



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

(11) PI 0709915-0 B1

(22) Data do Depósito: 19/03/2007

(45) Data de Concessão: 05/09/2017



(54) Título: ENAMINOCARBONILAS SUBSTITUÍDAS, SEU USO, COMPOSIÇÃO, E PROCESSO PARA COMBATER PRAGA

(51) Int.Cl.: C07D 213/61; C07D 405/12; A01N 43/40; A01N 43/54

(30) Prioridade Unionista: 31/03/2006 DE 10 2006 015 470,3

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

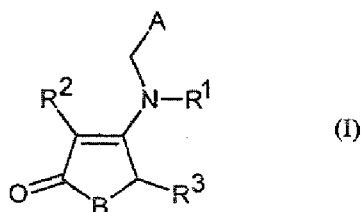
(72) Inventor(es): PETER JESCHKE; ROBERT VELTEN; OTTO SCHALLNER; MICHAEL BECK; OLGA MALSAM; RALF NAUEN; ULRICH GÖRGENS; THOMAS MÜLLER; CHRISTIAN ARNOLD; ERICH SANWALD

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ENAMINO-CARBONILAS SUBSTITUÍDAS, SEU USO, COMPOSIÇÃO, E PROCESSO PARA COMBATER PRAGA"**.

A presente invenção refere-se a novos compostos enaminocarbonila substituídos, a processos para sua preparação e ao seu uso para o combate de pragas animais, sobretudo de artrópodes, particularmente insetos.

Compostos enaminocarbonila substituídos já se tornaram conhecidos como compostos ativos como inseticidas (compare EP 0 539 588 A1, DE 102004047922 A1).

Foram encontrados, agora, novos compostos da fórmula (I),

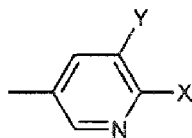


em que

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

ou

A representa um radical



em que

X representa halogênio, alquila ou halogenoalquila

Y representa halogênio, alquila, halogenoalquila, halogênio-alcóxi, azido ou ciano,

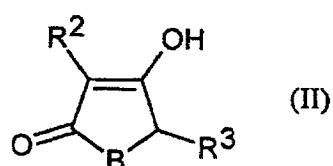
B representa oxigênio, enxofre ou metileno,
 R¹ representa hidrogênio, alquila, alquenila, alquinila, cicloalquila
 ou alcóxi,

5 R² representa hidrogênio ou halogênio e

R³ representa hidrogênio ou alquila.

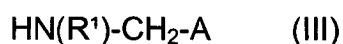
Além disso, verificou-se que os novos compostos da fórmula (I)
 são obtidos

a) reagindo-se compostos da fórmula (II)



10 em que

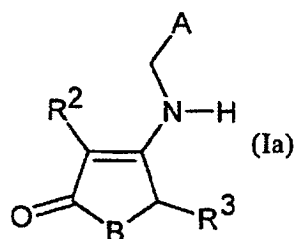
B, R² e R³ possuem os significados mencionados mais acima
 com compostos da fórmula (III)



em que

15 A e R¹ possuem o significado mencionado mais acima,
 eventualmente em presença de um diluente apropriado e eventualmente em
 presença de um agente auxiliar ácido (processo 1), ou

b) reagindo-se compostos da fórmula (Ia)



20 em que

A, B, R² e R³ possuem os significados mencionados mais acima
 com compostos da fórmula (IV)

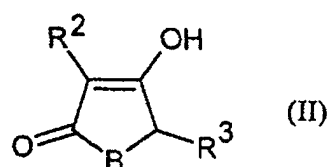


em que

25 R¹ possui os significados mencionados acima e

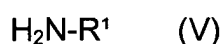
E representa um grupo de partida apropriado como, por exemplo, halogênio (particularmente bromo, cloro, iodo) ou O-sulfonilalquila e O-sulfonilarila (particularmente O-mesila, O-tosila), eventualmente em presença de um diluente apropriado e eventualmente em presença de um receptor de ácido (processo 2), ou

c) reagindo-se compostos da fórmula (II)



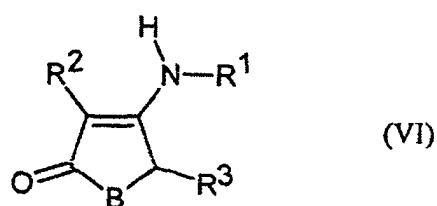
em que

B, R² e R³ possuem os significados mencionados mais acima, em uma primeira etapa reacional com compostos da fórmula (V)



em que

R¹ possui o significado mencionado mais acima eventualmente em presença de um diluente apropriado e eventualmente em presença de um agente auxiliar ácido, e a seguir, em uma segunda etapa reacional, reagindo-se os compostos da fórmula (VI) formados



em que

B, R¹, R² e R³ possuem os significados mencionados mais acima, com compostos da fórmula (VII)



em que

E e A possuem o significado mencionado mais acima,

eventualmente em presença de um diluente apropriado e eventualmente em presença de um receptor de ácido (processo 3).

Finalmente, verificou-se que os novos compostos da fórmula (I) possuem propriedades biológicas características fortes e sobretudo são a-
5 apropriados para o combate de pragas animais, em particular de insetos, aracnídeos e nematódeos, que estão presentes na agricultura, na silvicultura, na proteção de material e de material armazenado bem como no setor de higiene.

Os compostos da fórmula (I), eventualmente dependendo do tipo
10 dos substituintes, podem estar presentes como isômeros geométrica e/ou opticamente ativos ou misturas de isômeros correspondentes em diferentes composições. A invenção refere-se tanto aos isômeros puros quanto também às misturas isômeras.

Os compostos de acordo com a invenção são, de modo geral,
15 definidos pela fórmula (I).

Substituintes preferidos ou faixas preferidas dos radicais mencionados nas fórmulas acima e a seguir são definidos a seguir.

A representa de preferência pirimidin-5-ila, eventualmente substituída em posição 2 por halogênio ou C₁-C₄-alquila, representa 1*H*-pirazol-4-
20 ila, eventualmente substituída em posição 1 por C₁-C₄-alquila e em posição 3 por halogênio, representa 1*H*-pirazol-5-ila, eventualmente substituída em posição 2 por halogênio ou C₁-C₄-alquila, representa isoxazol-5-ila, eventualmente substituída em posição 3 por halogênio ou C₁-C₄-alquila, representa 1,2,4-oxadiazol-5-ila, eventualmente substituída em posição 3 por halogênio
25 ou C₁-C₄-alquila, representa 1-metil-1,2,4-triazol-3-ila ou representa 1,2,5-tiadiazol-3-ila, no mais,

A representa de preferência um dos radicais 5,6-difluorpirid-3-ila, 5-cloro-6-fluorpirid-3-ila, 5-bromo-6-fluorpirid-3-ila, 5-iodo-6-fluorpirid-3-ila, 5-flúor-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila, 5-bromo-6-cloropirid-3-ila, 5-iodo-
30 6-cloropirid-3-ila, 5-flúor-6-bromopirid-3-ila, 5-cloro-6-bromopirid-3-ila, 5,6-dibromopirid-3-ila, 5-iodo-6-bromopirid-3-ila, 5-flúor-6-iodopirid-3-ila, 5-cloro-6-iodopirid-3-ila, 5-bromo-6-iodopirid-3-ila, 5,6-di-iodopirid-3-ila, 5-metil-6-

fluorpirid-3-ila, 5-metil-6-cloropirid-3-ila, 5-metil-6-bromopirid-3-ila, 5-metil-6-iodopirid-3-ila, 5-difluormetil-6-fluorpirid-3-ila, 5-difluormetil-6-cloropirid-3-ila, 5-difluormetil-6-bromopirid-3-ila, 5-difluormetil-6-iodopirid-3-ila.

B representa de preferência oxigênio ou metileno.

5 R^1 representa de preferência C_1 - C_4 -alquila, C_2 - C_4 -alquenila, C_2 - C_4 -alquinila, C_3 - C_4 -cicloalquila ou C_1 - C_3 -alcóxi.

R^2 representa de preferência hidrogênio ou halogênio.

R^3 representa de preferência hidrogênio ou C_1 - C_3 -alquila.

10 A representa de modo particularmente preferido 2-metil-pirimidin-5-ila, representa 2-cloro-pirimidin-5-ila, representa 1*H*-pirazol-4-ila eventualmente substituída na posição 1 por metila ou etila e na posição 3 por cloro, representa 1*H*-pirazol-5-ila, representa 2-metil-pirazol-5-ila, representa 2-bromo-tiazolila, representa isoxazol-5-ila eventualmente substituída na posição 3 por metila, etila, cloro ou bromo, representa 3-metil-1,2,4-oxadiazol-5-ila, representa 1-metil-1,2,4-triazol-3-ila ou representa 1,2,5-tiadiazol-3-ila, no mais

20 A de modo particularmente preferido representa 5-flúor-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila, 5-bromo-6-cloropirid-3-ila, 5-flúor-6-bromopirid-3-ila, 5-cloro-6-bromopirid-3-ila, 5,6-dibromopirid-3-ila, 5-metil-6-cloropirid-3-ila ou 5-metil-6-bromopirid-3-ila.

B de modo particularmente preferido representa oxigênio ou metileno.

R^1 de modo particularmente preferido representa metila, etila, propila, vinila, alila, propargila, ciclopropila ou metóxi.

25 R^2 de modo particularmente preferido representa hidrogênio ou flúor, cloro, bromo.

R^3 de modo particularmente preferido representa hidrogênio ou metila.

30 A de modo muito particularmente preferido representa 2-metilpirimidin-5-ila, 2-cloropirimidin-5-ila, 3-metilisoxazol-5-ila, 3-bromoisoxazol-5-ila, 5-flúor-6-cloropirid-3-ila, 5,6-dicloropirid-3-ila ou 5-flúor-6-bromopirid-3-ila.

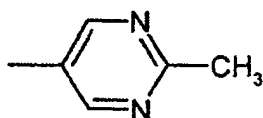
B de modo muito particularmente preferido representa oxigênio.

R^1 de modo muito particularmente preferido representa metila, etila, ciclopropila ou metóxi.

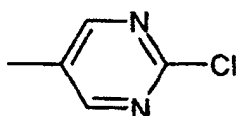
5 R^2 de modo muito particularmente preferido representa hidrogênio.

R^3 de modo muito particularmente preferido representa hidrogênio.

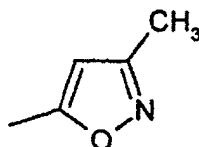
Em um grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 2-metil-pirimidin-5-ila,



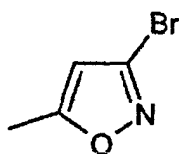
10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 2-cloro-pirimidin-5-ila,



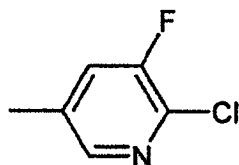
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 3-metil-isoxazol-5-ila,



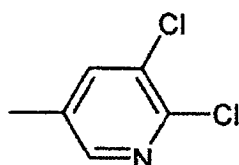
15 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 3-bromo-isoxazol-5-ila,



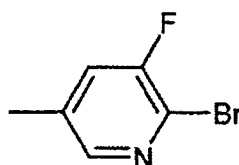
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 5-flúor-6-cloro-pirid-3-ila,



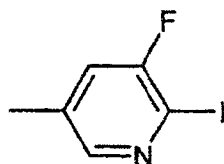
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 5,6-dicloro-pirid-3-ila,



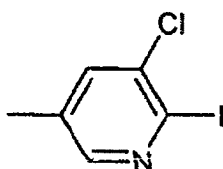
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 5-flúor-6-bromo-pirid-3-ila,



5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 5-flúor-6-iodo-pirid-3-ila,



Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), A representa 5-cloro-6-iodo-pirid-3-ila,

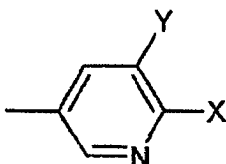


A seguir, é definido outro grupo de compostos da fórmula (I) preferidos, em que

A representa um radical pirimidin-5-ila, que é substituído na po-

sição 2 por halogênio ou halogenio-C₁-C₄-alquila,
ou

A representa um radical



em que

- 5 X representa halogênio ou halogênio-C₁-C₄-alquila
Y representa halogênio, C₁-C₄-alquila, halogênio-C₁-C₄-alquila,
halogênio-C₁-C₄-alcóxi, azido ou ciano,

B representa oxigênio, enxofre ou metileno,

- R¹ representa hidrogênio, C₁-C₃-alquila, C₂-C₃-alquenila, ciclo-
10 propila ou C₁-C₂-alcóxi,

R² representa hidrogênio ou halogênio e

R³ representa hidrogênio ou metila.

A representa de preferência 2-cloro-pirimidin-5-ila ou 2-
trifluormetil-pirimidin-5-ila,

- 15 no mais,

A representa de preferência um dos radicais 5,6-difluór-pirid-3-
ila, 5-cloro-6-flúor-pirid-3-ila, 5-bromo-6-flúor-pirid-3-ila, 5-iodo-6-flúor-pirid-3-
ila, 5-flúor-6-cloro-pirid-3-ila, 5,6-dicloro-pirid-3-ila, 5-bromo-6-cloro-pirid-3-
ila, 5-iodo-6-cloro-pirid-3-ila, 5-flúor-6-bromo-pirid-3-ila, 5-cloro-6-bromo-
20 pirid-3-ila, 5,6-dibromo-pirid-3-ila, 5-flúor-6-iodo-pirid-3-ila, 5-cloro-6-iodo-
pirid-3-ila, 5-bromo-6-iodo-pirid-3-ila, 5-metil-6-flúor-pirid-3-ila, 5-metil-6-
cloro-pirid-3-ila, 5-metil-6-bromo-pirid-3-ila, 5-metil-6-iodo-pirid-3-ila, 5-
difluór-metil-6-flúor-pirid-3-ila, 5-difluór-metil-6-cloro-pirid-3-ila, 5-difluór-metil-
6-bromopirid-3-ila, 5-difluór-metil-6-iodopirid-3-ila.

- 25 B representa de preferência oxigênio ou metileno.

R¹ de preferência representa hidrogênio, metila, etila, *n*-propila,
vinila, alila, ciclopropila ou metóxi.

R² representa de preferência hidrogênio ou halogênio (sendo

que halogênio representa particularmente flúor ou cloro).

R^3 de preferência representa hidrogênio.

A de modo particularmente preferido representa 2-cloro-pirimidin-5-ila, 5-flúor-6-cloro-pirid-3-ila, 5,6-dicloro-pirid-3-ila, 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ila, 5-flúor-6-bromo-pirid-3-ila, 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ila, 5,6-dibromo-pirid-3-ila, 5-metil-6-cloropirid-3-ila, 5-cloro-6-iodo-pirid-3-ila ou 5-difluormetil-6-cloropirid-3-ila.

B de modo particularmente preferido representa oxigênio.

R^1 de modo particularmente preferido representa metila, etila, 10 ciclopropila ou metóxi.

R^2 de modo particularmente preferido representa hidrogênio.

R^3 de modo particularmente preferido representa hidrogênio.

A de modo muito particularmente preferido representa 5-flúor-6-cloropirid-3-ila ou 5-flúor-6-bromopirid-3-ila.

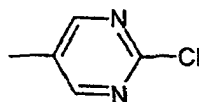
15 B de modo muito particularmente preferido representa oxigênio.

R^1 de modo muito particularmente preferido representa metila ou ciclopropila.

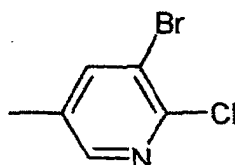
R^2 de modo muito particularmente preferido representa hidrogênio.

20 R^3 de modo muito particularmente preferido representa hidrogênio.

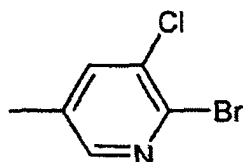
Em um grupo especial de compostos da fórmula (I), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 2-cloro-pirimidin-5-ila,



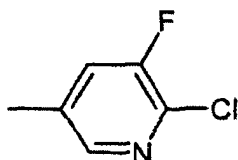
25 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^3 representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ila,



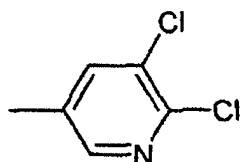
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ila,



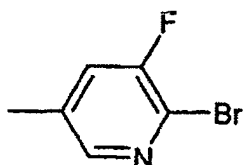
5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-flúor-6-cloro-pirid-3-ila,



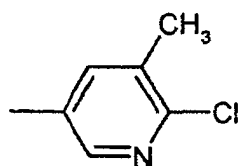
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5,6-dicloro-pirid-3-ila,



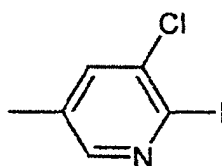
10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-flúor-6-bromo-pirid-3-ila,



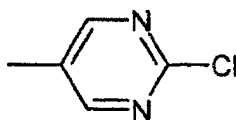
15 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-metil-6-cloro-pirid-3-ila,



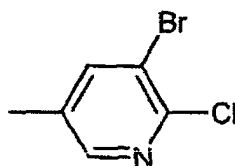
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R³ representa hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-cloro-6-iodo-pirid-3-ila,



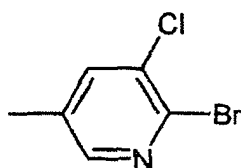
- 5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 2-cloro-pirimidin-5-ila,



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

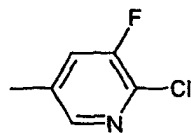


- 10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-cloro-6-bromo-pirid-5-ila,

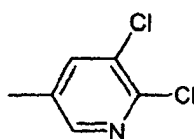


Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R² e

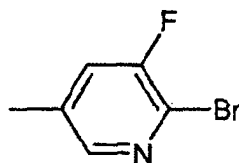
R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-flúor-6-cloro-pirid-3-ila,



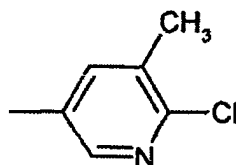
- Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5,6-dicloro-pirid-3-ila,



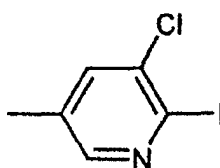
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-flúor-6-bromo-pirid-3-ila,



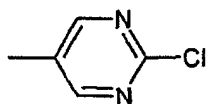
- Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-metil-6-cloro-pirid-3-ila,



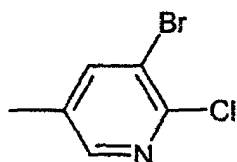
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R² e R³ representam hidrogênio, B representa oxigênio e A representa 5-cloro-6-iodo-pirid-3-ila,



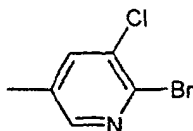
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa metileno e A representa 2-cloro-pirimidin-5-ila,



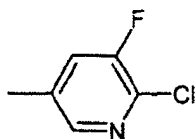
- 5 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa metileno e A representa 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ila,



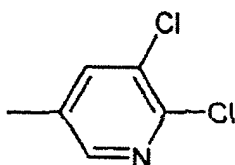
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa metileno e A representa 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ila,



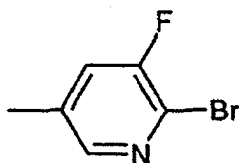
- 10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa metileno e A representa 5-flúor-6-cloro-pirid-3-ila,



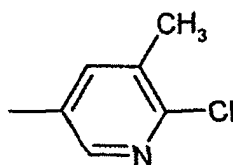
- 15 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa metileno e A representa 5,6-dicloro-pirid-3-ila,



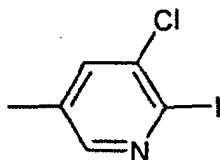
Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^2 e R^3 representam hidrogênio, B representa metileno e A representa 5-flúor-6-bromo-pirid-3-ila,



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



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



- 10 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^1 representa metila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^1 representa etila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

- 15 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^1 representa ciclopropila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa oxigênio.

Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^1 representa metila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa metileno.

- 20 Em um outro grupo especial de compostos da fórmula (I), R^1 representa etila, R^2 e R^3 representam hidrogênio e B representa metileno.

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

5 As definições dos radicais ou elucidações mencionadas acima de modo geral ou em campos preferidos valem de modo correspondente para os produtos finais e para os produtos de partida e produtos intermediários. As definições dos radicais podem ser combinadas entre si de modo qualquer, isto é, também entre os respectivos campos preferidos.

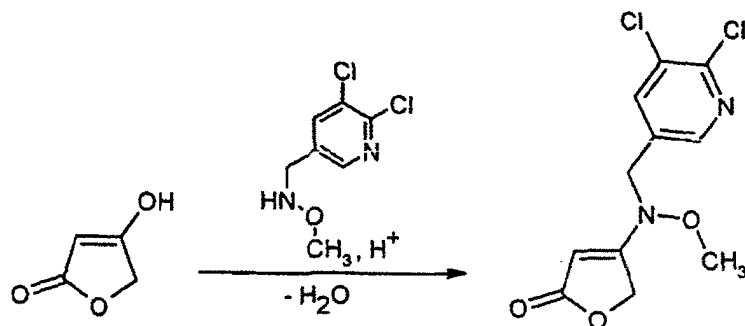
10 Preferidos de acordo com a invenção são compostos da fórmula (I) nos quais está presente uma combinação dos significados acima mencionados como preferidos.

Particularmente preferidos de acordo com a invenção são compostos da fórmula (I) nos quais está presente uma combinação dos significados acima mencionados como particularmente preferidos.

15 Muito particularmente preferidos de acordo com a invenção são compostos da fórmula (I) nos quais está presente uma combinação dos significados acima mencionados como muito particularmente preferidos.

Empregando-se no processo 1 de acordo com a invenção, para preparação dos novos compostos da fórmula (I), como compostos da fórmula (II), por exemplo, o ácido tetrônico e como composto da fórmula (III) a 1-(5,6-dicloropiridin-3-il)-N-metóxi-metanamina, então o processo de preparação 1 pode ser representado pelo esquema reacional I a seguir:

Esquema I:



25 Os compostos necessários como substâncias de partida para preparação do processo 1 de acordo com a invenção são de modo geral definidos pela fórmula (II).

Nessa fórmula (II), B, R² e R³ representam, de preferência, aqueles radicais já mencionados como substituintes preferidos com relação à descrição das substâncias da fórmula (I) de acordo com a invenção.

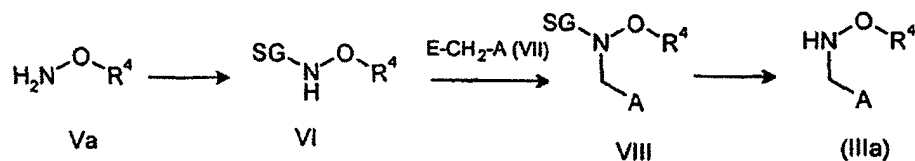
Os compostos da fórmula (II) podem, em parte, ser obtidos no
 5 comércio ou segundo métodos conhecidos da literatura (compare, por exemplo, compostos da fórmula (II) em que B representa oxigênio: ácidos tetra-
 trônicos (Said, A. Speciality Chemicals Magazine (1984), 4(4), 7-8; Rao, Y.S. Chem. Rev. (1976), 76, 625-694; Tejedor, D.; Garcia-Tellado, F. Org. Prepara-
 tions and Procedures International (2004), 36, 35-59; Reviews); em que B
 10 representa enxofre: ácidos tiotetrônicos (Thomas, E. J. Special Publication - Royal Society of Chemistry (1988), 65 (Top. Med. Chem.), 284-307, Review),
 em que B representa metileno: ciclopentano-1,3-dionas (Schick, Hans; Eichhorn, Inge. Synthesis (1989), (7), 477-492, Review).

Os compostos a serem empregados, além disso, como substân-
 15 cias de partida para a execução do processo 1 de acordo com a invenção, são de modo geral definidos pela fórmula (III).

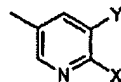
Na fórmula (III), A e R¹ possuem os significados já mencionados com relação à descrição das substâncias da fórmula (I) de acordo com a invenção.

Os compostos da fórmula (III) podem, em parte, ser obtidos no
 20 comércio ou segundo métodos conhecidos da literatura (compare, por exemplo, S. Patai "The Chemistry of Amino Group", Interscience Publishers, New York, 1968; compostos da fórmula (III) em que R¹ representa hidrogê-
 nio: aminas primárias, em que R¹ representa alquila, alquenila, alquenila ou
 25 cicloalquila: aminas secundárias, em que R¹ representa alcóxi: hidroxilami-
 nas N,O-dissubstituídas).

Empregando-se, por exemplo, como compostos da fórmula (III),
 hidroxilaminas N,O-dissubstituídas (IIIa) em que R¹ representa um radical
 alcóxi (O-R⁴), então esses podem ser preparados de acordo com o esquema
 30 reacional II a partir de compostos N-protetidos apropriados da fórmula (VIII):

Esquema II

SG = grupos de proteção, por exemplo, terc-butiloxicarbonila (Boc)



A = como definido acima, por exemplo,

- 5 Para preparação dos compostos N-protegidos da fórmula (VIII), por exemplo, compostos aminóxi da fórmula (Va) são protegidos, em uma primeira etapa reacional, com um grupo de proteção no nitrogênio da hidroxilamina, segundo métodos conhecidos da literatura.

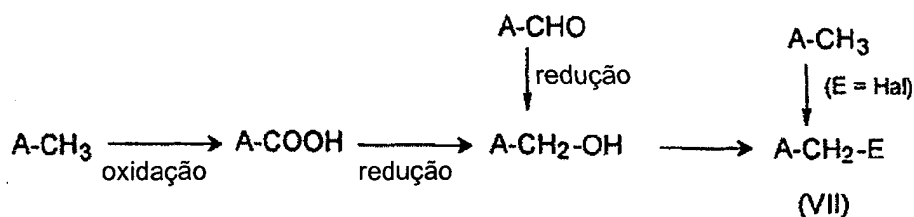
- 10 Grupos de proteção amino e sua introdução e separação são em si conhecidos e descritos, por exemplo, em J. F. McOmie, "Protective Groups in Organic Chemistry", Plenum Press, London, New York, 1973, e T. W. Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", Wiley, New York, 1984.

- 15 Como grupos de proteção apropriados são considerados grupos alquila eventualmente substituídos com, de preferência, 1 até 6, particularmente 1 até 4 átomos de carbono como, por exemplo, terc-butila, metiltiometila, trimetilsilila, grupos alquila contendo fenilalquila como, por exemplo, benzila ou difenilmetila, grupos heterocíclicos, como tetra-hidropiranila e semelhantes.

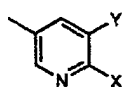
- 20 A seguir, os compostos N-protegidos da fórmula (VI) são reagidos com compostos da fórmula (VII) para formar os compostos N-protegidos da fórmula (VIII) correspondentes (veja também exemplos de preparação).

Os compostos da fórmula (VII) são, em parte, obteníveis no comércio, em parte conhecidos e podem ser obtidos segundo métodos conhecidos.

- 25 Modos gerais para preparação de compostos da fórmula (VII) são representados no esquema reacional III.

Esquema III

E = tal como definido acima, por exemplo cloro, bromo, iodo; O-tosila, O-mesila,



A = como definido acima, por exemplo

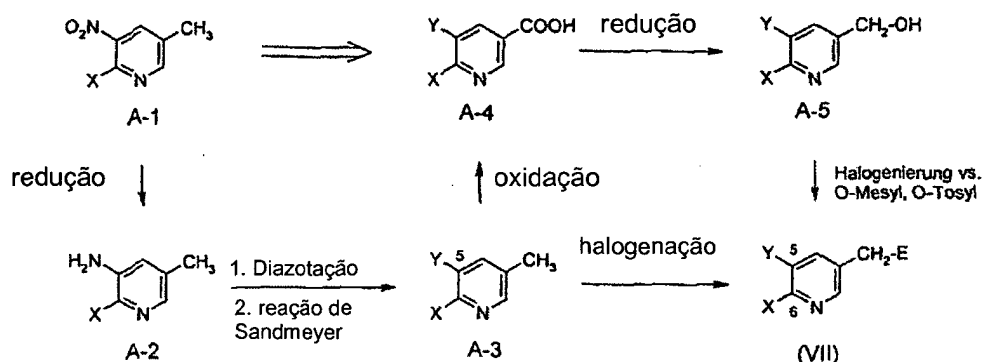
- 5 Compostos substituídos com metila do tipo (A-CH₃) podem, por exemplo, ser transformados por oxidação nos ácidos carboxílicos correspondentes (A-COOH, por exemplo ácido 5-flúor-6-bromo-nicotínico: F. L. Setliff, G. O. Rankin, J. Chem. Eng. Data (1972), 17, 515-516; ácido 5-cloro-6-bromo-nicotínico e ácido 5,6-dibromo-nicotínico: F. L. Setliff et al., J. Chem. Eng. Data (1981), 26, 332-333; ácido 5-iodo-6-bromo-nicotínico: F. L. Setliff et al., J. Chem. Eng. Data (1978), 23, 96-97, ácido 5-flúor-6-iodo-nicotínico e ácido 5-bromo-6-iodo-nicotínico: F. L. Setliff et al., J. Chem. Eng. Data (1973), 18, 449-450, ácido 5-cloro-6-iodo-nicotínico: F. L. Setliff, J. E. Lane J. Chem. Eng. Data (1976), 21, 246-247) ou nos ésteres carboxílicos (por exemplo metiléster de ácido 5-metil-6-flúor-nicotínico: WO 9833772 A1, 1998; metiléster de ácido 5-metil-6-bromo-nicotínico: WO 9730032 A1, 1997).

- Os ácidos carboxílicos (A-COOH) podem ser transformados, segundo métodos conhecidos da literatura, nos compostos hidroximetila correspondentes (A-CH₂-OH), que são reagidos a seguir segundo métodos conhecidos da literatura para formar compostos hidroximetila ativados (A-CH₂-E, E = Otosila, Omesila) ou compostos halogenometila (A-CH₂-E, E = Hal). Os últimos podem ser obtidos também a partir de compostos contendo grupos metila correspondentes (A-CH₃) com emprego de agentes de halogenação apropriados e conhecidos da literatura. Como exemplos para esse procedimento são mencionadas as sínteses dos compostos substituídos com

halogenometila: 3-clorometil-5-bromo-6-cloro-piridina, 3-bromo-5-iodo-6-cloro-piridina (S. Kagabu et al., J.Pestic. Sci. (2005), 30, 409-413).

Compostos da fórmula (VII) nos quais A representa um radical pirid-3-ila 5,6-dissubstituído podem igualmente ser obtidos segundo métodos conhecidos da literatura. Por exemplo, compostos de partida apropriados conhecidos da literatura são as 5-nitro-β-picolinas 6-halogênio-substituídas (A-1), que podem ser modificados por procedimentos conhecidos da literatura, como mostrado, por exemplo, no esquema reacional IV.

Esquema IV



10 X,Y = halogênio, por exemplo flúor, cloro, bromo, iodo

E = halogênio, O-mesila, O-tosila,

A redução dos grupos nitro em 5-nitro-β-picolinas 6-halogênio-substituídas (A-1) leva, por exemplo, a 5-amino-β-picolinas 6-halogênio-substituídas (A-2, por exemplo 5-amino-6-cloro-β-picolina e 5-amino-6-bromo-β-picolina: Setliff, F. L. Org. Preparations and Preparations Int. (1971), 3, 217-222; Kagabu, S. et al. J. Pestic. Sci. (2005), 30, 409-413). Pela subsequente diazotação e reação de Sandmeyer (C. F. H. Allen, J. R. Thirtle, Org. Synth., Coll. vol. III, 1955, pág. 136) é possível introduzir substituintes de halogênio na posição 5 (A-3, por exemplo 5-flúor-6-cloro-β-picolina e 5-flúor-6-bromo-β-picolina: Setliff, F. L. Org. Preparations and Preparations Int. (1971), 3, 217-222; 5-iodo-6-cloro-β-picolina: Kagabu, S. et al. J. Pestic. Sci. (2005), 30, 409-413; 5,6-dicloropicolina: Setliff, F. L.; Lane, J. E. J. Chem. Engineering Data (1976), 21, 246-247). A oxidação do grupo metila nas β-picolinas 5,6-dissubstituídas (A-3) leva aos correspondentes ácidos nicotínicos 5,6-dissubstituídos (A-4, por exemplo ácido 5-flúor-6-cloro-

nicotínico e ácido 5-flúor-6-bromo-nicotínico: Setliff F. L., Rankin G. O. J. Chem. Engineering Data (1972), 17, 515-516; ácido 5-bromo-6-flúor-nicotínico, ácido 5-bromo-6-cloro-nicotínico e ácido 5-bromo-6-bromo-nicotínico: F. L. Setliff J. Chem. Engineering Data (1970), 15, 590-591; ácido 5-cloro-6-bromo-nicotínico e ácido 5-iodo-6-bromo-nicotínico: Setliff, F. L., Greene, J. S. J. Chem. Engineering Data (1978), 23, 96-97; também é conhecido o ácido 5-cloro-6-trifluormetil-nicotínico: F. Cottet et al., Synthesis (2004), 10, 1619-1624), que podem ser convertidos em presença de agentes de redução nas piridinas hidroximetiladas correspondentes (A-5) (por exemplo 5-bromo-6-cloro-3-hidroximetilpiridina: Kagabu, S. et al., J. Pestic. Sci. (2005), 30, 409-413).

Pelo emprego de ácido 6-cloro-5-nitro-nicotínico (A-4, X=Cl, Y=NO₂; Boyer, J. H.; Schoen, W., J. Am. Chem. Soc. (1956), 78, 423-425), por meio de redução, é possível formar 6-cloro-3-hidroximetil-5-nitro-piridina (A-5, X=Cl, Y=NO₂; Kagabu, S. et al., J. Med. Chem. (2000), 43, 5003-5009), que é, a seguir, reduzida para 6-cloro-3-hidroximetil-5-amino-piridina (A-5, X=Cl, Y=NH₂; Kagabu, S. et al., J. Med. Chem. (2000), 43, 5003-5009) e, por meio de diazotação e reação com hidroxilamina, é convertida na 6-cloro-3-hidroximetil-5-azidopiridina (A-5, X=Cl, Y=N₃; Kagabu, S. et al., J. Med. Chem. (2000), 43, 5003-5009). Subsequente halogenação com cloreto de tionila resulta na 6-cloro-3-clorometil-5-azido-piridina (VII, X=Cl, Y=N₃, E=Cl; Kagabu, S. et al., J. Med. Chem. (2000), 43, 5003-5009).

De modo alternativo, a halogenação dos grupos metila na posição 3 de (A-3) leva a compostos da fórmula (VII), em que E representa halogênio (por exemplo: 3-bromometil-6-cloro-5-flúor-piridina, 3-bromo-metil-6-cloro-5-iodo-piridina: Kagabu, S. et al. J. Pestic. Sci. (2005), 30, 409-413). Empregando-se 5-nitro-β-picolinas 6-halogênio-substituídas (A-3; Y=NO₂), pode, em primeiro lugar ocorrer a halogenação dos grupos metila na posição 3 (por exemplo 3-bromometil-6-cloro-5-nitro-piridina: Kagabu, S. et al., J. Pestic. Sci. (2005), 30, 409-413). O grupo nitro pode também eventualmente ser reduzido somente em um momento posterior na sequência reacional.

Igualmente conhecido da literatura é a introdução de substituin-

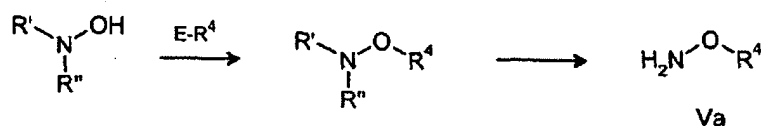
tes na posição 5 (por exemplo $Y=N_3$) em compostos da fórmula (VII), em que E representa *N*-morfolino. Este radical pode, a seguir, ser facilmente substituído por halogênio ($E=Hal$) (compare S. Kagabu et al., J. Med. Chem. 2000, 43, 5003-5009; condições reacionais: etiléster de ácido clorofórmico, tetra-
5 hidrofurano, 60°C).

De modo geral, é possível substituir átomos de halogênio na adjacência no nitrogênio da piridina por outros átomos de halogênio ou grupos halogenados como, por exemplo, trifluormetila (trans-halogenação, por exemplo: cloro por bromo ou iodo; bromo por iodo ou flúor; iodo por flúor ou
10 trifluormetila). Em virtude disto, existe um outro modo de síntese alternativo que consiste em trocar o átomo de halogênio (por exemplo $X=Cl$) na posição 6 do radical pirid-5-ila (por exemplo em A-4 com $X, Y=Cl$; ácido 5,6-dicloro-nicotínico: Setliff, F. L.; Lane, J. E. J. Chem. Engineering Data (1976), 21, 246-247) por outro átomo de halogênio, por exemplo iodo ou flúor (por exemplo: A-4 com $X=I$; ácido 5-bromo-6-iodo-nicotínico e A-4 com $X=F$; ácido
15 5-bromo-6-flúor-nicotínico: Setliff, F. L.; Price, D. W. J. Chem. Engineering Data (1973), 18, 449-450). Essa trans-halogenação, no entanto, também pode ser efetuada eventualmente somente em compostos apropriados da fórmula (I), como evidenciado no esquema reacional X e por meio dos exemplos de execução mais abaixo.
20

Compostos aminóxi da fórmula (Va) são, em parte, obteníveis no comércio e podem ser obtidos segundo métodos conhecidos. Um modo geral para preparação de compostos aminóxi da fórmula (Va) consiste, por exemplo, em reagir um derivado de hidroxilamina, que apresenta um grupo de
25 proteção (SG) no nitrogênio (por exemplo, R' e R'' juntos: ftaloíla, isopropilideno, grupos α -hidróxi-benzilideno), com um composto R^4-E (O-alkilação) em um diluente e a seguir efetuar uma dissociação dos grupos de proteção correspondentes. No composto R^4-E , R^4 possui o mesmo significado acima e E representa um grupo de partida nucleófilo, por exemplo sulfonilóxi alifático ou aromaticamente substituído, por exemplo, metanossulfonilóxi (MesO = mesilóxi), sais do ácido sulfônico, para-toluenossulfonilóxi (TosO = tosilóxi), além disso, também por exemplo halogênio, particularmente bromo, cloro
30

ou iodo (compare O-alquilação). No esquema reacional V a seguir, é indicada a representação de compostos aminóxi da fórmula (Va):

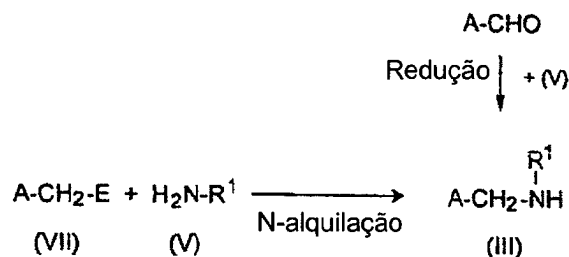
Esquema V



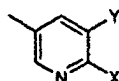
De modo alternativo, empregando-se compostos hidróxi (R⁴-OH), é possível efetuar, por exemplo, uma reação de desidratação intermolecular. Para isto é considerada, em particular, uma variante da reação Mitsunobu (O. Mitsunobu et al., Synthesis 1981, 1-28), na qual o composto hidróxi é reagido com derivados de hidroxilamina N-protegidos, como por exemplo N-hidroxitálimida, imida de ácido N-hidróxi-5-norborneno-2,3-dicarboxílico ou etiléster de ácido aceto-hidroxiâmico e por exemplo trifenilfosfina e dietiléster de ácido N,N'-azodicarboxílico.

A liberação do composto da fórmula (Va) pode ser efetuada sob condições conhecidas da literatura, vantajosamente do modo a seguir: a hidrazinólise pode ser efetuada, de preferência, em um diluente, por exemplo álcool, a temperatura de ebulição. A hidrólise pode ser efetuada, de preferência, em uma solução aquosa, aquosa-alcoólica ou alcoólica por meio de aquecimento durante várias horas. No caso de R' e R'' juntos significarem um grupo isopropilideno, pode ser empregada a hidrólise ácida e, no caso de R' e R'' juntos significarem um grupo α-hidróxi-benzilideno ou R'' significar um grupo carboetóxi, pode ser empregada tanto a hidrólise alcalina como também a hidrólise ácida.

Para preparação de compostos da fórmula (III) é vantajoso reagir, por exemplo, compostos da fórmula (VII), em que A e E possuem o significado mencionado acima, com compostos da fórmula (V), em que R' possui o significado mencionado acima, eventualmente em presença de diluentes e eventualmente em presença dos agentes auxiliares de reação básicos mencionados no processo de preparação 2 (compare N-alquilação, esquema VI).

Esquema VI

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



A = como definido acima, por exemplo

- De modo alternativo e em determinados casos, no entanto, também é possível uma preparação de compostos da fórmula (III) a partir dos aldeídos correspondentes (A-CHO) e compostos da fórmula geral (V) por meio de aminação redutiva (compare Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. XI/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, pág. 602).

- De modo geral é vantajoso efetuar o processo de preparação 1 de acordo com a invenção em presença de diluentes. Diluentes são vantajosamente empregados em quantidade tal que a mistura reacional permaneça bem agitada durante todo o processo. Como diluentes para execução do processo 1 de acordo com a invenção são apropriados todos os solventes orgânicos inertes sob as condições reacionais.

- Como exemplos podem ser mencionados: hidrocarbonetos halogenados, particularmente hidrocarboneto clorado, como tetracloreto de carbono, tricloroetano, tricloroetileno, pentacloreto de carbono, difluorbenzeno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno, diclorobenzeno, clorotolueno, triclorobenzeno; álcoois, tais como metanol, etanol, isopropanol, butanol; éteres, tais como etilpropiléter, metil-*terc*-butiléter, *n*-butiléter, anisol, fenetol, ciclo-hexilmetiléter, dimetiléter, dietiléter, dipropiléter, di-isopropiléter, di-*n*-butiléter, di-isobutiléter, di-isoamiléter, etilenoglicol-dimetiléter, tetra-hidrofurano, dioxano, diclorodietiléter e poliéteres de óxido de etileno e/ou de óxido de propileno; aminas, tais como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, *N*-metilmorfolina, piridina e tetrametile-

nodiamina; hidrocarbonetos nitrados, tais como nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobenzeno, cloronitrobenzeno, o-nitrotolueno; nitrilas, tais como acetonitrila, propionitrila, butironitrila, isobutironitrila, benzonitrila, m-clorobenzonitrila bem como compostos como dióxido de tetra-hidrotiofeno e

5 sulfóxido de dimetila, sulfóxido de tetrametileno, sulfóxido de dipropila, sulfóxido de benzilmetila, sulfóxido de di-isobutila, sulfóxido de dibutila, sulfóxido de di-isoamila; sulfonas, tais como dimetil-, dietil-, dipropil-, dibutil-, difenil-, di-hexil-, metiletil-, etilpropil-, etilisobutil- e pentametileno-sulfonas; hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, tais como pentano, hexano,

10 heptano, octano, nonano e hidrocarbonetos industriais, por exemplo White Spirits com componentes com pontos de ebulição na faixa de, por exemplo, 40°C até 250°C, cimol, frações de petróleo com pontos de ebulição na faixa de 70°C até 190°C, ciclo-hexano, metilciclo-hexano, éter de petróleo, ligroína, octano, benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno,

15 xileno; ésteres, tais como acetato de metila, de etila, de butila, de isobutila, bem como carbonato de dimetila, de dibutila, de etileno; amidas, tais como triamida de ácido hexametileno-fosfórico, formamida, *N*-metil-formamida, *N,N*-dimetil-formamida, *N,N*-dipropil-formamida, *N,N*-dibutil-formamida, *N*-metil-pirrolidina, *N*-metil-caprolactama, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetra-hidro-2(1H)-

20 pirimidina, octilpirrolidona, octilcaprolactama, 1,3-dimetil-2-imidazolindiona, *N*-formil-piperidina, *N,N'*-1,4-diformil-piperazina; cetonas, tais como acetona, acetofenona, metiletilcetona, metilbutilcetona.

No processo 1 de acordo com a invenção também é possível empregar misturas dos solventes e diluentes mencionados.

25 Diluentes preferidos para execução do processo 1 de acordo com a invenção são, no entanto, hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno ou xileno, particularmente, no entanto, benzeno e tolueno e éteres como terc-butiléter de metila, anisol, tetra-hidrofurano, dioxano, particularmente tetra-hidrofurano e dioxano.

30 no.

A reação de compostos da fórmula (I) segundo o processo de preparação 1 é efetuada reagindo-se os compostos da fórmula (II) em pre-

sença de compostos da fórmula (III), eventualmente em presença de um agente auxiliar ácido e eventualmente em um dos diluentes mencionados.

A duração da reação é, de modo geral, de 10 minutos até 48 horas.

- 5 A reação ocorre a temperaturas entre -10°C e $+200^{\circ}\text{C}$, de preferência entre $+10^{\circ}\text{C}$ e 180°C , particularmente preferido entre 20°C e 140°C . Trabalha-se, de preferência, sob condições reacionais que permitem a dissociação ou retirada de água, por exemplo, com auxílio de um dissociador de água ou pela adição de peneiras moleculares apropriadas, que igualmente
- 10 te promovem a retirada de água.

Em princípio, é possível trabalhar sob pressão normal. De preferência trabalha-se sob pressão normal ou sob pressões de até 1500 kPa (15 bar) e eventualmente sob atmosfera de gás de proteção (nitrogênio, hélio ou argônio).

- 15 Para execução do processo 1 de acordo com a invenção emprega-se por mol de composto da fórmula (II), de modo geral, 0,5 até 4,0 mols, de preferência 0,7 até 3,0 mols, particularmente preferido 1,0 até 2,0 mols de composto amino da fórmula geral (III).

- Além disso, para execução do processo 1 de acordo com a invenção é possível empregar, de modo geral, quantidades catalíticas de um
- 20 agente auxiliar ácido.

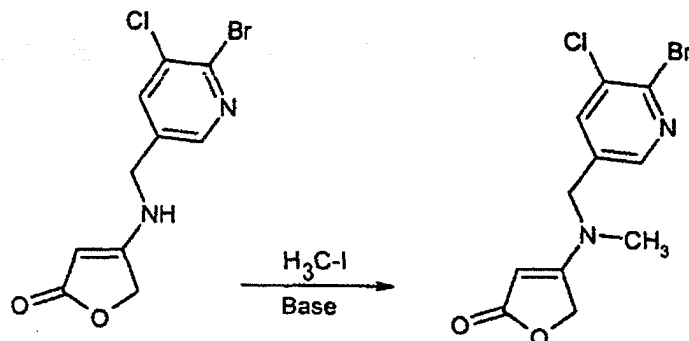
Como agentes auxiliares ácidos são apropriados, por exemplo, ácido p-toluenossulfônico ou ácido acético.

- Terminada a reação, o preparado reacional total é concentrado.
- 25 Os produtos precipitados, após processamento, podem ser purificados de modo usual por recristalização, destilação no vácuo ou cromatografia em colunas (compare também os exemplos de preparação).

- Empregando-se no processo 2 de acordo com a invenção para preparação dos novos compostos da fórmula (I), como compostos da fórmula
- 30 la (Ia), por exemplo, 4-[[[6-bromo-5-cloro-piridin-3-il)metil]amino]furano-2(5H)-ona e como composto da fórmula (IV) o iodeto de metila, então o processo de preparação 2 pode ser representado pelo esquema reacional VII a

seguir:

Esquema VII



Os compostos necessários como substâncias de partida para execução do processo 2 de acordo com a invenção são de modo geral definidos pela fórmula (Ia).

Nessa fórmula (Ia), A, B, R² e R³ representam de preferência aqueles radicais que já foram mencionados como substituintes preferidos em relação à descrição das substâncias da fórmula geral (I) de acordo com a invenção.

Os compostos da fórmula (Ia) podem ser obtidos segundo o processo de preparação 1 descrito anteriormente, por exemplo, pela reação de compostos da fórmula (II) com compostos da fórmula (III) em que R¹ representa hidrogênio.

Os outros compostos a serem empregados como substâncias de partida para execução do processo 2 de acordo com a invenção são de modo geral definidos pela fórmula (IV).

Na fórmula (IV), E e R¹ possuem os significados já mencionados em relação à descrição das substâncias da fórmula (I) de acordo com a invenção.

Os compostos da fórmula (IV) podem ser obtidos, em parte, no comércio ou segundo métodos conhecidos da literatura (compare, por exemplo, compostos da fórmula (IV) em que E representa halogênio como cloro, bromo e iodo: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. V/3, Georg Thieme Verlag Stuttgart, pág. 503 e vol. V/4 pág. 13, 517; E representa mesilato: Crossland, R.K., Servis, K.L.J. Org. Chem. (1970), 35,

3195; E representa tosilato: Roos, A.T. et al., Org. Synth., Coll. vol.I,(1941), 145; Marvel, C.S., Sekera, V.C.Org. Synth., Coll. vol.III, (1955),366).

De modo geral, é vantajoso efetuar o processo de preparação 2 de acordo com a invenção eventualmente em presença de diluentes e eventualmente em presença de agentes auxiliares de reação básicos.

Diluentes são vantajosamente empregados em quantidade tal que a mistura reacional permaneça bem agitável durante todo o processo. Como diluentes para a execução do processo 2 de acordo com a invenção são apropriados todos os solventes orgânicos inertes sob as condições reacionais.

Diluentes preferidos para execução do processo 2 de acordo com a invenção são éteres como terc-butiléter de metila, *n*-butiléter, anisol, fenetol, ciclo-hexilmetiléter, di-isopropiléter, di-isobutiléter, di-isoamiléter, etilenoglicol dimetiléter, tetra-hidrofurano, dioxano, diclorodietiléter e poliéter do óxido de etileno e/ou óxido de propileno; amidas como triamida do ácido hexametilenofosfórico, formamida, *N*-metil-formamida, *N,N*-dimetil-formamida, *N,N*-dipropil-formamida, *N,N*-dibutil-formamida, *N*-metil-benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno, xileno; cetonas como acetona, acetofenona, metiletilcetona ou metilbutilcetona.

No processo 2 de acordo com a invenção também é possível empregar misturas dos solventes e diluentes mencionados.

Diluentes preferidos para execução do processo 2 de acordo com a invenção são, no entanto, éteres como terc-butiléter de metila ou éteres cíclicos como tetra-hidrofurano e dioxano, amidas tais como *N,N*-dimetil-formamida, hidrocarbonetos aromáticos como benzeno ou tolueno; cetonas como acetona, metiletilcetona ou metilbutilcetona.

Como agentes auxiliares de reação básicos para execução do processo 2 de acordo com a invenção podem ser empregados todos os agentes fixadores de ácidos como aminas, particularmente aminas terciárias bem como compostos alcalinos e alcalino-terrosos.

Como exemplo são mencionados, para esses, os hidróxidos, hidretos, óxidos e carbonatos de lítio, de sódio, de potássio, de magnésio, de

cálcio e de bário, além disso, outros compostos básicos como bases de amidina ou bases de guanidina, tais como 7-metil-1,5,7-triaza-biciclo(4.4.0)dec-5-eno (MTBD); diazabicyclo(4.3.0)noneno (DBN), diazabicyclo(2.2.2)octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo(5.4.0) undeceno (DBU), ciclo-
 5 hexiltetrabutylguanidina (CyTBG), ciclo-hexiltetrametilguanidina (CyTMG), *N,N,N,N*-tetrametil-1,8-naftalenodiamina, pentametilpiperidina, aminas terciárias, tais como trietilamina, trimetilamina, tribenzilamina, tri-isopropilamina, tributilamina, triciclo-hexilamina, triamilamina, tri-hexilamina, *N,N*-dimetilanilina, *N,N*-dimetiltoluidina, *N,N*-dimetil-*p*-aminopiridina, *N*-metil-
 10 pirrolidina, *N*-metil-piperidina, *N*-metil-imidazol, *N*-metil-pirazol, *N*-metil-morfolina, *N*-metil-hexametilenodiamina, piridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-dimetilamino-piridina, quinolina, α -picolina, β -picolina, isoquinolina, pirimidina, acridina, *N,N,N',N'*-tetrametilenodiamina, *N,N,N',N'*-tetraetilenodiamina, quinoxalina, *N*-propildi-isopropilamina, *N*-etil-di-isopropilamina, *N,N'*-dimetil-
 15 ciclo-hexilamina, 2,6-lutidina, 2,4-lutidina ou trietildiamina.

De preferência são empregados hidretos de lítio ou de sódio.

A duração da reação é, de modo geral, de 10 minutos até 48 horas.

A reação ocorre a temperaturas entre -10°C e +200°C, de preferência entre +10°C e 180°C, particularmente preferido entre 60°C e 140°C.

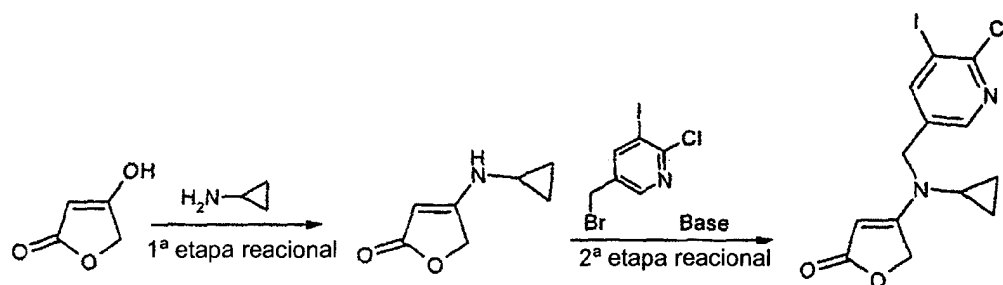
De modo geral, é possível trabalhar sob pressão normal. De preferência trabalha-se sob pressão normal ou sob pressões de até 1500 kPa (15 bar) e eventualmente sob atmosfera de gás de proteção (nitrogênio, hélio ou argônio).

25 Para execução do processo 2 de acordo com a invenção emprega-se por mol de composto da fórmula (II), de modo geral, 0,5 até 4,0 mols, de preferência 0,7 até 3,0 mols, particularmente preferido 1,0 até 2,0 mols de agente de alquilação da fórmula (IV).

Terminada a reação, o preparado reacional total é concentrado.
 30 Os produtos precipitados após processamento podem ser purificados de modo usual por recristalização, destilação no vácuo ou cromatografia em coluna (compare também os exemplos de preparação).

Empregando-se no processo 3 de acordo com a invenção para preparação dos novos compostos da fórmula (I), em uma primeira etapa reacional, como composto da fórmula (II) por exemplo o ácido tetrônico e como composto da fórmula (V) a ciclopropilamina, e em uma segunda etapa reacional, como composto resultante da fórmula (VI) a 4-(ciclopropilamino)furan-2(5H)-ona, que é N-alquila com compostos da fórmula (VII), por exemplo, 5-(bromo-metil)-2-cloro-3-iodopiridina, então o processo de preparação 3 pode ser representado pelo esquema reacional VIII a seguir:

Esquema VIII



Os compostos necessários como substâncias de partida para execução do processo 3 de acordo com a invenção são de modo geral definidos pela fórmula (II) e já foram descritos em maiores detalhes em relação ao processo 1 mencionado anteriormente.

Os outros compostos a serem empregados como substâncias de partida para execução do processo 3 de acordo com a invenção são de modo geral definidos pela fórmula (V).

Na fórmula (V), R¹ possui o significado já mencionado em relação com à descrição das substâncias da fórmula (I) de acordo com a invenção.

Os compostos amino da fórmula (V) podem em muitos casos ser, em parte, obtidos no comércio ou de modo em si conhecido segundo a reação "Leuckart-Wallach" (compostos da fórmula geral V em que R¹ representa alquila, aminas primárias: compare por exemplo Houbel-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. XI/1, 4ª edição 1957, G. Thieme Verlag, Stuttgart, pág. 648; M.L. Moore em "The Leuckart Reaction" em: Organic Reactions, vol. 5, 2ª edição 1952, Nova Iorque, John Wiley & Sons, Inc. Lon-

don; compostos da fórmula V em que R¹ representa alcóxi, alcoxiâminas: compare o esquema reacional V mencionado anteriormente).

De modo geral é vantajoso efetuar a primeira etapa reacional do processo de preparação 3 de acordo com a invenção em presença de dilu-
5 entes. Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade tal, que a mistura reacional permaneça bem agitável durante todo o processo. Como diluentes para execução do processo 3 de acordo com a invenção são apropriados todos os solventes orgânicos inertes sob as condições reacio-
nais.

10 Diluentes preferidos para execução do processo de acordo com a invenção são, no entanto, hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, clorobenzeno, bromobenzeno, nitrobenzeno ou xileno, particularmen-
te benzeno e tolueno e éteres como terc-butiléter de metila, anisol, tetra-
hidrofurano, dioxano, particularmente tetra-hidrofurano e dioxano, amidas
15 como *N,N*-dimetilformamida, cetonas como acetona, metiletilcetona ou me-
tilbutilcetona.

Na segunda etapa reacional, os compostos da fórmula (VI) são N-alquilados com compostos da fórmula (VII).

Os compostos da fórmula (VI) podem ser obtidos de modo em si
20 conhecido ou analogamente a métodos de preparação conhecidos: por e-
xemplo, R¹ = hidrogênio: DE-OS 3311003; A1 R¹ = metila: J.V. Greenhill et
al., Tetrahedron Lett. 31, 2683-2684 (1974); compare também exemplos de
preparação.

De modo geral é vantajoso efetuar a segunda etapa reacional do
25 processo de preparação 3 de acordo com a invenção em presença de dilu-
entes e eventualmente em presença de agentes auxiliares de reação bási-
cos.

Diluentes são vantajosamente empregados em quantidade tal
que a mistura reacional permaneça bem agitável durante todo o processo.
30 Como diluentes para execução do processo 3 de acordo com a invenção são
considerados todos os solventes orgânicos inertes sob as condições reacio-
nais.

De preferência são empregados éteres como *terc*-butiléter de metila, anisol, tetra-hidrofurano ou dioxano, particularmente tetra-hidrofurano ou dioxano.

5 Como agentes auxiliares básicos são apropriados, na segunda etapa reacional para a execução do processo 3 de acordo com a invenção, por exemplo, hidretos dos metais alcalinos, particularmente hidreto de sódio. A reação de compostos da fórmula (VI) segundo o processo de preparação 3 é efetuada reagindo-se os compostos da fórmula (VI) com compostos da fórmula (VII).

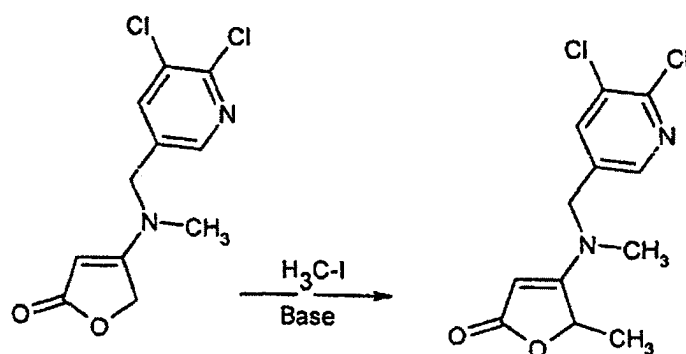
10 A duração da reação é, de modo geral, de 10 minutos a 48 horas.

A reação ocorre a temperaturas entre -10°C e $+200^{\circ}\text{C}$, de preferência entre $+10^{\circ}\text{C}$ e 180°C , particularmente preferido entre 20°C e 140°C . Na primeira etapa reacional trabalha-se, de preferência, sob condições reacionais que permitem a dissociação ou retirada de água, por exemplo, com 15 auxílio de um dissociador de água ou pela adição de peneiras moleculares apropriadas, que igualmente permitem a retirada de água.

Terminada a reação, o preparado reacional total é concentrado. Os produtos precipitados após processamento podem ser purificados de modo usual por recristalização, destilação no vácuo ou cromatografia em 20 coluna (compare também os exemplos de preparação).

Para preparação dos compostos da fórmula (I) em que R^3 representa alquila, de modo alternativo, também compostos da fórmula (I) em que R^3 representa hidrogênio podem ser reagidos com compostos da fórmula 25 (IV) em presença de agentes auxiliares básicos de acordo com o esquema reacional (IX).

Esquema IX:



Os compostos necessários como substâncias de partida para execução da C-alquilação são, de modo geral, definidos pela fórmula (I) e já foram descritos em maiores detalhes no processo 1 mencionado anteriormente.

5 Na fórmula (I), A, B, R² e R³ possuem os significados mencionados anteriormente que já foram citados em relação à descrição das substâncias da fórmula geral (I) de acordo com a invenção; o substituinte R¹ significa hidrogênio.

10 Os compostos da fórmula (I) podem ser obtidos segundo os processos de preparação 1 até 3 mencionados acima.

De modo geral é vantajoso efetuar a C-alquilação em presença de diluentes. Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade tal, que a mistura reacional permaneça bem agitável durante todo o processo. Como diluentes para execução da C-alquilação são apropriados todos os solventes orgânicos inertes sob as condições reacionais.

15 Diluentes preferidos para execução da C-alquilação são éteres como terc-butiléter de metila, n-butiléter, anisol, fenetol, ciclo-hexilmetiléter, di-isopropiléter, di-isobutiléter, di-isoamiléter, etilenoglicoldimetiléter, tetra-hidrofurano, dioxano, diclorodietiléter e poliéter do óxido de etileno e/ou do

20 óxido de propileno.

No processo de acordo com a invenção é possível empregar também misturas dos solventes e diluentes mencionados.

Diluentes preferidos para execução do processo de acordo com a invenção são, no entanto, éteres como terc-butiléter de metila ou éteres

25 cíclicos como tetra-hidrofurano e dioxano.

A C-alkilação de compostos da fórmula (I) é efetuada, reagindo-se as mesmas com compostos da fórmula (IV) em presença de agentes auxiliares de reação básicos.

5 Como agente auxiliar de reação básico é apropriado, por exemplo, terc-butil-lítio.

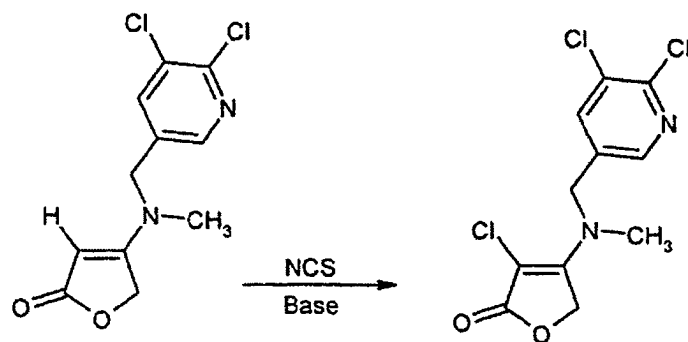
A duração da reação é, de modo geral, de 10 minutos a 48 horas.

A reação ocorre a temperaturas entre -100°C e $+20^{\circ}\text{C}$, de preferência entre -90°C e 10°C , particularmente preferido entre -80°C e 0°C .

10 Terminada a reação, o preparado reacional total é concentrado. Os produtos precipitados após processamento podem ser purificados de modo usual por recristalização, destilação no vácuo ou cromatografia em coluna (compare também os exemplos de preparação).

15 Para preparação dos compostos da fórmula (I), em que R^2 representa halogênio, de modo alternativo os compostos da fórmula (I) em que R^2 representa hidrogênio podem também ser reagidos com agentes de halogenação em presença de agentes auxiliares básicos segundo o esquema reacional (X).

Esquema X:



20 NCS: *N*-cloro-succinimida

Os compostos necessários como substâncias de partida para execução da halogenação são de modo geral definidos pela fórmula (I) e já foram descritos em maiores detalhes anteriormente.

25 Na fórmula (I), A, B, R^1 e R^3 possuem os significados mencionados anteriormente, que já foram citados em relação à descrição das subs-

tâncias da fórmula geral (I) de acordo com a invenção; o substituinte R² significa hidrogênio.

Os compostos da fórmula (I) podem ser obtidos segundo os processos de preparação 1 até 3 descritos acima.

5 De modo geral é vantajoso efetuar a halogenação em presença de diluentes. Diluentes são vantajosamente empregados em uma quantidade tal que a mistura reacional permaneça bem agitável durante todo o processo. Como diluentes para execução da halogenação são apropriados todos os solventes orgânicos inertes sob as condições reacionais.

10 Diluentes preferidos para execução da halogenação são, por exemplo, nitrilas, tais como acetonitrila, propionitrila, butironitrila, isobutironitrila, benzonitrila ou m-clorobenzonitrila.

No processo de acordo com a invenção também é possível empregar misturas dos solventes e diluentes mencionados.

15 Diluentes preferidos para execução do processo de acordo com a invenção são, no entanto, nitrilas como acetonitrila, propionitrila ou butironitrila.

Como agentes de halogenação para execução do processo de acordo com a invenção podem ser empregados todos os agentes de halogenação apropriados, por exemplo, compostos *N*-halogênio.

20 Como exemplos são mencionadas as *N*-halogênio-aminas como 1-clorometil-4-fluordiazoniabicyclo[2.2.2]octano-bis-(tetrafluorborato) (Selectfluor®), *N,N*-di-halogênio-aminas, amidas de ácido *N*-halogênio-carboxílico, éster do ácido *N*-halogênio-carbâmico, *N*-halogênio-ureia, *N*-halogênio-sulfonilamidas, *N*-halogênio-dissulfonilamidas, *N*-halogênio-sulfonilimidas, tais como *N*-flúor-bis[(trifluormetil)sulfonil]imida e diamidas de ácido *N*-halogênio-carboxílico tais como *N*-cloro-ftalimida, *N*-bromo-ftalimida, *N*-iodo-ftalimida, *N*-cloro-succinimida (NCS), *N*-bromo-succinimida (NBS), *N*-bromo-sacarina ou *N*-iodo-succinimida.

30 Agentes de halogenação preferidos para execução da halogenação são as diamidas de ácido *N*-halogênio-carboxílico ou 1-clorometil-4-fluordiazoniabicyclo[2.2.2]octano-bis-(tetrafluorborato) (Selectfluor®).

Como agentes auxiliares de reação básicos são apropriadas particularmente aminas terciárias como, por exemplo, trietilamina.

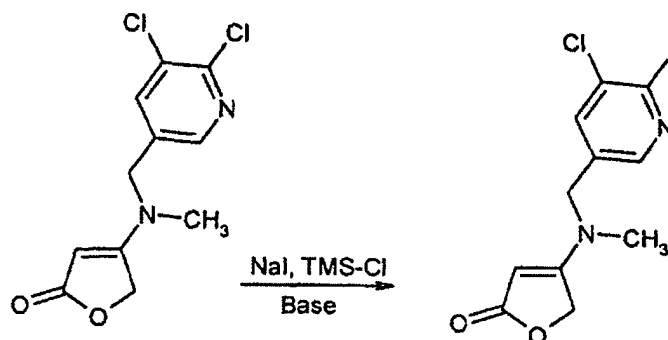
A duração da reação é de modo geral de 10 minutos a 48 horas.

A reação ocorre a temperaturas entre -10°C e $+100^{\circ}\text{C}$, de preferência entre 0°C e 60°C , particularmente preferido entre 10°C e temperatura ambiente.

Terminada a reação, o preparado reacional todo é concentrado. Os produtos precipitados após processamento podem ser purificados de modo usual por recristalização, destilação no vácuo ou cromatografia em coluna (compare também os exemplos de preparação).

Para preparação dos compostos da fórmula (I), em que A representa um radical pirid-3-ila 5,6-dissubstituído, de modo alternativo também compostos da fórmula (I), em que o radical pirid-3-ila na posição 6 pode representar um halogênio, particularmente cloro, bromo ou iodo, podem ser reagidos com halogenetos de metal apropriados e eventualmente em presença de reagentes especiais de acordo com o esquema reacional (XI).

Esquema XI:



TMS-Cl: cloreto de trimetilsilila

Os compostos necessários como substâncias de partida para a trans-halogenação são de modo geral definidos pela fórmula (I).

Na fórmula (I) A, B, R¹, R² e R³ possuem os significados mencionados anteriormente, que já foram citados em relação à descrição das substâncias da fórmula geral (I) de acordo com a invenção.

Os compostos da fórmula (I) podem ser obtidos segundo os processos de preparação 1 até 3 descritos acima.

De modo geral é vantajoso efetuar a trans-halogenação em presença de diluentes. Diluentes são vantajosamente empregados em quantidade tal que a mistura reacional permaneça bem agitada durante todo o processo. Como diluentes para execução da trans-halogenação são apropriados todos os solventes orgânicos inertes sob as condições reacionais.

Diluentes preferidos para execução da trans-halogenação são nitrilas como acetonitrila, propionitrila, butironitrila, isobutironitrila, benzonitrila, m-clorobenzonitrila, sulfóxido de dimetila, sulfóxido de tetrametileno, sulfóxido de dipropila, sulfóxido de benzilmetila, sulfóxido de di-isobutila, sulfóxido de dibutila ou sulfóxido de di-isoamila.

No processo de acordo com a invenção é possível empregar também misturas dos solventes e diluentes mencionados.

Diluentes preferidos para execução do processo de acordo com a invenção são, no entanto, nitrilas tais como acetonitrila, propionitrila e butironitrila e sulfóxido de dimetila.

A trans-halogenação de compostos da fórmula (I) é efetuada reagindo-se esses com halogenetos de metal apropriados e trialquilsilanos contendo halogênio.

Como halogenetos de metal apropriados para execução do processo de acordo com a invenção são apropriados sais de metais alcalinos. Como exemplos são mencionados, aqui, os fluoretos, cloretos, brometos ou iodetos de lítio, de sódio ou de potássio, particularmente o de sódio ou de potássio.

Como trialquilsilanos contendo halogênio, apropriados para execução do processo de acordo com a invenção, são apropriados de preferência trimetilsilanos. Como exemplo são mencionados, aqui, o clorotrimetilsilano (TMS-Cl e iodeto de sódio, para introdução de iodo), bromotrimetilsilano (TMS-Br, para introdução de bromo) ou trifluormetil-trimetilsilano (TMS-CF₃, para introdução de trifluormetila; Cottet, M. et al., Eur. J. Org. Chem. (2003), 1559).

A trans-halogenação de iodo para flúor pode ser efetuada segundo métodos conhecidos da literatura com fluoreto de potássio em pre-

sença de Kryptofix (4,7,13,16,21,24.hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosano).

A duração da reação perfaz de modo geral 10 minutos até 48 horas.

5 A reação ocorre a temperaturas entre -10°C e +160°C, de preferência entre +0°C e 140°C, particularmente preferido entre 10°C e +120°C.

Terminada a reação, o preparado reacional total é concentrado. Os produtos precipitados após processamento podem ser purificados de modo usual por recristalização, destilação no vácuo ou cromatografia em
10 coluna (compare também os exemplos de preparação).

Os compostos da fórmula (I) podem estar presentes eventualmente em diferentes formas polimorfas ou como mistura de diferentes formas polimorfas. Tanto os polimorfos puros como também as misturas de polimorfos são objeto da invenção e podem ser empregados de acordo com
15 a invenção.

As substâncias ativas de acordo com a invenção são apropriadas, com boa compatibilidade a plantas, vantajosa toxicidade de animais de sangue quente e boa compatibilidade com o meio ambiente, para a proteção de plantas e partes de plantas, para o aumento do rendimento da colheita,
20 aperfeiçoamento da qualidade do produto da colheita e para o combate de pragas animais, particularmente insetos, tetrânicos, helmintos, nematódeos e moluscos, que ocorrem na agricultura, horticultura, na criação de animais, na silvicultura, jardins e instalações para lazer, na proteção de materiais armazenados e proteção de material bem como no setor de higiene. Eles podem ser empregados de preferência como agentes de proteção para plan-
25 tas. Eles são ativos contra tipos sensíveis normais ou resistentes bem como contra todos os estágios ou estágios individuais de desenvolvimento. Às pragas mencionadas acima pertencem:

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

Da classe dos Arachnida, por exemplo, *Acarus siro*, *Aceria shel-*

- doni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus* spp., *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus mac-*
5 *tans*, *Metatetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Panony-*
chus spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes*
spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio mau-*
rus, *Stenotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vasates*
lycopersici.
- 10 Da classe dos Bivalva, por exemplo, *Dreissena* spp..
Da ordem dos Chilopoda, por exemplo, *Geophilus* spp., *Scutigera* spp..
Da ordem dos Coleoptera, por exemplo, *Acanthoscelides obtect-*
tus, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., *Amphimallon solstitialis*,
15 *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp.,
Apogonia spp., *Atomaria* spp., *Attagenus* spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus*
spp., *Ceuthorhynchus* spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopoli-*
tes spp., *Costelytra zealandica*, *Curculio* spp., *Cryptorhynchus lapathi*, *Der-*
mestes spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Faustinus cubae*, *Gibbium ps-*
20 *ylloides*, *Heteronychus arator*, *Hylamorpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hy-*
pera postica, *Hypothenemus* spp., *Lachnosterna consanguinea*, *Leptinotarsa*
decemlineata, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes*
aeneus, *Melolontha melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupac-*
tus xanthographus, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus su-*
25 *rinamensis*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochlea-*
riae, *Phyllophaga* spp., *Popillia japonica*, *Premnotrypes* spp., *Psylliodes c-*
hrysocephala, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sito-*
philus spp., *Sphenophorus* spp., *Sternechus* spp., *Symphyletes* spp., *Tene-*
brio molitor, *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus*
30 spp., *Zabrus* spp..
Da ordem dos Collembola, por exemplo, *Onychiurus armatus*.
Da ordem dos Dermaptera, por exemplo, *Forficula auricularia*.

Da ordem dos Diplopoda, por exemplo, *Blaniulus guttulatus*.

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

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

Da classe dos helmintos, por exemplo, *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Ancylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris lubricoides*, *Ascaris* spp., *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllbothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola* spp., *Haemonchus* spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostrongylus* spp., *Loa Loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Opisthorchis* spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosomen* spp., *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides* spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudospiralis*, *Trichostrongylus* spp., *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*.

Além disso, é possível controlar protozoários, tais como *Eimeria*.

Da ordem dos Heteroptera, por exemplo, *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., *Eurygaster* spp., *Heliopeltis* spp., *Horcias nobilellus*, *Leptocorisa* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus* spp., *Macropes excavatus*, *Miridae*, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pen-*

*tomidae, Piesma quadrata, Piezodorus spp., Psallus seriatus, Pseudacysta persea, Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scotinophora spp., Stephani-
tis nashi, Tibraca spp., Triatoma spp.*

- Da ordem dos Homoptera, por exemplo, *Acyrtosipon spp., Ae-
neolamia spp., Agonosцена spp., Aleurodes spp., Aleurolobus barodensis,
5 Aleurothrixus spp., Amrasca spp., Anuraphis cardui, Aonidiella spp., Apha-
nostigma piri, Aphis spp., Arboridia apicalis, Aspidiella spp., Aspidiotus spp.,
Atanus spp., Aulacorthum solani, Bemisia spp., Brachycaudus helichrysi,
Brachycolus spp., Brevicoryne brassicae, Calligypona marginata, Carneoce-
10 phala fulgida, Ceratovacuna lanigera, Cercopidae, Ceroplastes spp., Chae-
tosiphon fragaefolii, Chionaspis tegalensis, Chlorita onukii, Chromaphis ju-
glandicola, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Coccomytilus halli, Coc-
cus spp., Cryptomyzus ribis, Dalbulus spp., Dialeurodes spp., Diaphorina
spp., Diaspis spp., Doralis spp., Drosicha spp., Dysaphis spp., Dysmicoccus
15 spp., Empoasca spp., Eriosoma spp., Erythroneura spp., Euscelis bilobatus,
Geococcus coffeae, Homalodisca coagulata, Hyalopterus arundinis, Icerya
spp., Idiocerus spp., Idioscopus spp., Laodelphax striatellus, Lecanium spp.,
Lepidosaphes spp., Lipaphis erysimi, Macrosiphum spp., Mahanarva fimbrio-
lata, Melanaphis sacchari, Metcalfiella spp., Metopolophium dirhodum, Mo-
20 nellia costalis, Monelliopsis pecanis, Myzus spp., Nasonovia ribisnigri, Ne-
photettix spp., Nilaparvata lugens, Oncometopia spp., Orthezia praelonga,
Parabemisia myricae, Paratrioza spp., Parlatoria spp., Pemphigus spp., Pe-
regrinus maidis, Phenacoccus spp., Phloeomyzus passerinii, Phorodon hu-
muli, Phylloxera spp., Pinnaspis aspidistrae, Planococcus spp., Proto-
25 pulvinaria pyriformis, Pseudaulacaspis pentagona, Pseudococcus spp., Psyl-
la spp., Pteromalus spp., Pyrrilla spp., Quadraspidiotus spp., Quesada gigas,
Rastrococcus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoides titanus,
Schizaphis graminum, Selenaspidus articulatus, Sogata spp., Sogatella furci-
fera, Sogatodes spp., Stictocephala festina, Tenalaphara malayensis, Tino-
30 callis caryaefoliae, Tomaspis spp., Toxoptera spp., Trialeurodes vaporario-
rum, Trioza spp., Typhlocyba spp., Unaspis spp., Viteus vitifolii.*

Da ordem dos Hymenoptera, por exemplo, *Diprion spp., Hop-*

locampa spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..

Da ordem dos Isopoda, por exemplo, *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Da ordem dos Isoptera, por exemplo, *Reticulitermes* spp., *Odon-*
5 *otermes* spp..

Da ordem dos Lepidoptera, por exemplo, *Acronicta major*, *Aedia*
leucomelas, *Agrotis* spp., *Alabama argillacea*, *Anticarsia* spp., *Barathra bras-*
sicae, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia podana*, *Capua*
reticulana, *Carpocapsa pomonella*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., *Choris-*
10 *toneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Earias insulana*,
Ephestia kuehniella, *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria*
mellonella, *Helicoverpa* spp., *Heliothis* spp., *Hofmannophila pseudospretella*,
Homona magnanima, *Hyponomeuta padella*, *Laphygma* spp., *Lithocolletis*
blancardella, *Lithophane antennata*, *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria* spp.,
15 *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Mocis repanda*, *Mythimna sepa-*
rata, *Oria* spp., *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*,
Phyllocnistis citrella, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prodenia* spp., *Pseu-*
daletia spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Spodoptera* spp.,
Thermesia gemmatalis, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix viridana*,
20 *Trichoplusia* spp..

Da ordem dos Orthoptera, por exemplo, *Acheta domesticus*,
Blatta orientalis, *Blattella germanica*, *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*,
Locusta spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta americana*, *Schistocerca grega-*
ria.

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

Da ordem dos Symphyla, por exemplo, *Scutigera* spp.

Da ordem dos Thysanoptera, por exemplo, *Baliothrips biformis*,
Enneothrips flavens, *Frankliniella* spp., *Heliothrips* spp., *Hercinothrips femo-*
30 *ralis*, *Kakothrips* spp., *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Taenio-*
thrips cardamoni, *Thrips* spp..

Da ordem dos Thysanura, por exemplo, *Lepisma saccharina*.

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

Os compostos de acordo com a invenção, em determinadas concentrações ou quantidades de emprego, podem ser empregados eventualmente também como herbicidas, "safeners", reguladores de crescimento
 10 ou composições para o aperfeiçoamento das propriedades das plantas, ou como microbicidas, por exemplo, como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (inclusive composições contra viroides) ou como composição contra MLO (organismo tipo micoplasma) e RLO (organismo tipo Rickettsia). Eles podem ser empregados eventualmente também como produtos intermediários ou pré-produtos para a síntese de outras substâncias ativas.
 15

As substâncias ativas podem ser transformadas nas formulações usuais, tais como soluções, emulsões, pós para pulverização, suspensões à base de água e de óleo, pós, pós polvilháveis, pastas, pós solúveis, granulados solúveis, granulados para espalhamento, concentrados em suspensão-
 20 emulsão, materiais naturais impregnados com substância ativa, materiais sintéticos impregnados com substâncias ativas, fertilizantes bem como encapsulamentos finíssimos em substâncias polímeras.

Estas formulações são preparadas de maneira conhecida, por exemplo, pela mistura das substâncias ativas com diluentes, isto é, solventes líquidos e/ou veículos sólidos, eventualmente com emprego de agentes
 25 tensoativos, isto é, agentes emulsificantes e/ou agentes dispersantes e/ou agentes promotores de espumas. A preparação das formulações ocorre ou em instalações apropriadas ou também antes ou durante o uso.

Como substâncias auxiliares podem ser empregadas aquelas
 30 substâncias que são apropriadas para conferir determinadas propriedades às composições propriamente ou e/ou preparações derivadas daquelas (por exemplo, caldos de pulverização, desinfecção de sementes), como determi-

nadas propriedades técnicas e/ou também particulares propriedades biológicas. Como agentes auxiliares típicos são considerados: diluentes, solventes e veículos.

Como diluentes são apropriados, por exemplo, água, líquidos
 5 químicos orgânicos polares e não polares, por exemplo, da classe dos hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos (como parafinas, alquilbenzóis, alquilnaftalinas, clorobenzenos), dos álcoois e polióis (que podem ser eventualmente também substituídos, eterificados e/ou esterificados), das cetonas
 10 (como acetona, ciclo-hexanona), ésteres (também graxas e óleos) e (poli)éteres, das aminas simples e substituídas, amidas, lactamas (como *N*-alquilpirrolidona) e lactonas, das sulfonas e sulfóxidos (como dimetilsulfóxido).

No caso de emprego de água como diluente, podem ser empregados, por exemplo, também solventes orgânicos como agentes auxiliares
 15 de dissolução. Como solventes líquidos devem ser considerados essencialmente: aromáticos tais como xileno, tolueno, ou alquilnaftalinas, aromáticos clorados e hidrocarbonetos alifáticos clorados, tais como clorobenzenos, cloreto de etileno ou cloreto de metileno, hidrocarbonetos alifáticos tais como ciclohexano ou parafinas, por exemplo frações de petróleo, óleos vegetais e minerais, álcoois tais como butanol ou glicol bem como seus éteres e ésteres,
 20 cetonas tais como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ou ciclohexanona, solventes fortemente polares como dimetilsulfóxido, bem como água.

Como veículos sólidos são apropriados:
 25 por exemplo sais de amônio e farinhas minerais naturais tais como caulim, alumina, talco, greda, quartzo, atapulgita, montmorilonita ou terra diatomácea e farinhas minerais sintéticas, tais como ácido silícico altamente disperso, óxido de alumínio e silicatos, como veículos sólidos para granulados são considerados: por exemplo, minerais naturais quebrados e fracionados, tais
 30 como calcita, mármore, pedra-pomes, sepiolita, dolomita bem como granulados sintéticos de farinhas orgânicas e inorgânicas, bem como granulados de material orgânico tal como papel, serraduras, cascas de coco, espigas de

milho e caules de tabaco; como agente de emulsão e/ou agentes promotores de espumas mencionam-se: por exemplo emulsionantes aniônicos e não iônicos, tais como éster do ácido graxo polioxietileno, éter do álcool graxo polioxietileno, por exemplo alquilaril-polglicoléteres, alquilsulfonatos, alquil-

5 sulfatos, arilsulfonatos, bem como hidrolisados de albumina; como agente de dispersão são apropriadas substâncias não-iônicas e/ou iônicas, por exemplo da classe dos éteres de álcool-POE e/ou POP, ácido e/ou ésteres POP-POE, éteres de alquil-arila e/ou POP-POE, adutos graxos e/ou POP- POE, derivados de POE- e/ou POP-poliol, adutos de POE- e/ou POP-sorbitano ou

10 -açúcar, alquil ou aril sulfatos, sulfonatos e fosfatos ou os adutos correspondentes de éter PO. Além de oligo- ou polímeros apropriados, por exemplo, a partir de monômeros vinílicos, de ácido acrílico, de EO e/ou PO sozinhos ou em combinação com, por exemplo, (poli)álcoois ou (poli)aminas. Além disso, podem ser empregados lignina e seus derivados de ácido sulfônico, celulo-

15 ses simples e modificadas, ácidos sulfônicos aromáticos e/ou alifáticos bem como seus adutos com formaldeído.

Nas formulações podem ser empregados agentes adesivos tais como carboximetil celulose, polímeros naturais e sintéticos, em forma de pó, de grãos, ou em forma de látex, tais como goma arábica, álcool polivinílico,

20 acetato de polivinila, bem como fosfolipídios naturais, tais como cefalinas e lecitinas e fosfolipídios sintéticos.

Podem ser empregados corantes como pigmentos inorgânicos, por exemplo óxido de ferro, óxido de titânio, azul de ferrocianeto e corantes orgânicos, tais como corantes de alizarina, azo corantes e metalftalocianina

25 e substâncias nutrientes em traço tais como sais de ferro, de manganês, de boro, de cobre, de cobalto, de molibdênio e de zinco.

Outros aditivos podem ser substâncias aromáticas, óleos minerais ou vegetais eventualmente modificados, ceras e substâncias nutrientes (também substâncias nutrientes em traço), bem como sais de ferro, de man-

30 ganês, de boro, de cobre, de cobalto, de molibdênio e de zinco.

Além disso, podem ser contidos estabilizadores como estabilizadores de baixa temperatura, conservantes, agentes de proteção contra oxi-

dação, agentes de proteção contra luz ou outros agentes aperfeiçoadores de estabilidade química e/ou física.

As formulações contêm, de modo geral, entre 0,01 e 98% em peso de substância ativa, de preferência entre 0,5 e 90%.

- 5 A substância ativa de acordo com a invenção pode estar presente em suas formulações usuais no comércio bem como nas formas de aplicação preparadas a partir destas formulações em mistura com outras substâncias ativas, tais como inseticidas, iscas, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, substâncias reguladoras do crescimento, herbicidas, "safeners", fertilizantes ou semiquímicos.

Componentes particularmente favoráveis, são, por exemplo, os seguintes:

Fungicidas:

Inibidores da síntese do ácido nucleico:

- 15 benalaxila, benalaxil-M, bupirimato, quiralaxila, clozilacon, dimetirimol, etirimol, furalaxila, himexazol, metalaxila, metalaxil-M, ofurace, oxadixila, ácido oxolínico

inibidores da mitose e da divisão celular

- benomila, carbendazim, dietofencarb, fuberidazol, pencicurona, tiabendazol, metil-tiofanato, zoxamida

inibidores da cadeia respiratória - complexo I

diflumentorim

inibidores da cadeia respiratória - complexo II

- boscalida, carboxin, fenfuram, flutolanila, furametpir, mepronila, oxicarboxin, pentiopirad, tifulzamida

inibidores da cadeia respiratória - complexo III

- azoxistrobin, ciazofamid, dimoxistrobin, enestrobin, famoxadona, fenamidon, fluoxastrobin, cresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobin, piraclostrobin, picoxistrobin, trifloxistrobin

- 30 desacopladores

dinocap, fluazinam

inibidores da produção de ATP

- acetato de fentina, cloreto de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam
 inibidores da biossíntese do aminoácido e da proteína
 andoprim, blasticidin-S, ciprodinila, casugamicina, hidrato de cloridrato de
 casugamicina, mepanipirim, pirimetanila
- 5 inibidores da transdução do sinal
 fenciclonila, fludioxonila, quinoxifen
 inibidores da síntese do lipídio e das membranas
 clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolin ampropilfos, potássio-
 ampropilfos, edifenfos, iprobenfos (IBP), isoprotiolan, pirazofos
- 10 tolclofos-metila, bifenila
 iodocarb, propamocarb, cloridrato de propamocarb
 inibidores da biossíntese do ergosterol
 fenexamida,
 azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoco-
 15 nazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol,
 fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol,
 imibenconazol, ipconazole, metconazol, miclobutanila, paclobutrazol, penco-
 nazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol,
 triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalila, sulfa-
 20 to de imazalila, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, trifo-
 rina, pefurazoato, procloraz, triflumizol, viniconazol,
 aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidi-
 na, spiroxamina,
 naftifina, piributicarb, terbinafina
- 25 inibidores da síntese da parede celular
 bentiavalicarb, bialafos, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, polioxinas, polioxo-
 rim, validamicina A
 inibidores da biossíntese da melanina
 capropamid, diclocimet, fenoxanila, ftalida, piroquilon, triciclazol
- 30 indutores de resistência
 acibenzolar-S-metila, probenazol, tiadinil
 compostos multissítio

captafol, captan, clorotalonila, sais de cobre tais como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre e misturas bordeaux, diclofluanida, ditianona, dodina, base livre de dodina, ferbam, folpet, fluorfolpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, mancobre, mancozeb, maneb, metiram, metiram zinco, propineb, enxofre e preparados de enxofre contendo polissulfeto de cálcio, tiram, tolilfluanida, zineb, ziram

Mecanismos desconhecidos

amibromdol, bentiazol, betoxazin, capsimicina, carvona, quinometionato, clo-ropicrina, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanila, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofeno, dicloran, difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, difenilamina, etaboxam, ferimzon, flumetover, flusulfamida, fluopicolida, fluorimida, hexaclorobenzeno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metassulfo-carb, metrafenona, isotiocianato de metil, mildiomicina, natamicina, dimetil ditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropila, octilinona, oxamocarb, oxifentii-na, pentaclorofenol e sais, 2-fenilfenol e sais, piperalin, propanosina-sódio, proquinazid, pirrolnitrina, quintozen, tecloftalam, tecnazen, triazóxido, tricla-mida, zarilamida e 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, *N*-(4-cloro-2-nitrofenil)-*N*-etil-4-metilbenzenossulfonamida, 2-amino-4-metil-*N*-fenil-5-tiazolcarboxamida, 2-cloro-*N*-(2,3-di-hidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)ciclo-heptanol, 2,4-di-hidro-5-metóxi-2-metil-4-[[[1-[3-(trifluormetil)-fenil]-etilideno]-amino]-óxi]-metil]-fenil]-3H-1,2,3-triazol-3-ona (185336-79-2), 1-(2,3-di-hidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metila, 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrila, 2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-.alfa.-(metoximetileno)-benzacetato, 4-cloro-alfa-propinilóxi-*N*-[2-[3-metóxi-4-(2-propinilóxi)fenil]etil]benzacetamida de metila, (2S)-*N*-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]óxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanoamida, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorfenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorfenil)-*N*-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil]-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-*N*-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-

- (2,4,6-trifluorfenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, *N*-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, *N*-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butóxi-6-iodo-3-propilbenzopiranon-4-ona, *N*-{(Z)-[(ciclopropilmetóxi)imino][6-(difluormetóxi)-2,3-difluorfenil]metil}-2-benzacetamida, *N*-(3-etil-3,5,5-trimetilciclo-hexil)-3-formilamino-2-hidroxibenzamida, 2-[[[1-[3(1-flúor-2-fenil-etil)óxi]fenil]etilideno]amino]óxi]metil]-alfa-(metóxi-imino)-*N*-metil-alfaE-benzacetamida, *N*-{2-[3-cloro-5-(trifluormetil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluormetil)benzamida, *N*-(3',4'-dicloro-5-fluorbifenil-2-il)-3-(difluormetil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, *N*-(6-metóxi-3-piridinil)ciclopropanocarboxamida, ácido 1-[(4-metoxifenóxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, ácido O-[1-[(4-metoxifenóxi)metil]-2,2-dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carbotióico, 2-(2-[[6-(3-cloro-2-metifenóxi)-5-fluorpirimidin-4-il]óxi]fenil)-2-(metóxi-imino)-*N*-metilacetamida.

15 **Bactericidas:**

Bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetil ditiocarbamato de níquel, casugamicina, octilina, ácido furano-carboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomicina, tecloftalam, sulfato de cobre e outras preparações de cobre.

Inseticidas / acaricidas / nematocidas:

20 Inibidores de acetilcolinesterase (AChE)

Carbamatos,

por exemplo, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alixicarb, aminocarb, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarila, carbofurano, carbosulfano, cloetocarb, dimetilan, etiofencarb, fenobucarb, fenotiocarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metam-sódio, metiocarb, metomila, metolcarb, oxamila, pirimicarb, promecarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, xililcarb, triazamato

- 25 Organofosfatos, por exemplo acefato, azametifos, azinfos (-metila, -etila), bromofos-etila, bronfenvinfos (-metila), butatiofos, cadusafos, carbofenotio-
na, cloretoxifos, clorofenvinfos, cloromefos, cloropirifos (-metila/-etila), cou-
mafos, cianofenfos, cianofos, clorofenvinfos, demeton-S-metila, demeton-S-
30 metilsulfona, dialifos, diazinona, diclofentiona, diclorvos/DDVP, dicrotofos,

dimetoato, dimetilvinfos, dioxabenzofos, dissulfotona, EPN, etiona, etoprofos, etrimfos, fanfur, fenamifos, fenitrotriona, fensulfotona, fentiona, flupirazofos, fonofos, formotiona, fosmetilano, fostiazato, heptenofos, iodofenfos, iprobenfos, isazofos, isofenfos, O-salicilato de isopropila, isoxationa, malationa, me-

5 carbam, metacrifos, metamidofos, metidationa, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metila, paration (-metila/-etila), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, fosfocarb, foxima, pirimifos (-metila/-etila), profenofos, propafos, propetamfos, protiofos, protoato, piraclofos, piridafentiona, piridationa, quinalfos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, teme-

10 fos, terbufos, tetraclorovinfos, tiometona, triazofos, triclorfon, vamidotona

Moduladores do canal de sódio / bloqueador do canal de sódio dependente de tensão

Piretroides,

por exemplo acrinatrina, aletrina (d-cis-trans, d-trans), beta-ciflutrina, bifentri-

15 na, bioaletrina, isômero de bioaletrina-S-ciclopentila, bioetanometrina, bio-permetrina, biorresmetrina, clovaportrina, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, clocitrina, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina (alfa-, beta-, teta-, zeta-), cifenotrina, deltametrina, empentrina (isômero 1R), esfenvalerato, etofenprox, fenflutrina, fenpropatrina, fenpiritrina, fenvalerato,

20 flubrocitrinato, flucitrinato, flufenprox, flumetrina, fluvalinato, fubfenprox, gamma-cihalotrina, imiprotrina, cadertrina, lambda-cihalotrina, metoflutrina, per-metrina (cis-, trans-), fenotrina (isômero 1R trans), praletrina, proflutrina, pro-trifenbute, piresmetrina, resmetrina, RU 15525, silafluofeno, fluvalinato de orvalho, teflutrina, teraletrina, tetrametrina (isômero 1R), tralometrina, trans-

25 flutrina, ZXI 8901, piretrina (piretrum)

DDT

Oxadiazinas,

por exemplo, indoxacarb

semicarbazon,

30 por exemplo metaflumizon (BAS3201)

Agonistas / antagonistas de receptor de acetilcolina

Cloronicotinilas,

por exemplo, acetamiprida, clotianidina, dinotefuran, imidacloprida, nitenpi-
ram, nitiazina, tiacloprida, imidaclopriz, AKD-1022, tiametoxam

Nicotinas, bensultap, cartap

Moduladores de receptor de acetilcolina

5 espinosinas,

por exemplo, espinosad, espinetoram (XDE-175)

Antagonistas de canal de cloreto controlado por GABA

Organocloros,

por exemplo, canfecloro, clordano, endossulfan, gama-HCH, HCH, heptaclo-

10 ro, lindano, metoxicloro

Fiproles,

por exemplo, acetoprol, etiprol, fipronila, pirafluprol, piriprol, vaniliprol

Ativadores de canal de cloreto

Mectinas,

15 por exemplo, abamectina, emamectina, benzoato de emamectina, ivermecti-
na, lepimectina, milbemicina

Miméticos de hormônio juvenil,

por exemplo, diofenolan, epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, quinopreno,
metopreno, piriproxifeno, tripreno

20 Agonistas de ecdisona /disruptores

Diacilhidrazinas,

por exemplo, cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida

Inibidores de biossíntese de quitina

Benzoilureias,

25 por exemplo, bistriflurona, clofluazurona, diflubenzurona, fluazurona, fluciclo-
xurona, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, noviflumuro-
na, penflurona, teflubenzurona, triflumurona

Buprofezina

Ciromazina

30 Inibidores da fosforilação oxidativa, disruptores de ATP

Diafentiurona

Compostos de estanho orgânicos,

- por exemplo, azociclotina, cihexatina, óxidos de fenbutatina
- Desacopladores de fosforilação oxidativa pela quebra do gradiente do próton H
- Pirróis,
- 5 por exemplo, clorofenapir
- Dinitrofenóis,
- por exemplo, binapacril, dinobutona, dinocap, DNOC
- Inibidores de transporte de elétron do lado-I
- METI's,
- 10 por exemplo, fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad
- Hidrametilnona
- Dicofol
- Inibidores de transporte de elétron do lado-II
- 15 Rotenona
- Inibidores de transporte de elétron do lado-III
- Acequinocila, fluacipirim
- Disruptores microbianos da membrana intestinal de insetos
- Linhagens de *Bacillus thuringiensis*
- 20 Inibidores de síntese de gordura
- ácidos tetrônicos,
- por exemplo, espiroclorfen, espiromesifeno
- ácidos tetrâmicos,
- por exemplo, espirotetramato
- 25 carboxamidas,
- por exemplo, flonicamida
- Agonistas octopaminérgicos,
- por exemplo, amitraz
- Inibidores de ATPase estimulada por magnésio,
- 30 propargita
- análogos a nereistoxina
- por exemplo, hidrogenoxalato de tiociclam, tiossultap-sódio

Agonistas do receptor de rianodina,
dicarboxamidas do ácido benzóico,
por exemplo flubendiamida
antranilamidas,

- 5 por exemplo, rinaxipir (3-bromo-*N*-{4-cloro-2-metil-6-
[(metilamino)carbonil]fenil}-1-(3-cloropiridin-2-il-1H-pirazol-5-carboxamida)

Produtos biológicos, hormônio ou feromônios

azadiractina, *Bacillus spec.*, *Beauveria spec.*, codlemone, *Metarrhizium spec.*, *Paecilomyces spec.*, thuringiensin, *Verticillium spec.*

- 10 Substâncias ativas com mecanismos de efeitos desconhecidos ou não específicos

Agentes de absorção de gás, por exemplo, fosfitos de alumínio, brometos de metila, fluoretos de sulfurila

Inibidores de devoração, por exemplo, crielita, flonicamid, pimetrozina

- 15 Inibidores de crescimento de ácaros,
por exemplo, clofentezina, etoxazole, hexitiazox

Amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, buprofezina, cinometionato, clorodimeform, clorobenzilato, cloropicrina, clotiazoben, ciclopreno, ciflumetofeno, diciclanila, fenoxacrim, fentrifanila, flubenzimina, flufenerim, flutenzina, gossiplure, hidrametilnona, japonilure, metoxadiazona, petróleo, butóxidos de piperonila, oleato de potássio, piridalila, sulfluramida, tetradifona, tetrasul, triaratenos, verbutina

- 25 Também é possível uma mistura com outras substâncias ativas conhecidas, como herbicidas, fertilizantes, reguladores de crescimento, "safeners", semiquímicos, ou também com agentes para o aperfeiçoamento das propriedades vegetais.

- 30 As substâncias ativas, no emprego como inseticidas, podem, além disso, estar presentes em suas formulações usuais no comércio bem como nas formas de aplicação preparadas a partir dessas formulações, em mistura com sinérgicos. Sinérgicos são compostos através dos quais o efeito das substâncias ativas é aumentado, sem que o sinérgico adicionado precise ser propriamente ativo.

As substâncias ativas de acordo com a invenção podem, além disso, no emprego como inseticidas, estar presentes em suas formulações usuais no comércio bem como nas formas de aplicação preparadas a partir dessas formulações em mistura com substâncias inibidoras que evitam a
5 decomposição da substância ativa após aplicação no ambiente das plantas, sobre a superfície de partes de plantas ou em tecidos vegetais.

O teor de substância ativa das formas de aplicação preparadas a partir das formulações usuais no comércio pode variar dentro de amplos limites. A concentração de substâncias ativas das formas de aplicação pode
10 situar-se entre 0,00000001 até 95% em peso de substância ativa, de preferência entre 0,00001 e 1% em peso.

A aplicação ocorre de modo usual apropriado a uma das formas de aplicação.

De acordo com a invenção, podem ser tratadas todas as plantas
15 e partes de plantas. Sob plantas são consideradas aqui todas as plantas e populações de plantas, tais como plantas selvagens desejadas e indesejadas ou plantas de cultura (inclusive plantas de cultura naturalmente presentes). Plantas de cultura podem ser plantas que são obtidas por meio de métodos de cultivo e de otimização convencionais ou por métodos biotecnológicos e de tecnologia genética ou combinações desses métodos, inclusive as
20 plantas transgênicas e inclusive os tipos de plantas que podem ser protegidas ou não podem ser protegidas por leis de proteção das espécies. Sob partes de plantas devem ser considerados todas as partes aéreas e subterrâneas e órgãos de plantas, tais como broto, folha, flor e raiz, sendo que são
25 mencionados, por exemplo, folhas, agulha, caule, tronco, flores, corpos de frutas, frutos e sementes, bem como raízes, tubérculos e rizomas. Às partes de plantas pertence também produto de colheita bem como material de reprodução vegetativa e generativa, por exemplo, estacas, tubérculos, rizomas, estaca lenhosa e sementes.

30 O tratamento de acordo com a invenção das plantas e partes de plantas com as substâncias ativas ocorre diretamente ou pela ação em seus arredores, seu espaço vital ou local de armazenamento segundo os métodos

de tratamento usuais, por exemplo, por meio de imersão, pulverização, vaporização, nebulização, espalhamento, aplicação, injeção e em material de reprodução, particularmente em sementes, além disso por meio de invólucro de uma ou mais camadas.

5 O tratamento de acordo com a invenção das plantas e partes de plantas com as combinações de substâncias ativas ocorre diretamente ou pela ação em seus arredores, seu espaço vital ou local de armazenamento segundo os métodos de tratamento usuais, por exemplo, por meio de imersão, pulverização, vaporização, nebulização, espalhamento, aplicação, injeção e em material de reprodução, particularmente em sementes, além disso
10 por meio de invólucro de uma ou mais camadas.

 As misturas de acordo com a invenção são particularmente apropriadas para o tratamento de sementes. De preferência devem ser mencionadas aqui as combinações de acordo com a invenção mencionadas acima como preferidas ou particularmente preferidas. Assim, grande parte dos danos causados por pragas em plantas cultivadas ocorre pela infestação das sementes enquanto armazenadas e após a introdução das sementes no solo bem como durante e imediatamente após a germinação das plantas. Esta fase é particularmente crítica, já que as raízes e rebentos das plantas em
15 crescimento são particularmente sensíveis e o menor dano pode levar a planta à morte. Há, pois, um interesse particularmente grande em proteger as sementes e os brotos das plantas através do uso de agentes apropriados.

 O combate de pragas por meio de tratamento das sementes de plantas é há muito conhecido e é objeto de constantes aperfeiçoamentos. Ainda assim, no tratamento de sementes se apresenta uma série de problemas que nem sempre podem ser solucionados satisfatoriamente. Assim, é desejável desenvolver processos para a proteção das sementes e das plantas em brotação que dispense a aplicação adicional de agentes protetores de plantas após a semeadura ou após a emergência das plantas. É ainda
25 desejável otimizar a quantidade de substância ativa empregada de forma que as sementes e as plantas em brotação sejam protegidas o mais possível contra o ataque das pragas sem contudo danificar as plantas propriamente
30

com a substância ativa empregada. Processos para o tratamento de sementes deveriam levar em consideração também as propriedades inseticidas intrínsecas de plantas transgênicas, a fim de alcançar proteção máxima das sementes e também das plantas em brotação, com emprego mínimo de composições praguicidas.

A presente invenção refere-se pois particularmente a um processo para proteção de sementes e plantas em brotação contra ataque de pragas, no qual as sementes são tratadas com uma composição de acordo com a invenção. A invenção refere-se igualmente ao uso da composição e acordo com a invenção ao tratamento de sementes para proteção das sementes e das plantas oriundas das mesmas contra pragas. Além disso, a invenção refere-se a sementes que foram tratadas com uma composição de acordo com a invenção para proteção contra pragas.

Uma das vantagens da presente invenção é que, em virtude das propriedades sistêmicas especiais das composições de acordo com a invenção, o tratamento das sementes com estas composições protege contra pragas não somente as sementes, mas também as plantas delas originadas após a germinação. Desta maneira, o tratamento imediato da cultura por ocasião da sementeira ou logo após, pode ser dispensado.

Outra vantagem consiste no aumento sinérgico do efeito inseticida das composições de acordo com a invenção em relação à substância ativa inseticida individual, que ultrapassa a eficácia a ser esperada das duas substâncias ativas quando empregadas individualmente. Vantajoso também é o aumento sinérgico da eficácia fungicida das composições de acordo com a invenção em relação à substância ativa fungicida individual, que ultrapassa a eficácia a ser esperada da substância ativa individualmente empregada. Com isto é possibilitada uma otimização da quantidade das substâncias ativas empregadas.

É considerado igualmente vantajoso que as misturas de acordo com a invenção também podem ser usadas para sementes transgênicas, sendo que as plantas provenientes destas sementes são capazes de expressar uma proteína direcionada contra pragas. Pelo tratamento de tais

sementes com as composições de acordo com a invenção, determinadas pragas já podem ser controladas meramente pela expressão da proteína por exemplo inseticida e, adicionalmente, preservadas contra danos pelas composições de acordo com a invenção.

5 As composições de acordo com a invenção são apropriadas para proteção de sementes de plantas de qualquer tipo, tal como já mencionado acima, empregadas na agricultura, em estufas, na silvicultura ou na horticul-
tura. Aqui trata-se particularmente de sementes de milho, amendoim, canola, colza, papoula, soja, algodão, beterrabas (por exemplo, beterraba açu-
10 careira e beterraba forrageira), arroz, painço, trigo, cevada, aveia, centeio, girassol, tabaco, batatas ou legumes (por exemplo, tomates, crucíferas. As composições de acordo com a invenção são igualmente apropriadas para o tratamento de sementes de frutíferas e legumes, como já mencionado anteriormente. Particularmente importante é o tratamento das sementes de mi-
15 lho, soja, algodão, trigo e canola ou colza.

 Como já mencionado acima, também é particularmente importante o tratamento de sementes transgênicas com uma composição de acordo com a invenção. Trata-se, aqui, de sementes de plantas que, via de regra, contêm pelo menos um gene heterólogo que comanda a expressão de
20 um polipeptídeo com propriedades inseticidas especiais. Os genes heterólogos em sementes transgênicas podem ser derivados de micro-organismos como *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* ou *Gliocladium*. A presente invenção é particularmente apropriada para o tratamento de sementes transgênicas que contenham pelo menos
25 um gene heterólogo derivado de *Bacillus* sp. e cujo produto genético apresenta eficácia contra *Pyralida* do milho e/ou *Hepialidae* do milho ("Maiswurzel-Bohrer"). De modo particularmente preferido trata-se de um gene heterólogo que deriva do *Bacillus thuringiensis*.

 No âmbito da presente invenção, a composição de acordo com a
30 invenção é aplicada, sobre as sementes, sozinha ou em uma formulação apropriada. A semente é tratada, de preferência, em um estado em que seja estável o suficiente para que nenhum dano ocorra durante o tratamento. Em

geral, o tratamento das sementes pode ser feito a qualquer momento entre a colheita e a semeadura. Normalmente são empregadas sementes que foram previamente separadas da planta e isentas de espigas, cascas, talos, invólucros, pelos ou polpas de fruta.

5 De modo geral, durante o tratamento das sementes é preciso observar que a quantidade da composição de acordo com a invenção e/ou de outros aditivos aplicados sobre as sementes seja escolhida de forma a não afetar a germinação das sementes ou danificar as plantas nascidas a partir delas. Sobretudo, isto deve ser observado em todas as substâncias
10 ativas que em determinadas quantidades de emprego possam apresentar efeitos fitotóxicos.

Como já mencionado acima, todas as plantas e suas partes podem ser tratadas de acordo com a invenção. Em uma forma de execução preferida são tratados tipos de plantas e variedades de plantas encontradas
15 na forma nativa ou que foram obtidas pelos métodos de reprodução biológica tradicionais, como cruzamentos ou fusão de protoplastos, bem como suas partes. Em outra forma de execução preferida, são tratadas plantas transgênicas e espécies de plantas que foram obtidas por métodos da engenharia genética eventualmente em combinação com métodos convencionais (orga-
20 nismos geneticamente modificados) e suas partes. O conceito "partes" ou "partes de plantas" já foi esclarecido acima.

De modo particularmente preferido são tratadas de acordo com a invenção plantas de cultivares, em cada caso, comercialmente obteníveis ou em uso. Sob cultivares devem ser entendidas plantas com novas proprie-
25 dades cultivadas tanto pelo cultivo tradicional, por mutagênese ou por técnicas de DNA recombinante. Estas podem ser espécies, biótipos ou genótipos.

Dependendo das espécies de plantas ou cultivares, sua localização e condições de desenvolvimento (solos, clima, período vegetativo, nutrientes), em virtude do tratamento de acordo com a invenção, podem surgir
30 também efeitos superaditivos (sinérgicos). Assim, por exemplo, quantidades de aplicação reduzidas e/ou aumento do espectro de ação e/ou aumento do efeito das substâncias e composições empregadas de acordo com a inven-

ção, possibilitam melhor crescimento das plantas, maior tolerância contra a seca ou contra teor de água ou de sal no solo, floração mais abundante, colheita facilitada, aceleração de maturação, maior produção, qualidade melhorada e/ou maior valor nutritivo dos produtos finais, aumentada estabilidade ao armazenamento e/ou melhorada processabilidade dos produtos colhidos, que superam os efeitos esperados.

As plantas transgênicas ou cultivares preferidos (obtidas através da engenharia genética) a serem tratados de acordo com a invenção incluem todas as plantas que receberam material genético pela modificação da tecnologia genética, que confere a essas plantas propriedades valiosas particularmente vantajosas. Exemplos de tais propriedades são melhor crescimento das plantas, tolerância mais elevada em relação a temperaturas mais baixas ou mais altas, maior tolerância à seca ou ao teor de água ou de sal no solo, floração mais abundante, maior facilidade de colheita, aceleração na maturação, maior produtividade, melhor qualidade e/ou valor nutritivo mais elevado do produto da colheita, maior estabilidade ao armazenamento e/ou melhor processabilidade dos produtos da colheita. Outros exemplos particularmente enfatizados para tais propriedades são: melhor defesa das plantas contra pragas animais e microbianas, tais como contra insetos, ácaros, fungos fitopatogênicos, bactérias e/ou vírus e também tolerância mais elevada das plantas contra determinadas substâncias ativas de efeito herbicida. Como exemplos de plantas transgênicas são mencionadas as importantes plantas de cultura como cereais (trigo e arroz), milho, soja, batatas, beterraba, tomates, ervilhas e outros legumes, algodão, tabaco, colza, bem como frutíferas (com as frutas: maçãs, peras, cítricos e uvas), sendo mais enfatizado milho, soja, batatas, algodão, tabaco e colza. Como propriedades são enfatizadas em particular a elevada defesa das plantas contra insetos, tetrânicos, nematódeos e caracóis por meio de toxinas formadas nas plantas, em particular aquelas plantas obtidas por material genético do *Bacillus thuringiensis* (por exemplo, pelos genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb e CryIF bem como suas combinações) (a seguir chamadas "plantas Bt"). Como propriedades também é par-

ticularmente enfatizada a elevada defesa das plantas contra fungos, bactérias e vírus, pela resistência sistêmica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexina, elicitores bem como genes resistentes e proteínas e toxinas expressas correspondentes. Como propriedades são também particularmente enfatizadas a elevada tolerância das plantas em relação a determinadas substâncias ativas herbicidas, por exemplo, imidazolinonas, sulfonilureias, glifosatos ou fosfinotricina (por exemplo o gene "PAT"). Os genes que conferem, em cada caso, as propriedades desejadas ("traits") podem estar presentes nas plantas transgênicas, também em combinação entre si. Como exemplos para "plantas Bt" são mencionados cultivares de milho, cultivares de algodão, cultivares de soja e cultivares de batatas, que são comercializados sob a marca comercial YIELD GARD® (por exemplo milho, algodão, soja), KnockOut® (por exemplo milho), StarLink® (por exemplo milho), Bollgard® (algodão), Nucoton® (algodão) e NewLeaf® (batatas). Como exemplos de plantas resistentes a herbicidas são mencionadas variedades de milho, variedades de algodão, variedades de soja comercializadas sob a denominação comercial Roundup Ready® (tolerante a glifosato, por exemplo milho, algodão, soja), Liberty Link® (tolerante à fosfinotricina, por exemplo colza), IMI® (tolerante a imidazolinonas) e STS® (tolerante a sulfonilureias, por exemplo milho). Como plantas resistentes a herbicidas (usualmente cultivadas visando tolerância a herbicidas) mencionam-se também as variedades comercializadas sob a denominação Clearfield® (por exemplo milho). Naturalmente, isto também se aplica a cultivares a serem desenvolvidos ou colocados no comércio no futuro com essas propriedades genéticas ou outras a serem desenvolvidas no futuro.

As plantas mencionadas podem ser tratadas de modo particularmente vantajoso com os compostos da fórmula geral (I) ou com as misturas de substâncias ativas de acordo com a invenção. As faixas preferidas indicadas acima para as substâncias ativas ou misturas também são apropriadas para o tratamento destas plantas. Particular ênfase é dada ao tratamento de plantas com os compostos ou misturas especificamente mencionadas no presente texto.

As substâncias ativas de acordo com a invenção agem não somente contra pragas vegetais, do setor de higiene e de produtos armazenados, mas também no setor da medicina veterinária contra parasitas animais (ecto- e endoparasitas) tais como carrapatos de escudo, carrapatos do couro, tetrânicos da sarna, tetrânicos corredores, moscas (picadoras e sugadoras), larvas de moscas parasitas, piolhos, piolhos dos cabelos, piolhos das aves e pulgas. A estes parasitas percentem:

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

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

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

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

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

Da ordem Blattellidae, por exemplo, *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Supella spp.*

Das subclasses dos Acari (Acarina) e das ordens da Meta- e Mesostigmata, por exemplo, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Otobius spp.*, *Ixodes spp.*, *Amblyomma spp.*, *Boophilus spp.*, *Dermacentor spp.*, *Haemaphysalis spp.*, *Hyalomma spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Dermanyssus spp.*, *Rail-*

lietia spp., *Pneumonyssus spp.*, *Sternostoma spp.*, *Varroa spp.*

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

As substâncias ativas da fórmula (I) de acordo com a invenção são apropriadas para o combate de artrópodes que infestam animais úteis
 10 na agricultura como, por exemplo, bois, carneiros, cabras, cavalos, suínos, burros, camelos, búfalos, coelhos, galinhas, perus, patos, gansos, abelhas e demais animais domésticos como, por exemplo, cachorros, gatos, pássaros de gaiola, peixes de aquário bem como os chamados animais de laboratório, como por exemplo, hamsters, porquinhos-da-índia, ratos e camundongos.
 15 Pelo combate a estes artrópodes, casos de morte e redução de produtividade (para carne, leite, lã, peles, ovos, mel, etc) podem ser minimizados, de modo que seja possível uma criação de animais mais fácil e econômica com o uso das substâncias ativas da presente invenção.

O uso das substâncias ativas de acordo com a invenção é feito
 20 de maneira usual no setor veterinário e na criação de animais, por meio de aplicação enteral, por exemplo, na forma de comprimidos, cápsulas, poções, líquidos, granulados, pastas, pérolas, pelo processo "feed-through", e supositórios, por administração parenteral como, por exemplo, por injeção (intramuscular, subcutânea, intravenosa, intraperitoneal, entre outras), implantes,
 25 por aplicação nasal, por uso dermal, por exemplo em forma de imersão ou banho (mergulho), borrifação (spray), aplicação no dorso ("pour-on" e "spot-on"), lavagem, empoamento bem como com auxílio de artigos moldados contendo a substância ativa tais como coleiras, brincos de orelha, marcas de cauda, fitas articuladas para membros, cabrestos, dispositivos para marca-
 30 ções, e outros.

Quando destinadas para gado, aves, animais domésticos etc., as substâncias ativas da fórmula (I) podem ser usadas como formulações

(por exemplo, pós, emulsões, composições líquidas) que contêm as substâncias ativas em quantidade de 1 até 80% em peso, diretamente ou após diluição de 100 até 10.000 vezes ou podem ser usadas como banho químico.

5 Verificou-se, além disso, que os compostos de acordo com a invenção apresentam elevado efeito inseticida contra insetos que destroem materiais industriais.

A título de exemplo e de preferência – porém sem limitar - mencionam-se os insetos a seguir:

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

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

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

Rabos de cerda, tais como *Lepisma saccharina*.

25 Sob materiais industriais no presente contexto deve ser entendido como sendo materiais não vivos como particularmente materiais sintéticos, adesivos, colas, papéis e papelões, couro, madeira, produtos de transformação de madeira e agentes para pintura.

As composições prontas-para-uso podem conter eventualmente ainda outros inseticidas e eventualmente ainda um ou mais fungicidas.

30 Com respeito a possíveis componentes de mistura adicionais, faz-se referência aos inseticidas e fungicidas acima mencionados.

Os compostos de acordo com a invenção podem ser usados si-

multaneamente para proteção contra incrustações de objetos, particularmente em cascos de navios, peneiras, redes, construções, cais e instalações de sinalização, que entram em contato com água salgada ou salobra.

Além disso, os compostos de acordo com a invenção podem ser usados sozinhos ou em combinação com outras substâncias ativas como composição anti-incrustação.

As substâncias ativas também são apropriadas para o combate de pragas animais no uso doméstico, no setor de higiene e proteção de produtos armazenados, particularmente para o combate de insetos, tetrânicos e acarídeos que surgem em ambientes fechados, como por exemplo, residências, pavilhões industriais, escritórios, cabines de veículos, entre outros. Elas podem ser usadas para o combate destas pragas sozinhas ou em combinação com outras substâncias ativas e auxiliares em produtos inseticidas domésticos. Elas são eficazes contra espécies sensíveis e resistentes bem como contra todos os estágios de desenvolvimento. A estas pragas pertencem:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Da ordem Isoptera, por exemplo, *Kaloterme* spp., *Reticuliter-
mes* spp.

Da ordem Psocoptera, por exemplo, *Lepinatus* spp., *Liposcelis
spp.*

10 Da ordem Coleoptera, por exemplo, *Anthrenus* spp., *Attagenus
spp.*, *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizo-
pertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*,
Stegobium paniceum.

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

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

Da ordem Siphonaptera, por exemplo, *Ctenocephalides canis*,
Ctenocephalides felis, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Da ordem Hymenoptera, por exemplo, *Camponotus herculea-
25 nus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharao-
nis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

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

30 Da ordem Heteroptera, por exemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex
lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

O uso no campo dos inseticidas domésticos é isolado ou em

combinação com outras substâncias ativas apropriadas, como ésteres do ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores do crescimento ou substâncias ativas de outras classes de inseticidas conhecidos.

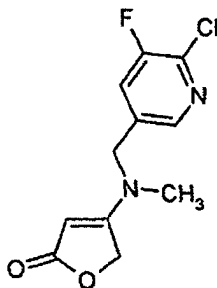
- 5 A aplicação é feita em aerossóis, agentes de borrifação sem pressão, por exemplo, sprays de bombeamento e spray de atomização, pulverizador automático, nebulizadores, espumas, géis, produtos de vaporização com discos de vaporização de celulose ou material plástico, vaporizadores de líquidos, vaporizadores de gel e de membrana, vaporizadores propulsores, sistemas de vaporização sem energia ou passivos, papéis contra traça, sachês contra traça e géis contra traça, como granulados ou pós, em iscas para espalhar ou estações de isca.

Exemplos de preparação:

Processo 1

15 Variante A

4-[[[(6-cloro-5-fluorpiridin-3-il)metil]](metil)amino]furan-2(5H)-ona



Exemplo (1)

- 41,40 g (225,3 mmols) de *N*-[[[(6-cloro-5-fluorpiridin-3-il)metil]-metanamina (III-1) em 64 ml de ácido acético são vagarosamente misturados com 24,80 g (248 mmols) de ácido tetrônico e agitados durante aproximadamente 16 horas sob temperatura ambiente. Após concentração da mistura reacional no vácuo retoma-se com etiléster do ácido acético, lava-se duas vezes consecutivas com ácido clorídrico aquoso a 1N, duas vezes com solução aquosa de hidróxido de sódio a 1 N e solução saturada de cloreto de sódio e seca-se com sulfato de sódio. Após concentração da fase orgânica no vácuo e purificação do resíduo por recristalização a partir de etiléster do ácido acético, são obtidos 30,0 g (52% da teoria) de 4-[[[(6-cloro-5-

fluorpiridin-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona.

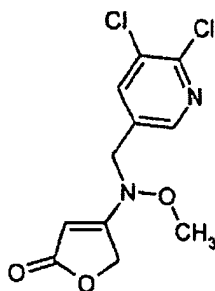
^1H -RMN (CD_3CN): δ [ppm] = 2,89 (s, 3 H), 4,40 (s, 2 H), 4,63 (s, 1 H), 4,77 (s, 2 H), 7,53 (d, 1 H), 8,14 (s, 1 H).

De modo análogo a este procedimento (Processo 1, Variante A)

5 foi também preparado o composto 24.

Variante B

4-[[[(5,6-dicloropiridin-3-il)metil](metóxi)amino]furan-2(5H)-ona



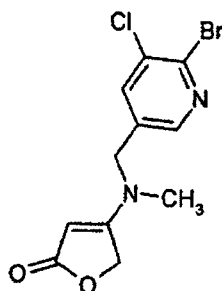
Exemplo (2)

224 mg (2,24 mmols) de ácido tetrônico em 50 ml de tolueno são misturados com 120 μl (2,04 mmols) de ácido acético e 422 mg (2,04 mmols) de 1-(5,6-dicloropiridin-3-il)-*N*-metoximetanamina (III-3) e aquecidos durante 3 horas no separador de água sob refluxo. Após concentração da mistura reacional no vácuo, retoma-se com etiléster de ácido acético, lava-se duas vezes sucessivas com ácido clorídrico aquoso a 1 N, duas vezes com solução aquosa de hidróxido de sódio a 1N e solução saturada de cloreto de sódio e seca-se com sulfato de sódio. Após concentração da fase orgânica no vácuo e purificação do resíduo por recristalização a partir de etiléster do ácido acético, obtém-se 360 mg (59% da teoria) de 4-[[[(5,6-dicloropiridin-3-il)metil](metóxi)amino]furan-2(5H)-ona.

^1H -RMN (CD_3CN): δ [ppm] = 3,65 (s, 3 H), 4,56 (s, 2 H), 4,79 (s, 2 H), 4,92 (s, 1 H), 7,92 (s, 1 H), 8,31 (s, 1 H).

Processo 3

4-[[[(6-cloro-5-iodopiridin-3-il)metil](ciclopropil) amino]furan-2(5H)-ona



Exemplo (3)

200 mg (1,44 mmol) de 4-(ciclopropilamino)furan-2(5H)-ona (VI-1) e 86 mg (2,17 mmols) de uma dispersão de hidreto de sódio a 60% em óleo mineral são aquecidos em 100 ml de tetra-hidrofurano durante 1 hora sob refluxo. Após resfriamento até temperatura ambiente são adicionados

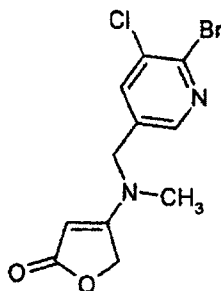
5 478 mg (1,44 mmol) de 3-bromometil-6-cloro-5-iodopiridina (VII-3) e aquece-se durante outras 6 horas sob refluxo. Após resfriamento da mistura reacional até temperatura ambiente e adição de metanol é concentrado no vácuo. O resíduo é retomado com etiléster do ácido acético, lavado duas vezes sucessivas com ácido clorídrico aquoso a 1 N, duas vezes com solução aquosa

10 sa de hidróxido de sódio a 1N e solução saturada de cloreto de sódio e seco com sulfato de sódio. Após concentração da fase orgânica no vácuo e purificação do resíduo por cromatografia em coluna com sílica-gel (sílica-gel 60 – Merck, tamanho de grãos: 0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluente etiléster do ácido acético : ciclo-hexano (3:1) obtém-se 149 mg (26% da

15 teoria) de 4-[[[(6-cloro-5-iodopiridin-3-il)metil]](ciclopropil)amino]furan-2(5H)-ona.

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN): δ [ppm] = 0,78 (m, 4 H), 2,68 (m, 1 H), 4,37 (s, 2 H), 4,72 (s, 1 H), 4,85 (s, 2 H), 8,12 (s, 1 H), 8,26 (s, 1 H).

4-[[[(6-bromo-5-cloropiridin-3-il)metil]](metil)amino]furan-2(5H)-ona



Exemplo (4)

exemplo 3, sob utilização de:

250 mg (2,21 mmols) de 4-(metilamino)furan-2(5H)-ona (J. V. Greenhill et al., Tetrahedron Lett. 1974, 2, 2683-2684)

133 mg (3,32 mmols) de uma dispersão a 60% de hidreto de sódio em óleo
5 mineral

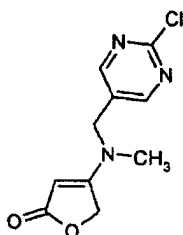
100 ml de tetra-hidrofurano

631 mg (2,21 mmols) de 6-bromo-3-bromometil-5-cloropiridina (VII-6)

Após cromatografia em coluna com sílica-gel (sílica-gel 60 - Merck, tamanho de grãos: 0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluentes
10 etiléster do ácido acético : ciclo-hexano (10:1) obtém-se 186 mg (25% da teoria) de 4-[[[(6-bromo-5-cloropiridin-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona.

¹H-RMN (CD₃CN): δ [ppm] = 2,88 (s, 3 H), 4,36 (s, 2 H), 4,63 (s, 1 H), 4,77 (s, 2 H), 7,75 (s, 1 H), 8,18 (s, 1 H).

4-[[[(2-cloropirimidin-5-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona



Exemplo (5)

15 A reação ocorre de modo análogo à da prescrição de reação do exemplo 3, sob utilização de:

124,0 mg (1,10 mmol) de 4-(metilamino)furan-2(5H)-ona (J. V. Greenhill et al., Tetrahedron Lett, 1974, 2, 2683-2684)

65,8 mg (1,65 mmol) de uma dispersão de hidreto de sódio a 60% em óleo
20 mineral

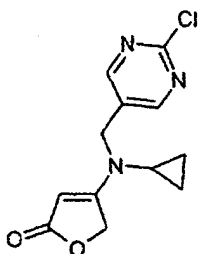
75 ml de tetra-hidrofurano

350,0 mg (1,10 mmol) de 5-bromometil-2-cloro-pirimidina (compare EP 1 555 259 A1)

Após cromatografia em coluna com sílica-gel (sílica-gel 60 - Merck, tamanho dos grãos: 0,04 até 0,063 mm) com o eluente etil-éster do
25 ácido acético obtém-se 29 mg (10% da teoria) de 4-[[[(2-cloropirimidin-5-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona.

^1H -RMN (CD_3CN): δ [ppm] = 2,89 (s, 3 H), 4,38 (s, 2 H), 4,65 (s, 1 H), 4,77 (s, 2 H), 8,55 (s, 2 H).

4-[[[(2-cloropirimidin-5-il)metil](ciclopropil)amino]furan-2(5H)-ona



Exemplo (6)

A reação ocorre de modo análogo ao da prescrição de reação do

5 exemplo 3, com emprego de:

152,6 mg (1,10 mmol) de 4-(ciclo-hexilamino)furan-2(5H)-ona (VI-1)

65,7 mg (1,65 mmol) de uma dispersão a 60% de hidreto de sódio em óleo mineral

75 ml de tetra-hidrofurano

10 350,0 mg (1,10 mmol) de 5-bromometil-2-cloro-pirimidina (compare EP 1 555 259 A1)

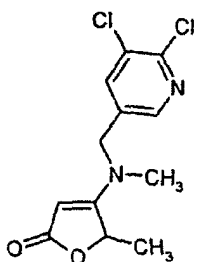
Após cromatografia em coluna com sílica-gel (gel de sílica 60 - Merck, tamanho dos grãos: 0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluentes etiléster do ácido acético : ciclo-hexanona (5:1) obtém-se 54 mg (16% da teoria) de 4-[[[(2-cloro-pirimidin-5-il)metil](ciclo-hexil)amino]furan-2(5H)-ona.

^1H -RMN (CD_3CN): δ [ppm] = 0,79 (s, 4 H), 2,69 (m, 1 H), 4,42 (s, 2 H), 4,75 (s, 1 H), 4,86 (s, 2 H), 8,55 (s, 2 H).

Os compostos (10) até (26) também foram preparados de modo análogo a este processo (Exemplo 3, processo 3).

20 **C-alquilação (R^3 = alquila)**

4-[[[(5,6-dicloropiridin-3-il)metil](metil)amino]-5-metil-furan-2(5H)-ona



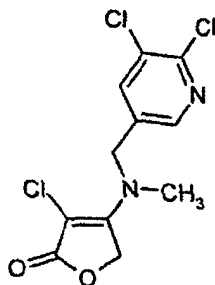
Exemplo (7)

150 mg (0,55 mmol) de 4-[[[(5,6-dicloropiridin-3-il)metil]-(metil)amino]furan-2(5H)-ona (10) são dissolvidos em 5 ml de tetra-
hidrofurano e resfriados até -78°C e misturados com 339 µl (0,58 mmol) de
uma solução de *terc.*-butil-lítio a 1,7 M em pentano. Após agitação durante
5 30 minutos a -78°C, são adicionados 36 µl (0,58 mmol) de iodeto de metila,
agitado durante outros 30 min. a -78° C e então aquecidos até temperatura
ambiente. Concentração no vácuo e purificação do resíduo por cromatogra-
fia em coluna com sílica-gel (sílica-gel 60 - Merck, tamanho de partículas:
0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluentes etiléster do ácido acético :
10 ciclo-hexano (4:1) fornecem 48 mg (27% da teoria) de 4-[[[(5,6-dicloropiridin-
3-il)metil]-(metil)amino]-5-metilfuran-2(5H)-ona.

¹H-RMN (CD₃CN): δ [ppm] = 1,47 (d, 3 H), 2,90 (s, 3 H), 4,36 (d, 1 H), 4,44
(d, 1 H), 4,60 (s, 1 H), 5,08 (q, 1 H), 7,78 (s, 1 H), 8,21 (s, 1 H).

Halogenação (R² = halogênio)

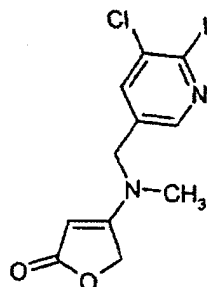
15 3-cloro-4-[[[(5,6-dicloropiridin-3-il)metil]-(metil)amino]furan-2(5H)-ona



Exemplo (8)

162 mg (0,59 mmol) de 4-[[[(5,6-dicloropiridin-3-il)metil]-(metil)amino]furan-2(5H)-ona (10) são dissolvidos em 20 ml de aceto-
nitrila e misturados sob temperatura ambiente com 90 µl (0,65 mmol) de tri-
etilamina e 158 mg (1,19 mmol) de *N*-clorossuccinimida. Após 1 hora de agi-
20 tação é concentrado no vácuo. A purificação do resíduo por cromatografia
em coluna com sílica-gel (sílica-gel 60 - Merck, tamanho de partículas: 0,04
até 0,063 mm) com a mistura de eluentes etiléster do ácido acético : ciclo-
hexano (2:1) fornece 153 mg (67% da teoria) de 3-cloro-4-[[[(5,6-
dicloropiridin-3-il)metil]-(metil)amino]furan-2(5H)-ona.

25 ¹H-RMN (CD₃CN): δ [ppm] = 3,00 (s, 3 H), 4,76 (s, 2 H), 4,79 (s, 2 H), 7,85
(s, 1 H), 8,28 (s, 1 H).

Trans-halogenação (halogênio na posição 6)**4-[[[(5-cloro-6-iodopiridin-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona****Exemplo (9)**

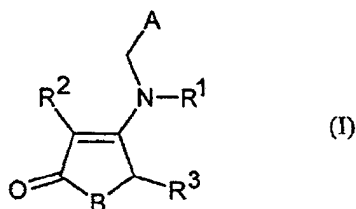
150 mg (0,55 mmol) de 4-[[[(5,6-dicloropiridin-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona (10), 1,2 ml de propionitrila, 140 μ l de clorotrimetilsilano (1,10 mmol) e 247 mg de iodeto de sódio (1,65 mmol) são aquecidos durante 2 horas sob refluxo. Concentração no vácuo e purificação do resíduo por cromatografia em coluna com sílica-gel (sílica-gel 60 - Merck, tamanho de partículas: 0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluentes etiléster do ácido acético : ciclo-hexano (5:1) fornece 60 mg (29% da teoria) de 4-[[[(5-cloro-6-iodopiridin-3-il)metil](metil)amino]furan-2(5H)-ona.

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN): δ [ppm] = 2,88 (s, 3 H), 4,33 (s, 2 H), 4,62 (s, 1 H), 4,77 (s, 2 H), 7,67 (s, 1 H), 8,19 (s, 1 H).

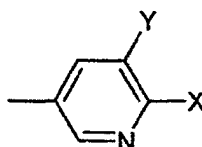
Na tabela 1 abaixo são relacionados outros compostos (10) até (26) da fórmula (I).

15 Tabela 1

Compostos da fórmula (I)



na qual A =



Ex. n°	B	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Dados físicos: ¹ H-RMN, δ [ppm]
10	O	CH ₃	H	H	Cl	Cl	CD ₃ CN, δ = 2,88 (s, 3H), 4,38 (s, 2H), 4,63 (s, 1H), 4,78 (s, 2H), 7,78 (s, 1H), 8,21 (s, 1H)
11	O		H	H	Cl	Cl	CD ₃ CN, δ = 0,78 (m, 4H), 2,69 (m, 1H), 4,42 (s, 2H), 4,72 (s, 1H), 4,87 (s, 2H), 7,78 (s, 1H), 8,22 (s, 1H)
12	O		H	H	Cl	CH ₃	CD ₃ CN, δ = 0,79 (m, 4H), 2,35 (s, 3H), 2,68 (m, 1H), 4,38 (s, 2H), 4,71 (s, 1H), 4,85 (s, 2H), 7,53 (s, 1H), 8,11 (s, 1H)
13	O	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	CD ₃ CN, δ = 2,35 (s, 3H), 2,88 (s, 3H), 4,33 (s, 2H), 4,63 (s, 1H), 4,78 (s, 2H), 7,53 (s, 1H), 8,11 (s, 1H)
14	O	CH ₃	H	H	Cl	Br	CD ₃ CN, δ = 2,88 (s, 3H), 4,38 (s, 2H), 4,62 (s, 1H), 4,77 (s, 2H), 7,92 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
15	O		H	H	Cl	Br	CD ₃ CN, δ = 0,78 (m, 4H), 2,69 (m, 1H), 4,41 (s, 2H), 4,74 (s, 1H), 4,87 (s, 2H), 7,92 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
16	O	CH ₂ CH ₃	H	H	Cl	Cl	CD ₃ CN, δ = 1,13 (t, 3H), 3,25 (q, 2H), 4,39 (s, 2H), 4,59 (s, 1H), 4,80 (s, 2H), 7,78 (s, 1H), 8,22 (s, 1H)
17	CH ₂		H	H	Cl	Cl	CD ₃ CN, δ = 0,78 (m, 4H), 2,25 (m, 2H), 2,70 (m, 1H), 2,78 (m, 2H), 4,52 (s, 2H), 5,08 (s, 1H), 7,77 (s, 1H), 8,20 (s, 1H)

Ex. nº	B	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Dados físicos: ¹ H-RMN, δ [ppm]
18	O	CH ₃	H	H	Cl	CN	CD ₃ CN, δ = 2,90 (s, 3H), 4,41 (s, 2H), 4,63 (s, 1H), 4,78 (s, 2H), 8,04 (s, 1H), 8,50 (s, 1H)
19	O	CH ₃	H	H	Cl	I	CD ₃ CN, δ = 2,88 (s, 3H), 4,33 (s, 2H), 4,64 (s, 1H), 4,77 (s, 2H), 8,12 (s, 1H), 8,28 (s, 1H)
20	O	CH ₂ CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	CD ₃ CN, δ = 1,13 (t, 3H), 3,23 (q, 2H), 4,37 (s, 2H), 4,59 (s, 1H), 4,79 (s, 2H), 7,53 (s, 1H), 8,11 (s, 1H)
21	O		H	H	Br	Br	CD ₃ CN, δ = 0,78 (m, 4H), 2,69 (m, 1H), 4,38 (s, 2H), 4,72 (s, 1H), 4,87 (s, 2H), 7,88 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
22	O	CH ₃	H	H	Br	Br	CD ₃ CN, δ = 2,88 (s, 3H), 4,33 (s, 2H), 4,63 (s, 1H), 4,77 (s, 2H), 7,89 (s, 1H), 8,25 (s, 1H)
23	O		H	H	Br	Cl	CD ₃ CN, δ = 0,78 (m, 4H), 2,70 (m, 1H), 4,40 (s, 2H), 4,71 (s, 1H), 4,86 (s, 2H), 7,75 (s, 1H), 8,21 (s, 1H)
24	O	CH ₃	H	H	Br	F	CD ₃ CN, δ = 2,88 (s, 3H), 4,38 (s, 2H), 4,63 (s, 1H), 4,78 (s, 2H), 7,48 (d, 1H), 8,13 (s, 1H)
25	O		H	H	Br	F	CD ₃ CN, δ = 0,78 (m, 4H), 2,70 (m, 1H), 4,42 (s, 2H), 4,72 (s, 1H), 4,87 (s, 2H), 7,47 (d, 1H), 8,13 (s, 1H)
26	O		H	H	Cl	F	CD ₃ CN, δ = 0,78 (m, 4H), 2,70 (m, 1H), 4,45 (s, 2H), 4,72 (s,

Ex. nº	B	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Dados físicos: ¹ H-RMN, δ [ppm]
							1H), 4,87 (s, 2H), 7,52 (d, 1H), 8,14 (s, 1H)

Preparação dos compostos de partida

Compostos da fórmula (HN(R¹)-CH₂-A) (III)

III-1

5 *N*-[(6-cloro-5-fluorpiridin-3-il)metil]metanamina (R¹ = Me, A = 6-cloro-5-fluorpiridin-3-ila)

A 103 ml (205,5 mmols) de uma solução a 2M de metilamina em metanol são adicionados 3,70 g (20,5 mmols) de 6-cloro-3-clorometil-5-fluorpiridina (VII-4) em 100 ml de acetonitrila e é agitado durante 1 dia sob temperatura ambiente. Após concentração da mistura reacional no vácuo, retoma-se com ácido clorídrico aquoso a 1N e lava-se com etiléster do ácido acético. A fase aquosa é ajustada alcalina com solução aquosa de hidróxido de sódio a 2,5 N e extraída várias vezes com etiléster do ácido acético. As fases orgânicas unificadas são secadas com sulfato de sódio e concentradas no vácuo. São obtidos 2,76 g (77% da teoria) de *N*-[(6-cloro-5-fluorpiridin-3-il)metil]metanamina.

LC-MS (m/z, %) = 175 (MH⁺, 100).

III-2

20 *N*-[(6-bromo-5-fluorpiridin-3-il)metil]-metanamina (R¹ = Me, A = 6-bromo-5-fluorpiridin-3-ila)

O composto III-2 também foi preparado de modo análogo ao do processo do composto III-1.

¹H-RMN ([D₆]-DMSO): δ [ppm] = 2,27 (s, 3 H), 3,68 (s, 2 H), 7,75 (d, 1 H), 8,20 (s, 1 H).

III-3

25 1-(5,6-dicloropiridin-3-il)-*N*-metoximetanamina (R¹ = OMe, A = 5,6-dicloropirid-3-ila)

(a) [(5,6-dicloropiridin-3-il)metil]metoxicarbamato de *terc.*-butila: a 125 mg (3,11 mmols) de uma dispersão de hidreto de sódio a 60% em óleo

mineral e 3 ml de tolueno, são adicionados por gotejamento 458 mg (3,11 mmols) de metoxicarbamato de *terc.*-butila, e é agitado, sob temperatura ambiente, até que não seja mais observado desenvolvimento de água. A seguir adiciona-se, por gotejamento, uma solução de 750 mg (3,11 mmols) de 5-(bromometil)-2,3-dicloropiridina em 1 ml de tolueno e 1 ml de dimetilformamida. Após aproximadamente 16 horas de agitação sob temperatura ambiente, a mistura reacional é vertida sobre água, extraída várias vezes com diclorometano e as fases orgânicas reunidas são secadas com sulfato de sódio. Após concentração obtém-se 1,14 g de [(5,6-dicloropiridin-3-il)metil]metoxicarbamato de *terc.*-butila.

(b) 1,14 g (3,11 mmols de [(5,6-dicloropiridin-3-il)metil]metoxicarbamato de *terc.*-butila em 2 ml de água é misturado com 5 ml de ácido clorídrico concentrado e agitado durante 3 horas sob temperatura ambiente. Lava-se duas vezes com diclorometano, ajusta-se a fase aquosa para alcalina com carbonato de potássio e extrai-se várias vezes com *terc.*-butilmetiléter. Os extratos unificados são secados com carbonato de potássio e concentrados no vácuo. São obtidos 496 mg (77% da teoria) de 1-(5,6-dicloropiridin-3-il)-*N*-metoximetanamina.

¹H-RMN (CD₃CN): δ [ppm] = 3,39 (s, 3 H), 3,97 (d, 2 H), 6,22 (m, 1 H), 7,91 (s, 1 H), 8,28 (s, 1 H).

Compostos da fórmula (VI)

VI-1

4-(ciclopropilamino)furan-2(5H)-ona

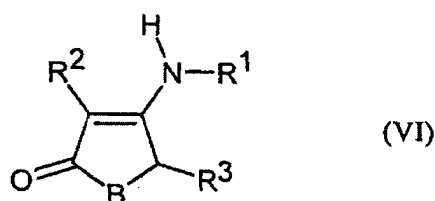
A 10,0 g de ácido tetrônico (99,9 mmols) em 57 ml de ácido acético são adicionados, por gotejamento, a 0°C, 10,5 ml de ciclopropilamina (149,9 mmols) e é agitado durante 2 horas a 120°C. Após adição de 200 ml de tolueno é aquecido durante 3 horas no separador de água sob refluxo. Após concentração da mistura reacional no vácuo, é dividido entre solução aquosa de hidróxido de sódio a 2,5 N e diclorometano. A fase aquosa é ainda extraída várias vezes com diclorometano e as fases orgânicas unificadas são secadas com sulfato de sódio. Após concentração da fase orgânica no vácuo e purificação do resíduo por recristalização a partir de etanol, são ob-

tidos 5,2 g (37% da teoria) de 4-(ciclopropilamino)furan-2(5H)-ona.

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN): δ [ppm] = 0,52 (m, 2 H), 0,70 (m, 2 H), 2,50 (m, 1 H), 4,58 (s, 2 H), 4,75 (s, 1 H), 5,82 (br.s, 1 H).

- Os compostos das fórmulas (VI-2) até (VI-3) listados na tabela 2
5 abaixo também foram preparados de modo análogo a este procedimento.

Tabela 2



Ex. nº	B	R ¹	R ²	R ³	Dados físicos ^{a)} : $^1\text{H-RMN}$
VI-2	O	CH_2CH_3	H	H	1,17 (t, 3H), 3,12 (m, 2H), 4,53 (s, 1H), 4,68 (s, 2H), 5,58 (br. s, 1H)
VI-3	CH_2		H	H	0,52 (m, 2H), 0,71 (m, 2H), 2,20 (m, 2H), 2,50 (m, 3H), 5,17 (s, 1H), 5,90 (br. s, 1H)

^{a)} $^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN), δ [ppm]

Compostos da fórmula (E- CH_2 -A) (VII)

VII-1

- 10 (5,6-dicloropiridin-3-il)metanol (E = OH, A = 5,6-dicloropirid-3-ila) (R. Graf et al. J. Prakt. Chem. 1932, 134 177-87)

- A 110 g (573 mmols) de ácido 5,6-dicloro-nicotínico em 250 ml de tetra-hidrofurano adicionam-se, por gotejamento, a 0°C, 859 ml (859 mmols) de uma solução de complexo de borano-tetra-hidrofurano a 1 M em
15 tetra-hidrofurano. É aquecido sob temperatura ambiente e agitado sob esta temperatura durante 3 horas. Após resfriamento até 0°C, a mistura reacional é ajustada alcalina com solução aquosa saturada de carbonato de potássio, o tetra-hidrofurano é consideravelmente separado por rotação e o resíduo é extraído várias vezes com etiléster do ácido acético. As fases orgânicas uni-
20 ficadas são lavadas com água e solução aquosa saturada de cloreto de sódio e secadas com sulfato de sódio. Após concentração no vácuo da fase

orgânica e purificação do resíduo por cromatografia em coluna com sílica-gel (sílica-gel 60 - Merck, tamanho de grãos: 0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluentes etiléster do ácido acético : ciclo-hexano (1:2) são obtidos 62 g (61% da teoria) de (5,6-dicloropiridin-3-il)metanol.

- 5 $^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN): δ [ppm] = 3,31 (t, 1 H), 4,60 (d, 2 H), 7,85 (s, 1 H), 8,26 (s, 1 H).

O composto (VII-5) da tabela 3 também foi preparado de modo análogo ao da prescrição do composto (VII-1).

VII-2

- 10 **3-bromometil-5,6-dicloropiridina** (E = Br, A = 5,6-dicloro-pirid-3-ila)
(compare WO 2000046196 A1)

- Uma solução de 10,60 g (59,55 mmols) de (5,6-dicloropiridin-3-il)metanol (VII-1) em 100 ml de diclorometano é misturada, a 0°C, com 16,40 g (62,52 mmols) de trifetilfosfina e 11,66 g (65,50 mmols) de *N*-bromossuccinamida. Após duas horas, a mistura reacional é largamente concentrada e o resíduo purificado por cromatografia em coluna com sílica-gel (sílica-gel 60 - Merck, tamanho de grãos: 0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluentes etiléster do ácido acético : ciclo-hexano (1:5). São obtidos 12,4 g (86% da teoria) de 3-bromometil-5,6-dicloropiridina.

- 20 $^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN): δ [ppm] = 4,53 (s, 2 H), 7,97 (s, 1 H), 8,35 (s, 1 H)

Os compostos (VII-6) até (VII-8) da tabela 3 foram preparados de modo análogo ao da prescrição do composto (VII-2).

VII-3

- 25 **3-bromometil-6-cloro-5-iodopiridina** (E = Br, A = 6-cloro-5-iodo-pirid-3-ila)

- 4,60 g (18,15 mmols) de 6-cloro-5-iodo-3-metilpiridina (Setliff et al., J. Chem. Engineering Data (1976), 21(2), 246-7), 3,39 g (19,06 mmols) de *N*-bromossuccinimida e 0,30 g (1,82 mmol) de 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrila) em 500 ml de clorobenzeno são fervidos sob refluxo durante aproximadamente 16 horas. Após lavagem da mistura reacional com solução aquosa saturada de sulfito de sódio e solução de bicarbonato de

sódio, é secado com sulfato de sódio e concentrado no vácuo. Cromatografia em coluna do resíduo com sílica-gel (sílica-gel 60 – Merck, tamanho de grãos: 0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluentes etiléster do ácido acético : ciclo-hexano (1:10) fornece 3,86 g (38% da teoria) de 3-bromometil-6-cloro-5-iodopiridina;

^1H -RMN (CD_3CN): δ [ppm] = 4,48 (s, 2 H), 8,30 (s, 1 H), 8,40 (s, 1 H)

O composto (VII-9) da (tabela 3) foi preparado de modo análogo ao do composto (VII-3).

10 **VII-4**

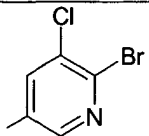
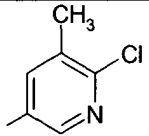
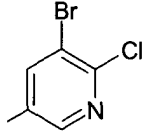
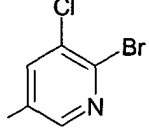
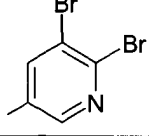
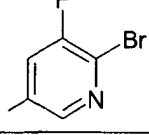
6-cloro-3-clorometil-5-fluorpiridina (E = Cl, A = 6-cloro-5-flúor-pirid-3-ila)

1,00 g (6,87 mmols) de 6-cloro-5-flúor-3-metilpiridina (F. L. Settiff, Organic Preparations and Procedures International 1971, 3, 217-222), 1,01 g (7,56 mmols) de *N*-clorossuccinimida e 0,11 g (0,69 mmol) de 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrila) em 100 ml de clorobenzeno são fervidos durante 2 dias sob refluxo. Após aproximadamente 16 e 32 horas são adicionados, de cada vez, outros 1,01 g (7,56 mmols) de *N*-clorossuccinimida e 0,11 g (0,69 mmol) de 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrila). Após lavagem da mistura reacional com solução de sulfito de sódio e solução de bicarbonato de sódio
seca-se com sulfato de sódio e concentra-se no vácuo. Cromatografia em
coluna do resíduo com sílica-gel (sílica-gel 60 - Merck, tamanho de grãos:
0,04 até 0,063 mm) com a mistura de eluentes etiléster do ácido acético :
ciclo-hexano (1:20) fornece 0,65 g (53% da teoria) de 6-cloro-3-clorometil-5-
fluorpiridina.

25 ^1H -RMN (CD_3CN): δ [ppm] = 4,68 (s, 2 H), 7,69 (d, 1 H), 8,27 (s, 1 H).

Na tabela 3 que segue são relacionados outros compostos (VII-5) até (VII-10) da fórmula (VII).

Tabela 3**E-CH₂-A (VII)**

Ex. n°	E	A	Dados físicos ^{a)}
VII-5	OH		3,30 (t, 1H), 4,59 (d, 2H), 7,83 (s, 1H), 8,26 (s, 1H)
VII-6	Br		2,37 (s, 3H), 4,52 (s, 2H), 7,70 (s, 1H), 8,24 (s, 1H)
VII-7	Br		4,52 (s, 2H), 8,10 (s, 1H), 8,38 (s, 1H)
VII-8	Br		4,52 (d, 2H), 7,92 (s, 1H), 8,35 (s, 1H)
VII-9	Br		4,50 (s, 2 H), 8,07 (s, 1 H), 8,37 (s, 1 H)
VII-10	Br		4,55 (s, 2H), 7,65 (d, 1H), 8,27 (s, 1H)

^{a)} ¹H-RMN (CD₃CN), δ [ppm]

Exemplos de comparação biológicos**5 Exemplo 1****Teste com Meloidogyne (tratamento por pulverização com MELGIN)**

Solvente: 80 partes em peso de acetona

Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se uma parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e dilui-se o concentrado com água até a concentração desejada.

Recipientes são enchidos com areia, solução de substância ativa, suspensão de larvas-ovos de Meloidogyne incognita e sementes de alface. As sementes de alface germinam e as plantas se desenvolvem. Nas raízes desenvolvem-se vesículas.

Após o período desejado, o efeito nematicida é determinado em % com base na formação das vesículas. 100% significa que não foram encontradas vesículas; 0% significa que a quantidade de vesículas nas plantas tratadas corresponde a das plantas não tratadas.

- 5 Neste teste, por exemplo, os compostos a seguir dos exemplos de preparação mostram eficácia superior em relação ao estado da técnica: veja tabela

Teste com MELOIDOGYNE incognita

Exemplos	Concentração de substância ativa em ppm	Grau de mortandade em % após 14 dias
Exemplo 88 ^{a)}	4	0
Exemplo 15	4	70

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

10 **Exemplo 2**

Teste com *Aphis gossypii* (APHIGO)

Solvente: 7 partes em peso de dimetilformamida

Emulsificador: 2 partes em peso de alquilarilpoliglicoléter

- 15 Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se uma parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e emulsificador e dilui-se o concentrado com água contendo emulsificador até a concentração desejada.

- 20 Folhas de algodão (*Gossypium hirsutum*) fortemente infestadas com o pulgão do algodão (*Aphis gossypii*) são tratadas por imersão na preparação de substância ativa da concentração desejada.

Após o período desejado, avalia-se a mortandade em %. 100% significa que todos os pulgões foram mortos; 0% significa que nenhum pulgão foi morto.

- 25 Neste teste, por exemplo, os compostos a seguir dos exemplos de preparação apresentam boa eficácia: veja tabela.

Teste com APHIS gossypii

Exemplos	Concentração de substância ativa em ppm	Grau de mortandade em % após 6 dias.
Exemplo 88 ^{a)}	0,8	0
Exemplo 12	0,8	50
Exemplo 15	0,8	40

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

Exemplo 3**Teste com *Myzus persicae*, tratamento hidropônico (MYZUPE sys.)**

5 Solvente: 7 partes em peso de dimetilformamida

Emulsificador: 2 partes em peso de alquilarilpoliglicoléter

Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e emulsificador e dilui-se o concentrado com água até a

10 concentração desejada.

O preparado de substâncias ativas é misturado com água. A concentração indicada refere-se à quantidade de substância ativa por unidade de volume de água (mg/l = ppm). Coloca-se a água tratada em recipientes com plantas de ervilhas (*Pisum sativum*); a seguir infesta-se com o pulgão verde do pessegueiro (*Myzus persicae*).

15

Após o período desejado, a mortandade é determinada em %. 100% significa que todos os pulgões foram mortos; 0% significa que nenhum pulgão foi morto.

Neste teste, por exemplo, os compostos a seguir dos exemplos de preparação apresentam boa eficácia: veja tabela.

20

Exemplos	Concentração de substância ativa em ppm	Grau de mortandade em % após 5 dias
Exemplo 121 ^{a)}	4	0
Exemplo 4	4	100
Exemplo 22	4	100
Exemplo 24	4	100

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

Exemplo 4**Teste com Myzus (tratamento por borrifação com MYZUPE)**

Solvente: 78 partes em peso de acetona
1,5 parte em peso de dimetilformamida

- 5 Emulsificador: 0,5 parte em peso de alquilarilpoliglicoléter

Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e emulsificador e dilui-se o concentrado com água contendo emulsificador até a concentração desejada.

- 10 Partes de folhas da couve chinesa (*Brassica pekinensis*), infestadas com todos os estágios do pulgão verde do pessegueiro (*Myzus persicae*), são pulverizadas com o preparado de substância ativa da concentração desejada.

- 15 Após o período desejado, a eficácia é determinada em %. 100% significa que todos os pulgões foram mortos; 0% significa que nenhum pulgão foi morto.

Este teste mostra, por exemplo, que os compostos a seguir dos exemplos de preparação possuem boa eficácia: veja tabela.

Exemplos	Concentração de substância ativa em g/ha	Grau de mortandade em % após 5 dias
Exemplo 131 ^{a)}	20	0
Exemplo 10	20	100
Exemplo 132 ^{a)}	100	0
Exemplo 11	100	100

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

20 **Exemplo 5**

Teste com Myzus; oral; (MYZUPE O)

Solvente: 80 partes em peso de acetona

- 25 Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e dilui-se o concentrado com água até a concentração desejada.

Recipientes são infestados com todos os estágios do pulgão verde do pessegueiro (*Myzus persicae*), e tratados por sucção do preparado de substâncias ativas na concentração desejada.

- 5 Após o período desejado, a eficácia é determinada em %. 100% significa que todos os pulgões foram mortos; 0% significa que nenhum pulgão foi morto.

Este teste mostra, por exemplo, que os compostos a seguir dos exemplos de preparação possuem boa eficácia: veja tabela.

Teste com MYZUS persicae (ORAL)

Exemplos	Concentração de substância ativa em ppm	Grau de mortandade em % após 5 dias
Exemplo 84 ^{a)}	0,0064	0
Exemplo 13	0,0064	70

- 10 a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

Exemplo 6

Teste com Phaeton (tratamento por pulverização com PHAECO)

Solvente: 78 partes em peso de acetona

1,5 parte em peso de dimetilformamida

- 15 Emulsificador: 0,5 parte em peso de alquilarilpoliglicoléter

Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e emulsificador e dilui-se o concentrado com água contendo emulsificador até a concentração desejada.

- 20 Partes de folhas da couve chinesa (*Brassica pekinensis*) são borrifadas com o preparado de substância ativa na concentração desejada e, após secagem, infestadas com larvas do besouro da folha do rábano (*Phaedon cochleariae*).

- 25 Após o período desejado, a eficácia é determinada em %. 100% significa que todas as larvas de besouro foram mortas; 0% significa que nenhuma larva de besouro foi morta.

Este teste mostra, por exemplo, que os compostos a seguir dos exemplos de preparação possuem boa eficácia: veja tabela.

Teste com PHAEDON cochleariae

Exemplos	Concentração de substância ativa em g/ha	Grau de mortandade em % após 7 dias
Exemplo 131 ^{a)}	500	0
Exemplo 10	500	100
Exemplo 132 ^{a)}	500	0
Exemplo 11	500	100

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

Exemplo 7**Teste com *Diabrotica balteata*, larvas no solo (DIABBA)**

- 5 Solvente: 4 partes em peso de acetona
 Emulsificador: 1 parte em peso de alquilarilpoliglicoléter

Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e emulsificador e dilui-se o concentrado com água até a

10 concentração desejada.

- O preparado de substâncias ativas é misturado com terra. A concentração indicada refere-se à quantidade de substância ativa por unidade de volume (mg/l = ppm). Coloca-se o solo tratado em vasos e, em cada vaso, colocam-se 5 grãos de milho. 3 dias após a semeadura larvas da lagarta das raízes do milho são colocadas no solo tratado.
- 15

Após o período desejado, a mortandade é determinada em %. O grau de eficácia é determinado pela quantidade de mudas de milho germinadas.

Este teste mostra, por exemplo, que os compostos a seguir dos exemplos de preparação possuem boa eficácia: veja tabela.

20 Teste com DIABROTICA (solo-ST)

Exemplos	Concentração de substância ativa em ppm	Grau de mortandade em % após 10 dias
Exemplo 84 ^{a)}	2	0
Exemplo 1	2	100

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

Exemplo 8**Teste com *Lucilia cuprina* (LUCICU)**

Solvente: sulfóxido de dimetila

5 Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de água e dilui-se o concentrado com água até a concentração desejada.

10 Recipientes contendo carne de cavalo tratada com a substância ativa na concentração desejada, são infestados com larvas de *Lucilia cuprina*.

Após o período desejado, a mortandade é determinada em %. 100% significa que todas as larvas foram mortas; 0% significa que nenhuma larva foi morta.

15 Este teste mostra, por exemplo, que os compostos a seguir dos exemplos de preparação possuem boa eficácia: veja tabela.

Teste com LUCILIA

Exemplos	Concentração de substância ativa em ppm	Grau de mortandade em % após 2 dias
Exemplo 122 ^{a)}	4	0
Exemplo 25	4	100

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

Exemplo 9***Ctenocephalides felis*; oral (CTECFE)**

20 Solvente: sulfóxido de dimetila

Para a preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de água. Uma parte do concentrado é diluída com sangue de boi citrado e a concentração desejada é preparada.

25 20 pulgas adultas em jejum (*Ctenocephalides felis*) são colocadas em uma câmara fechada em cima e em baixo com gaze. Sobre a câmara é colocado um cilindro metálico cujo fundo está fechado com parafilme. O cilindro contém o preparado de sangue-substância ativa o qual pode ser ab-

sorvido pelas pulgas através da membrana do parafilme. Enquanto o sangue é aquecido a 37°, a área da câmara das pulgas está em temperatura ambiente.

Após o período desejado, a mortandade é determinada em %.

- 5 100% significa que todas as pulgas foram mortas; 0% significa que nenhuma pulga foi morta.

Este teste mostra, por exemplo, que os compostos a seguir dos exemplos de preparação apresentam eficácia superior em relação ao estado da técnica: veja tabela.

10 **Teste CTECFE**

Exemplos	Concentração de substância ativa em ppm	Grau de mortandade em % após 2 dias
Exemplo 88 ^{a)}	4	0
Exemplo 11	4	50
Exemplo 26	4	60

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

Exemplo 10

Teste com *Boophilus microplus* (BOOPMI - injeção)

Solvente: sulfóxido de dimetila

- 15 Para preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e dilui-se o concentrado com solvente até a concentração desejada.

- 20 A solução de substância ativa é injetada no abdômen (*Boophilus microplus*), os animais são transferidos para placas e mantidos em recinto climatizado.

Após o período desejado, a eficácia é determinada em %. 100% significa que nenhum carrapato botou ovos férteis.

- 25 Este teste mostra, por exemplo, que os compostos a seguir dos exemplos de preparação apresentam eficácia superior em relação ao estado da técnica: veja tabela.

Teste com BOOPMI (INJEÇÃO)

Exemplos	Concentração de substância ativa em µg/animal	Grau de mortandade em % após 7 dias
Exemplo 122 ^{a)}	20	0
Exemplo 23	20	30
Exemplo 98 ^{a)}	20	0
Exemplo 2	20	30
Exemplo 88 ^{a)}	20	0
Exemplo 3	20	40
Exemplo 11	20	50
Exemplo 85 ^{a)}	20	0
Exemplo 20	20	30
Exemplo 84 ^{a)}	20	0
Exemplo 1	20	30

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

Exemplos biológicos**Teste com Myzus, (MYZUPE tratamento por borrifação)**

- 5 Solvente: 78 partes em peso de acetona
1,5 parte em peso de dimetilformamida
- Emulsificador: 0,5 parte em peso de alquilarilpoliglicoléter

Para preparação de um preparado de substâncias ativas apropriado, mistura-se 1 parte em peso de substância ativa com a quantidade indicada de solvente e emulsificador e dilui-se o concentrado com água con-

10 tendo emulsificador até a concentração desejada.

Partes de folhas da couve chinesa (*Brassica pekinensis*), infestadas com todos os estágios do pulgão verde do pessegueiro (*Myzus persicae*), são pulverizadas com o preparado de substância ativa de concentra-

15 ção desejada.

Após o período desejado, a eficácia é determinada em %. 100% significa que todos os pulgões foram mortos; 0% significa que nenhum pulgão foi morto.

Este teste mostra, por exemplo, que os compostos a seguir dos

exemplos de preparação possuem boa eficácia: veja tabela.

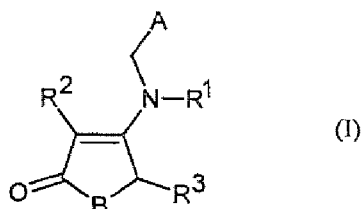
Teste com MYZUS persicae

Exemplos	Concentração de substância ativa em g/ha	Grau de mortandade em % após 5 dias
Exemplo 17	100	100
Exemplo 18	100	100
Exemplo 7	100	90
Exemplo 8	100	80
Exemplo 6	20	100
Exemplo 14	20	100
Exemplo 16	20	100
Exemplo 19	20	70
Exemplo 21	20	80
Exemplo 5	4	100
Exemplo 10	4	100
Exemplo 11	4	100
Exemplo 24	4	100
Exemplo 25	4	100

a) compare EP 0539588 A1, DE 102004047922 A1

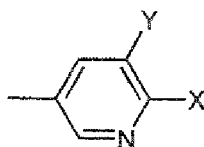
REIVINDICAÇÕES

1. Compostos, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula (I)



na qual

5 A representa um radical



X representa Cl ou Br,

Y representa F, Cl, Br ou CH₃,

B representa oxigênio,

10 R¹ representa metila, etila, ciclopropila ou metóxi,

R² representa hidrogênio, e

R³ representa hidrogênio.

2. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende um composto da fórmula (I), como definido na reivindicação 1, e diluentes e/ou substâncias tensoativas usuais.

3. Processo para combate de pragas, caracterizado pelo fato de que um composto da fórmula (I), como definido na reivindicação 1, ou uma composição, como definida na reivindicação 2, é deixado agir sobre as pragas e/ou seu habitat na agricultura, na horticultura, na silvicultura, em jardins e instalações de lazer, na proteção de produtos armazenados e de materiais.

4. Uso de compostos da fórmula (I), como definidos na reivindicação 1, ou de composições, como definidas na reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que é para combate de pragas na agricultura, na horticultura, na silvicultura, em jardins e instalações de lazer, na proteção de produtos armazenados e de materiais.