acordo com a presente invenção apresentam efeito de controle incluem: pragas de inseto lepidóptero, por exemplo, *Spodoptera litura*, *Mamestra brassicae*, *Pseudaletia separata*, lagarta verde, *Plutella xylostella*, *Spodoptera exigua*, *Chilo suppressalis*, *Cnaphalocrocis medinalis*, *Tortricidae*, *Carposinidae*, *Lyonetiidae*, *Lymantriidae*, pragas de insetos que pertencem ao gênero *Agrotis* spp., pragas de insetos que pertencem ao gênero *Helicoverpa* spp. e pragas de insetos que pertencem ao gênero *Heliothis* spp.; pragas de insetos hemípteros, por exemplo, *Aphididae* ou *Phylloxeridae*, tais como *Myzus persicae*, *Aphis gossypii*, *Aphis fabae*, *Aphis maidis* (afídeo de folha de milho), *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Aphis craccivora*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum avenae*, *Methopolophium dirhodum*, *Rhopalosiphum padi*, *Schizaphis graminum*, *Brevicoryne brassicae*, *Lipaphis erysimi*, *Aphis cicricola*, *Posy apple aphid*, *Erisoma lanigerum*, *Toxoptera aurantii*, e *Toxoptera citricidus*, *Deltoccephalidae*, tais como *Nephotettix cincticeps*, *Delphacidae*, tais como *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens* e *Sogatella furcifera*, *Pentatomidae*, tais como *Eysarcoris ventralis*, *Nezara viridula* e *Trigonotylus ruficornis*, *Aleyrodidae*, tais como *Bernisia tabaci* Genn., *Bemisia tabaci* e *Trialeurodes vaporariorum* e *Diapsididae*, *Margarodidae*, *Prtheziidae*, *Acleridae*, *Dactylopiidae*,

Kerridae, *Pseudococcidae*, *Coccidae*, *Eriococcidae*, *Asterolecaniidae*, *Beesonidae*, *Lecanodiaspididae* ou *Cerococcidae*, tais como *Pseudococcus comstocki* e *Planococcus citri* Risso; pragas de insetos Coleóptera, por exemplo, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Callosobruchus chinensis*, *Tenebrio molitor*, *Diabrotica virgifera virgifera*, *Diabrotica undecimpunctata howardi*, *Anômalia cuprea*, *Anômalia rufocuprea*, *Phyllotreta striolata*, *Aulacophora femoralis*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Oulema oryzae*, *Bostrychidae* e *Cerambycidae*; Ácaros, por exemplo, *Tetranychus urticae*, *Tetranychus kanzawai* e *Panonychus citri*; pragas de insetos himenópteros, por exemplo, *Tenthredinidae*; pragas de insetos Ortópteros, por exemplo, *Acrididae*; pragas de insetos Dípteros, por exemplo, *Muscidae* e *Agromyzidae*; pragas de insetos Tisanópteros, por exemplo, *Thrips palmi* e *Frankliniella occidentalis*; nemátodos parasíticos de plantas, por exemplo, *Meloidogyne hapla*, *Pratylenchus*, *Aphelenchoides besseyi* e *Bursaphelenchus xylophilus*; e zooparasitas, por exemplo, *Aphaniptera*, *Anoplura*, ácaros, tais como *Boophilus* spp., *Maemaphysalis longicornis*, *Rhipicephalus sanguineus* e *Sarcoptes* spp. Preferidas são pragas de insetos hemípteros e pragas de insetos lepidópteros.

[0070] Pragmas de insetos hemípteros preferidas são selecionadas de *Aphididae*, *Adelgidae* e *Phylloxeridae*, particularmente preferivelmente *Aphididae*; *Diaspididae*, *Margarodidae*, *Ortheziidae*, *Acleridae*, *Dactylopiidae*, *Kerridae*, *Pseudococcidae*, *Coccidae*, *Eriococcidae*, *Asterolecaniidae*, *Beesonidae*, *Lecanodiaspididae* e *Cerococcidae*; ou *Aleyrodidae*. Mais prederidos são *Myzus persicae*, *Aphis gossypii*, *Aphis fabae*, *Aphis maldis* (afídeo da folha de milho), *Acyrtosiphon psidium*, *Aulacorthum solani*, *Aphis craccivora*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum avenae*, *Metopolophium dirhodum*, *Rhopalosiphum padi*, *Schizaphis graminum*, *Brevicoryne brassicae*, *Lilaphis erysimi*, *Aphis citricola*, *Rosy apple aphid*, *Erisoma lanigerum*, *Toxoptera aurantii*, *Toxoptera citricidus*, *Pseudococcus comstocki* ou *Trialeurodes vaporariorum* (mosca branca de estufa).

EXEMPLOS

[0071] A presente invenção é adicionalmente ilustrada pelos seguintes exemplos que não se destinam a limitar a invenção. Nos exemplos, os compostos 261 e 237 foram sintetizados da forma descrita em WO 2006/129714, e os compostos A120, A190, A257 e A 648 foram sintetizados da forma descrita em WO 2006/013896.

EXEMPLOS SINTÉTICOS

EXEMPLOS SINTÉTICOS 1 (EXEMPLO SINTÉTICO DO COMPOSTO 277)

[0072] O composto 261 (20 mg) foi dissolvido em diclorometano (1 mL). Periodinano Dress-Martin (21 mg) foi adicionado à solução a 0°C e, neste estado, a mistura foi agitada por 2 horas por 40 minutos. Uma solução de tiosulfato de sódio aquosa saturada e a mistura extraída com clorofórmio. A camada de clorofórmio foi lavada com salmoura saturada e foi seca sobre sulfato de magnésio anidro. O solvente foi então removido por evaporação em pressão reduzida e o produto bruto assim obtido foi purificado por cromatografia de camada delgada preparativa (sílica gel Merk 60 F(0,5 mm) acetona:hexano = 1:1) para dar o composto 277 (5,4 mg).

EXEMPLO SINTÉTICO 2 (EXEMPLO SINTÉTICO DO COMPOSTO 278)

[0073] O composto 261 (50 mg) foi dissolvido em tolueno (3 mL). 1,1'-tiocarbonildiimidazol (90 mg) foi adicionado à solução a temperatura ambiente e a mistura foi aquecida em refluxo por 2,5 horas. A solução da reação foi resfriada para temperatura ambiente. Água foi adicionada à solução de reação e a mistura foi extraída com acetato de etila. A camada de acetato de etila foi lavada com salmoura saturada e foi seca sobre sulfato de magnésio anidro e o solvente foi então removido por evaporação em pressão reduzida. O produto bruto assim obtido foi purificado por cromatografia de camada delgada preparativa (sílica gel Merk 60 F(0,5 mm) acetona:hexano = 1:1). O produto (41 mg) assim obtido foi dissolvido em tolueno (2 mL), hidreto de tri-n-btilestanho (20 mg) foi adicionado à solução a

temperatura ambiente e a mistura foi aquecida em refluxo por 2,5 horas. A solução de reação foi resfriada a temperatura ambiente, água foi adicionada à solução de reação resfriada e a mistura foi extraída com acetato de etila. A camada de acetato de etila foi lavada com salmoura saturada e foi seca sobre sulfato de magnésio anidro e o solvente foi então removido por evaporação em pressão reduzida. O produto bruto assim obtido foi purificado por cromatografia de camada delgada preparativa (sílica gel Merk 60 F(0,5 mm) acetona:hexano = 1:1) para dar o composto 278 (3,5 mg).

[0074] Para os compostos 227 e 278 produzidos nos exemplos sintéticos 1 e 2, os dados de RMN ^1H e dados espectrométricos de massa são mostrados na tabela 17.

TABELA 17

Comp.	solvente	Dados de RMN		Dados de espec. de massa	
		^1H -RMN δ (ppm)		Mét. de medição	Dados
277	CDCl_3	0.83-1.00 (8H, m), 0.96 (3H, s), 1.44 (1H, m), 1.53-1.61 (2H, m), 1.63 (3H, s), 1.76 (1H, d, $J = 3.7$ Hz), 1.81 (3H, s), 1.87 (2H, m), 1.94-1.97 (1H, m), 2.21 (1H, m), 2.53 (1H, dd, $J = 2.6, 14.9$ Hz), 2.78 (1H, t, $J = 14.9$ Hz), 2.91 (1H, d, $J = 1.5$ Hz), 3.66 (1H, d, $J = 12.0$ Hz), 3.84 (1H, d, $J = 12.0$ Hz), 4.82 (1H, dd, $J = 4.8, 11.7$ Hz), 5.06 (1H, m), 6.71 (1H, s), 7.41 (1H, dd, $J = 4.8, 8.0$ Hz), 8.09 (1H, dt, $J = 1.7, 8.0$ Hz), 8.70 (1H, dd, $J = 1.7, 4.8$ Hz), 9.02 (1H, d, $J = 1.7$ Hz)		ESI	592 (M+H) ⁺
278	CDCl_3	0.84-1.00 (8H, m), 0.90 (3H, s), 1.12-1.16 (1H, m), 1.25 (1H, s), 1.35-1.46 (1H, m), 1.41 (3H, s), 1.56-1.70 (5H, m), 1.66 (3H, s), 1.78-1.89 (2H, m), 2.12-2.17 (2H, m), 2.82 (1H, d, $J = 1.4$ Hz), 3.69 (1H, d, $J = 11.9$ Hz), 3.91 (1H, d, $J = 11.9$ Hz), 4.83 (1H, dd, $J = 5.1, 11.5$ Hz), 4.99 (1H, m), 6.46 (1H, s), 7.42 (1H, m), 8.11 (1H, dt, $J = 1.7, 8.0$ Hz), 8.69 (1H, m), 9.01 (1H, m)		ESI	578 (M+H) ⁺

EXEMPLOS DE PREPARAÇÃO

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 1 (PÓ UMECTÁVEL)

Derivado de piripiropeno (composto 261)	10% em peso
Imidacloprid	20% em peso
Argila	50% em peso
Carbono branco	2% em peso
Terra de diatomácea	13% em peso
Lignino sulfonato de cálcio	4% em peso
Lauril sulfato de sódio	1% em peso

[0075] Os ingredientes anteriores foram intimamente misturados

juntos e a mistura foi moída para preparar pó umectável.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 2 (GRÂNULO DISPERSÁVEL EM ÁGUA)

Derivado de piripiropeno (composto 237)	10% em peso
Imidacloprid	20% em peso
Argila	60% em peso
Dextrina	5% em peso
Copolímero de ácido alquilmaleico	4% em peso
Lauril sulfato de sódio	1% em peso

[0076] Os ingredientes anteriores foram homogeneamente moídos e intimamente misturados juntos. Água foi adicionada à mistura, seguido por completo amassamento. Daí em diante, o produto amassado foi granulado e seco para preparar um grânulo dispersável em água.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 3 (PRODUTOS ESCOÁVEIS)

Derivado de piripiropeno (composto 261)	5% em peso
Flonicamid	20% em peso
Sulfato de éster poliestiril fenílico POE	5% em peso
Propileno glicol	6% em peso
Bentonita	1% em peso
Solução de goma xantana aquosa 1%	3% em peso
PRONAL EX-300 (Toho Chemical Industry Co., Ltd.)	0,05% em peso
ADDAC 827 (K.I. Chemical Industry Co., Ltd.)	0,02% em peso
Água	para 100% em peso

[0077] Todos os ingredientes, exceto para a solução de goma xantana aquosa 1%, e uma quantidade adequada de água foram pré-misturados juntos e a mistura foi então moída por um moinho de moagem úmida. Daí em diante, a solução aquosa 1% de goma xantana e a água restante foram adicionadas ao produto moído para preparar 100% em peso de produto escoável.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 4 (CONCENTRADO EMULSIFICÁVEL)

Derivado de piripiropeno (composto 237)	2% em peso
Acetamiprid	13% em peso
N,N-dimetilformamida	20% em peso
Solvesso 150 (exxon mobil corporation)	55% em peso
Alquil aril éter de polioxietileno	10% em peso

[0078] Os ingredientes anteriores foram intimamente misturados juntos e dissolvidos preparar um concentrado emulsificável.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 5 (PÓ)

Derivado de piripiropeno (composto 277)	0,5% em peso
Acetamiprid	1,5% em peso
Argila	60% em peso
Talco	37% em peso
Estearato de cálcio	1% em peso

[0079] Os ingredientes anteriores foram intimamente misturados juntos para preparar um pó.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 6 (PÓ DL)

Derivado de piripiropeno (composto 277)	1% em peso
Fipronil	1% em peso
Argila DL	94,5% em peso
Carbano branco	2% em peso
Estearato de cálcio	1% em peso
Parafina líquida leve	0,5% em peso

[0080] Os ingredientes anteriores foram intimamente misturados juntos para preparar um pó.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 7 (FINO DE MICROGRÂNULOS)

Derivado de piripiropeno (composto 261)	1% em peso
Flonicamid	1% em peso

Veículo	94% em peso
Carbono branco	2% em peso
Hisol SAS-196	2% em peso

[0081] Os ingredientes anteriores foram intimamente misturados juntos para preparar um fino de microgrânulos.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 8 (GRÂNULOS)

Derivado de piripiropeno (composto 278)	2% em peso
Flonicamid	3% em peso
Bentonita	40% em peso
Talco	10% em peso
Argila	43% em peso
Lignino sulfonato de cálcio	2% em peso

[0082] Os ingredientes anteriores foram homogeneamente moídos e intimamente misturados juntos. Água foi adicionada na mistura seguido por completo amassamento. Daí em diante, o produto amassado foi granulado e seco para preparar grânulos.

EXEMPLO DE PREPARAÇÃO 9 (MICROCÁPSULAS)

Derivado de piripiropeno (composto 237)	2% em peso
Imidacloprid	3% em peso
Resina de uretano	25% em peso
Dispersante emulsificante	5% em peso
Antisséptico	0,2% em peso
Água	64,8% em peso

[0083] Os ingredientes anteriores foram polimerizados por polimerização interfacial para formar um filme de resina de uretano na superfície das partículas de derivado de piripiropeno e partículas de imidacloprid e assim

preparar microcápsulas.

EXEMPLOS DE TESTE

EXEMPLO DE TESTE 1: EFEITO PESTICIDA CONTRA *APHIS GOSSYPHII* (PARTE 1)

[0084] Um disco de folha tendo um diâmetro de 2,0 cm foi cortado de um pepino que cresceu em um pote e foi colocado em uma Schale de 5,0 cm. Soluções de mistura de tese, preparadas diluindo a composição da presente invenção com uma solução de acetona aquosa 50% (0,05% de Tween adicionado) a concentrações pré-determinadas especificadas na tabela 18, soluções de ingrediente ativo sozinho de teste em que somente o composto 261 foi dissolvido sem misturar outros inseticidas, ou soluções de ingrediente ativo sozinho de teste em que outros inseticidas foram dissolvidos sem misturar nenhum derivado de piripiropeno foram espalhadas sobre o disco de folha de pepino. O disco de folha foi então seco em ar. Dez larvas no primeiro estágio de crescimento de *Aphis gossypii* foram liberadas na Schale. Daí em diante, a Schale foi tampada e deixada em repouso em uma câmara com dispositivo que mede a umidade (período de luz 16 horas – período de escuro 8 horas) (25 °C). Três dias depois do início do repouso em Schale, as larvas foram observadas para sobrevivência ou morte, e a taxa de mortalidade das larvas foi calculada pela seguinte equação. Os resultados são mostrados na tabela 18.

[0085] Taxa de mortalidade (%) = {número de larvas mortas/(número de larvas vivas + número de larvas mortas)} x 100

[0086] Adicionalmente, valores teóricos, que não apresentam um efeito sinérgico, foram calculados pela seguinte fórmula de Colby e os resultados são mostrados na tabela 19.

Fórmula de Colby: valor teórico (%) = 100 – (A x B)/100

em que

A: 100 – (taxa de mortalidade quando o tratamento foi realizado somente com o composto 261); e

B: 100 – (taxa de mortalidade quando o tratamento foi realizado somente com cada um de flonicamid, acetamiprid, fipronil, imidacloprid)

MÉTODO PARA DETERMINAR O EFEITO SINERGÍSTICO

[0087] Quando o efeito pesticida (tabela 18) da composição da presente invenção em uma forma de mistura contra *Aphis gossypii* excedeu o valor teórico calculado pela fórmula de Colby mostrada na tabela 19, a determinou-se que a mistura tem um efeito sinérgico.

[0088] Todas as misturas testadas tiveram a taxa de mortalidade em torno dos valores teóricos, demonstrando que eles têm um efeito sinérgico.

TABELA 18: TAXA DE MORTALIDADE DE *APHIS GOSSYPYII* PELO INGREDIENTE ATIVO

<u>SOZINHO OU MISTURA (%)</u>			
Outros inseticidas	Composto 261	0 ppm	0,01 ppm
-		0	30
Flonicamid	0,078 ppm	10	60
Acetamiprid	0,078 ppm	58	100
Fipronil	0,078 ppm	0	63
Imidacloprid	0,078 ppm	20	95

TABELA 19: VALOR TEÓRICO CALCULADO PELA FÓRMULA DE COLBY (%)

Outros inseticidas	Composto 261	0 ppm	0,01 ppm
-		0	30
Flonicamid	0,078 ppm	10	37
Acetamiprid	0,078 ppm	58	71
Fipronil	0,078 ppm	0	30
Imidacloprid	0,078 ppm	20	44

EXEMPLO DE TESTE 2: EFEITO PESTICIDA CONTRA *APHIS GOSSYPYII* (PARTE 2)

[0089] O mesmo teste que o exemplo de teste 1 foi realizado, exceto que os outros inseticidas foram trocados para os especificados na tabela 20. O efeito pesticida e valores teóricos foram calculados e os resultados são mostrados nas tabelas 20 e 21.

[0090] Todas as misturas testadas tiveram a taxa de mortalidade em torno dos valores teóricos, demonstrando que eles têm um efeito sinérgico.

TABELA 20: EFEITO PESTICIDA CONTRA *APHIS GOSSYPPII*, TAXA DE MORTALIDADE (%)

Composto 261		0 ppm	0,01 ppm
Outros inseticidas			
-		0	53
Clotianidina	0,078 ppm	79	100
Tiametoxan	0,078 ppm	65	90
Dinotefuran	0,078 ppm	40	75

TABELA 21: VALOR TEÓRICO CALCULADO PELA FÓRMULA DE COLBY (%)

Composto 261		0 ppm	0,01 ppm
Outros inseticidas			
-		0	53
Clotianidina	0,078 ppm	79	90
Tiametoxan	0,078 ppm	65	84
Dinotefuran	0,078 ppm	40	72

EXEMPLO DE TESTE 3: EFEITO PESTICIDA CONTRA *PLUTELLA XYLOSTELLA*

[0091] Um disco de folha tendo um diâmetro de 2,0 cm foi cortado de um repolho que cresceu em um pote e foi colocado em um copo plástico. Soluções de mistura de teste, preparadas diluindo a composição da presente invenção com uma solução de acetona aquosa 50% (0,05% de Tween adicionado) a concentrações pré-determinadas especificadas na tabela 22, soluções de ingrediente ativo sozinho de teste em que somente o composto 261 foi dissolvido sem misturar outros inseticidas, ou soluções de ingrediente ativo sozinho de teste em que outros inseticidas foram dissolvidos sem misturar nenhum derivado de piripropeno foram espalhadas sobre o disco de folha de repolho. O disco de folha foi então seco em ar. Cinco larvas no segundo estágio de crescimento de *Plutella Xylostella* foram liberadas no copo. Daí em diante, o copo foi tampado e deixado em repouso em uma câmara com dispositivo que mede a umidade (período de luz 16 horas – período de escuro 8 horas) (25 °C). Três dias depois do início do repouso no copo, as larvas foram observadas para

sobrevivência ou morte, e a taxa de mortalidade das larvas foi calculada pela seguinte equação. Os resultados são mostrados na tabela 22.

[0092] Taxa de mortalidade (%) = {número de larvas mortas/(número de larvas vivas + número de larvas mortas)} x 100

[0093] Adicionalmente, valores teóricos, que não apresentam um efeito sinérgico, foram calculados pela seguinte fórmula de Colby e os resultados são mostrados na tabela 23.

Fórmula de Colby: valor teórico (%) = $100 - (A \times B)/100$

em que

A: 100 – (taxa de mortalidade quando o tratamento foi realizado somente com o composto 261); e

B: 100 – (taxa de mortalidade quando o tratamento foi realizado somente com cada composto, isto é, A120, A190 ou clorfenapir)

MÉTODO PARA DETERMINAR O EFEITO SINÉRGICO

[0094] Quando o efeito pesticida (tabela 22) da composição da presente invenção em uma forma de mistura contra *Plutella xylostella* excedeu o valor teórico calculado pela fórmula de Colby mostrada na tabela 23, a determinou-se que a mistura tem um efeito sinérgico.

[0095] Todas as misturas testadas tiveram a taxa de mortalidade em torno dos valores teóricos, demonstrando que eles têm um efeito sinérgico.

TABELA 22: EFEITO PESTICIDA CONTRA PLUTELLA XYLOSTELLA, TAXA DE MORTALIDADE (%)

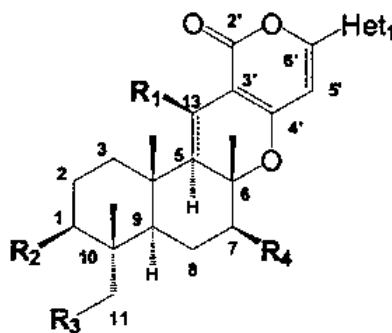
Outros inseticidas \ Composto 261		MORTALIDADE (%)	
		0 ppm	10 ppm
-		0	0
Composto A120 (WO2006/013896)	0,156 ppm	10	50
Composto A190 (WO2006/013896)	0,313 ppm	0	20
Clorfenapir	0,156 ppm	0	20

TABELA 23: VALOR TEÓRICO CALCULADO PELA FÓRMULA DE COLBY (%)

Outros inseticidas \ Composto 261		0 ppm	0,01 ppm
-		0	0
Composto A120 (WO2006/013896)	0,156 ppm	10	10
Composto A190 (WO2006/013896)	0,313 ppm	0	0
Clorfenapir	0,156 ppm	0	0

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO DE CONTROLE DE INSETOS, caracterizada por compreender um derivado de piripiropeno de fórmula (I) ou sal agrícola e horticulturalmente aceitável do mesmo, e um outro agente de controle de insetos como ingredientes ativos:



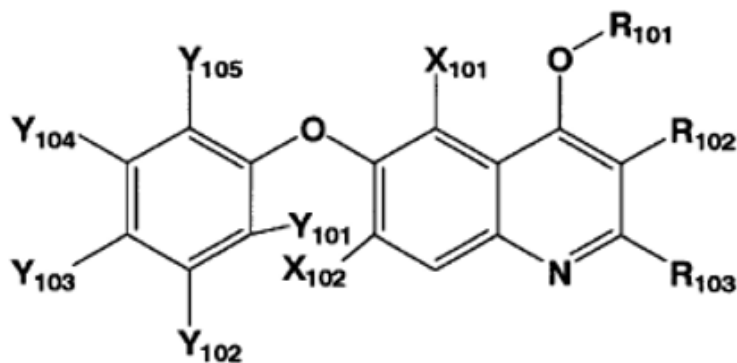
(I)

em que

Het₁ representa 3-piridila, R₁ representa hidroxila, R₂ e R₃ representam ciclopropilcarboniloxi, e R₄ representa hidroxila,

em que o outro agente de controle de insetos,

em uma composição binária, é selecionado de um grupo que consiste em: flonicamid, acetamiprid, imidacloprid, fipronil ou composto de fórmula II:



(II)

em que R₁₀₁ representa metoxicarbonil, R₁₀₂ representa metil, R₁₀₃ representa etil, X₁₀₁, Y₁₀₁, Y₁₀₂, Y₁₀₄ e Y₁₀₅ representam um átomo de hidrogênio, X₁₀₂ representa metila e Y₁₀₃ representa OCF₃ ou OCF₂CHF₂,

em uma composição ternária, é selecionada de um grupo que consiste em: imidacloprid e dinotefuran; ou

em uma composição quaternária, é selecionada a partir de um grupo que consiste em: imidacloprid e dinotefuran e fipronil.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender adicionalmente um veículo agrícola e horticulturalmente aceitável.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ser um pó umectável compreendendo 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno de fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de insetos, 0,6 a 30% em peso de um agente umectante e um agente dispersante, e 20 a 95% em peso de um diluente.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ser um grânulo dispersável em água compreendendo 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno de fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de insetos, de 0,6 a 30% em peso de um agente umectante, um agente dispersante e um aglutinante, e 20 a 95% em peso de um diluente.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ser uma preparação escoável compreendendo 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno de fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de insetos, de 5 a 40 % em peso de um dispersante, um agente espessante, um agente anticongelamento, um antisséptico e um agente antiespumante, e 20 a 94% em peso de água.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ser um concentrado emulsificável que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno de fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de insetos, de 1 a 30 % em peso de um emulsificante

e um estabilizante de emulsão, e 20 a 97% em peso de um solvente orgânico.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ser um granulado fino de microgrânulos compreendendo 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno de fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de insetos, de 0,2 a 10% em peso de um solvente ou um aglutinante, e 70 a 99,6% em peso de um diluente.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ser um grânulo que compreende 0,1 a 80% em peso do derivado de piripiropeno de fórmula (I), 0,1 a 80% em peso de um inseticida como o outro agente de controle de insetos, 0,5 a 30% em peso de um auxiliar de granulação (um tensoativo) e um aglutinante, e 20 a 98% em peso de um diluente.

9. COMBINAÇÃO, caracterizada por compreender um derivado de piripiropeno de fórmula (I) ou seu sal agrícola e horticulturalmente aceitável e um outro agente de controle de insetos como ingredientes ativos, conforme definido na reivindicação 1.

10. MÉTODO PARA PROTEGER PLANTAS ÚTEIS DE INSETOS, caracterizado por compreender aplicar um derivado de piripiropeno de fórmula (I) ou sal agrícola ou horticulturalmente aceitável do mesmo e um outro agente de controle de insetos como ingrediente ativo, conforme definido na reivindicação 1, simultânea ou separadamente um do outro a uma área a ser tratada.

11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelos ingredientes serem simultaneamente aplicados na área a ser tratada.

12. MÉTODO PARA PROTEGER PLANTAS ÚTEIS DE INSETOS, caracterizado por compreender tratar um inseto em questão, uma planta útil em questão ou uma semente, um solo ou um veículo de cultivo da planta útil em questão com uma composição de controle de insetos, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

13. MÉTODO PARA PROTEGER PLANTAS ÚTEIS DE INSETOS, caracterizado por compreender tratar um inseto em questão, uma planta útil em questão ou uma semente, um solo ou um veículo de cultivo da planta útil em questão com uma combinação, conforme definida na reivindicação 9.

14. USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CONTROLE DE INSETOS, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por ser para a proteção de plantas úteis de insetos.

15. USO DE UMA COMBINAÇÃO, conforme definida na reivindicação 9, caracterizado por ser para a proteção de plantas úteis de insetos.