



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

(11) BR 112017003366-6 B1



(22) Data do Depósito: 18/08/2015

(45) Data de Concessão: 08/12/2020

(54) Título: DERIVADOS DE HETEROCÍCLICOS ATIVOS DO PONTO DE VISTA PESTICIDA COM SUBSTITUINTES CONTENDO ENXOFRE, COMPOSIÇÃO PESTICIDA, MÉTODO PARA CONTROLE DE PRAGAS E MÉTODO PARA A PROTEÇÃO DE MATERIAL DE PROPAGAÇÃO DE PLANTAS DO ATAQUE POR PRAGAS

(51) Int.Cl.: C07D 471/02; A01N 43/90; C07D 471/04; C07D 487/04; C07F 5/02.

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2015 EP 15159505.5; 25/08/2014 EP 14182118.1.

(73) Titular(es): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.

(72) Inventor(es): ANDRÉ STOLLER; ANDRÉ JEANGUENAT; ANDREW EDMUNDS; PIERRE JOSEPH MARCEL JUNG; DANIEL EMERY; MICHEL MUEHLEBACH; PETER RENOLD.

(86) Pedido PCT: PCT EP2015068953 de 18/08/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/030229 de 03/03/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/02/2017

(57) Resumo: DERIVADOS DE HETEROCÍCLICOS ATIVOS DO PONTO DE VISTA PESTICIDA COM SUBSTITUINTES CONTENDO ENXOFRE, COMPOSIÇÃO PESTICIDA, MÉTODO PARA CONTROLE DE PRAGAS E MÉTODO PARA A PROTEÇÃO DE MATERIAL DE PROPAGAÇÃO DE PLANTAS DO ATAQUE POR PRAGAS Os compostos da fórmula I (I), em que os substituintes são como definidos na reivindicação 1, e os sais, estereoisômeros, enantiômeros, tautômeros e Nôxidos agroquimicamente aceitáveis desses compostos podem ser usados como inseticidas e podem ser preparados de uma forma conhecida per se.

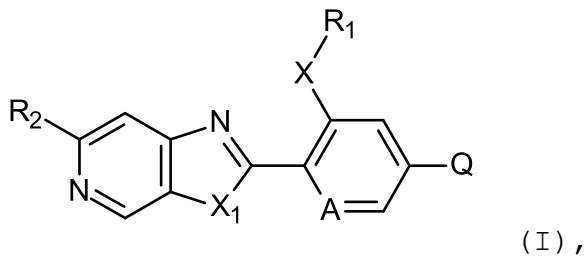
**"DERIVADOS DE HETEROCÍCLICOS ATIVOS DO PONTO DE VISTA
PESTICIDA COM SUBSTITUINTES CONTENDO ENXOFRE, COMPOSIÇÃO
PESTICIDA, MÉTODO PARA CONTROLE DE PRAGAS E MÉTODO PARA A
PROTEÇÃO DE MATERIAL DE PROPAGAÇÃO DE PLANTAS DO ATAQUE POR
PRAGAS"**

[0001] A presente invenção se relaciona com derivados heterocíclicos ativos em termos pesticidas, em particular ativos em ternos inseticidas, contendo substituintes de enxofre, com intermediários para a preparação desses compostos, com composições compreendendo esses compostos, e com seu uso para controle de pragas animais (incluindo artrópodes e em particular insetos ou representantes da ordem *Acarina*).

[0002] Compostos heterocíclicos com ação pesticida são conhecidos e descritos, por exemplo, em WO 2012/086848 e WO 2013/018928.

[0003] Foram agora descobertos novos derivados de anéis 6/5-bicíclicos heterocíclicos ativos em termos pesticidas com substituintes de enxofre contendo fenila e piridina.

[0004] Consequentemente, a presente invenção se refere a compostos da fórmula I,



caracterizado por

A representa CH ou N;

Q é um sistema de anel heterocíclico monocíclico ou bicíclico fundido com cinco a dez membros que pode ser aromático,

parcialmente saturado ou totalmente saturado e que contém 1 a 4 heteroátomos selecionados do grupo consistindo em nitrogênio, oxigênio e enxofre, não sendo possível que cada sistema de anel contenha mais do que 2 átomos de oxigênio e não mais do que 2 átomos de enxofre, o referido sistema de anel com cinco a dez membros pode estar mono- a polissubstituído por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, oxo, OH, NH₂, alquilaC₁-C₆, cicloalquilaC₃-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆sulfonila, alcoxiC₁-C₆carbonila, alquilaC₁-C₆amino, di-alquilaC₁-C₆amino, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, halo-alquilaC₁-C₄sulfanila, haloalquilaC₁-C₄sulfinila, haloalquilaC₁-C₄sulfonila, alquilaC₁-C₆carbonila, halo-alquilaC₁-C₆carbonila, fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila; em que as referidas fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila podem estar elas próprias mono- a polissubstituídas por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, alquilaC₁-C₆, di-alquilaC₁-C₄-fosfinoílmetyl-aminocarbonila, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, alcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆amino e di-alquilaC₁-C₆amino;

X ser S, SO ou SO₂;

R₁ é alquilaC₁-C₄, haloalquilaC₁-C₄, cicloalquilaC₃-C₆, cicloalquilaC₃-C₆-alquilaC₁-C₄ ou cicloalquilaC₃-C₆ mono- ou polissubstituída por substituintes selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano e alquilaC₁-C₄; ou R₁ é cicloalquilaC₃-C₆-alquilaC₁-C₄ mono- ou polissubstituída por substituintes selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano e alquilaC₁-C₄;

ou R₁ é alcenila C₂-C₆, haloalcenila C₂-C₆ ou alcinila C₂-C₆;

R₂ é halogênio, ciano, haloalquilaC₁-C₆ ou haloalquilaC₁-C₆ substituída por um ou dois substituintes selecionados do grupo consistindo em hidroxila, metóxi e ciano;

ou R₂ é haloalquilaC₁-C₄sulfanila, haloalquilaC₁-C₄sulfinila, haloalquilaC₁-C₄sulfonila, O(haloalquilaC₁-C₄), ou- C(O)haloalquilaC₁-C₄;

ou R₂ é cicloalquilaC₃-C₆ que pode estar mono- ou polissubstituída por substituintes selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano e alquilaC₁-C₄;

X₁ é O, S ou NR₃, em que R₃ é hidrogênio, alquilaC₁-C₄, alquenilaC₂-C₆, alquinilaC₂-C₆, alcoxiC₁-C₄-alquilaC₁-C₄ ou cicloalquilaC₃-C₆;

e sais, estereoisômeros, enantiômeros, tautômeros e N-óxidos agroquimicamente aceitáveis desses compostos.

[0005] Os compostos de fórmula I que têm pelo menos um centro básico podem formar, por exemplo, sais de adição de ácido, por exemplo com ácidos inorgânicos fortes tais como ácidos minerais, por exemplo ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, um ácido fosforoso ou um ácido halídrico, com ácidos carboxílicos orgânicos fortes, tais como ácidos alcanocarboxílicos C₁-C₄ que são não substituídos

ou substituídos, por exemplo, com halogênio, por exemplo o ácido acético, tais como ácidos dicarboxílicos saturados ou insaturados, por exemplo o ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico ou ácido ftálico, tais como ácidos hidroxicarboxílicos, por exemplo ácido ascórbico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico ou ácido cítrico, ou tais como o ácido benzoico, ou com ácidos sulfônicos orgânicos, tais como ácidos aril ou alcano (C_1-C_4) sulfônicos que são não substituídos ou substituídos, por exemplo com halogênio, por exemplo ácido metano ou p-toluenossulfônico. Os compostos da fórmula I que têm pelo menos um grupo acídico podem formar, por exemplo, sais com bases, por exemplo sais minerais tais como sais de metais alcalinos ou alcalinoterrosos, por exemplo, sais de sódio, potássio ou magnésio, ou sais com amônia ou uma amina orgânica, tal como morfolina, piperidina, pirrolidina, uma mono, di ou trialquilamina de cadeia curta, por exemplo etil, dietil, trietil ou dimetilpropilamina, ou uma mono, di ou tri-hidroxialquilamina de cadeia curta, por exemplo mono, di ou trietanolamina.

[0006] Os grupos alquila que ocorrem nas definições dos substituintes podem ter cadeia linear ou ramificada e são, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, iso-butila, tert-butila, pentila, hexila, nonila, decila e seus isômeros ramificados. Os radicais alquilsulfanila, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alcoxi, alquenila e alquinila são derivados dos radicais alquila mencionados. Os grupos alquenila e alquinila podem ser mono ou poli-insaturados. di-alquila C_1 -amino é dimetilamino.

[0007] O halogênio é geralmente flúor, cloro, bromo ou iodo. Isto se aplica também, correspondentemente, a halogênios em combinação com outros significados, tais como haloalquilas ou halofenilas.

[0008] Os grupos haloalquila possuem, preferencialmente, um comprimento de cadeia de 1 a 6 átomos de carbono. Haloalquila é, por exemplo, fluorometila, difluorometila, trifluorometila, clorometila, diclorometila, triclorometila, 2,2,2-trifluoroetila, 2-fluoroetila, 2-cloroetila, pentafluoroetila, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetila, 2,2,3,3-tetrafluoroetila e 2,2,2-tricloroetila.

[0009] Os grupos alcóxi têm preferencialmente um comprimento de cadeia preferencial de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi é, por exemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi e tert-butoxi e também os radicais isoméricos pentiloxi e hexiloxi.

[0010] Os grupos alcoxialquila têm preferencialmente um comprimento de cadeia de 1 a 6 átomos de carbono.

[0011] Alcoxialquila é, por exemplo, metoximetila, metoxietila, etoximetila, etoxietila, n-propoximetila, n-propoxietila, isopropoximetila ou isopropoxietila.

[0012] Uma alquilsulfanila é, por exemplo, metilsulfanila, etilsulfanila, propilsulfanila, isopropilsulfanila, butilsulfanila, pentilsulfanila, e hexilsulfanila.

[0013] Uma alquilsulfinila é, por exemplo, metilsulfinila, etilsulfinila, propilsulfinila,

isopropilsulfinila, uma butilsulfinila, pentilsulfinila, e hexilsulfinila.

[0014] Uma alquilsulfonila é, por exemplo, metilsulfonila, etilsulfonila, propilsulfonila, isopropilsulfonila, butilsulfonila, pentilsulfonila, e hexilsulfonila.

[0015] Alcoxicarbonila é por exemplo metoxicarbonila (que é alcoxícarbonila), etoxicarbonila, propoxicarbonila, isopropoxicarbonila, n-butoxicarbonila, tert-butoxicarbonila, n-pentoxicarbonila ou hexoxicarbonila.

[0016] Os grupos cicloalquila têm, de preferência, de 3 a 6 átomos de carbono no anel, por exemplo, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila e ciclohexila.

[0017] Os grupos haloalcóxi têm, preferencialmente, um comprimento de cadeia de 1 a 4 átomos de carbono. Haloalcóxi é, por exemplo, difluorometóxi, trifluorometóxi ou 2,2,2-trifluoroetóxi.

[0018] No contexto desta invenção, "mono- a polissubstituído" na definição dos substituintes significa, tipicamente, dependendo da estrutura química dos substituintes, monossubstituído até sete vezes substituído, de preferência monossubstituído até cinco vezes substituído, com mais preferência mono-, dupla- ou triplamente substituído.

[0019] Os radicais livres representam grupos metila. Nos heterociclos J, que representam formas de realização do substituinte Q, o radical livre representa uma ligação.

[0020] Os compostos da fórmula I de acordo com a invenção incluem também os hidratos que podem ser formados durante a formação dos sais.

[0021] De acordo com a presente invenção, o sistema de anel monocíclico ou bicíclico fundido com cinco a dez membros que pode ser aromático, parcialmente saturado ou totalmente saturado e contém 1 a 4 heteroátomos selecionados do grupo consistindo em nitrogênio, oxigênio e enxofre, não sendo possível que cada sistema de anel contenha mais do que 2 átomos de oxigênio e não mais do que 2 átomos de enxofre ou um sistema de anel monocíclico ou bicíclico fundido, com três a dez membros que pode ser aromático, parcialmente saturado ou totalmente saturado; é, dependendo do número de membros do anel, por exemplo, selecionado do grupo consistindo nos seguintes grupos heterocíclicos:

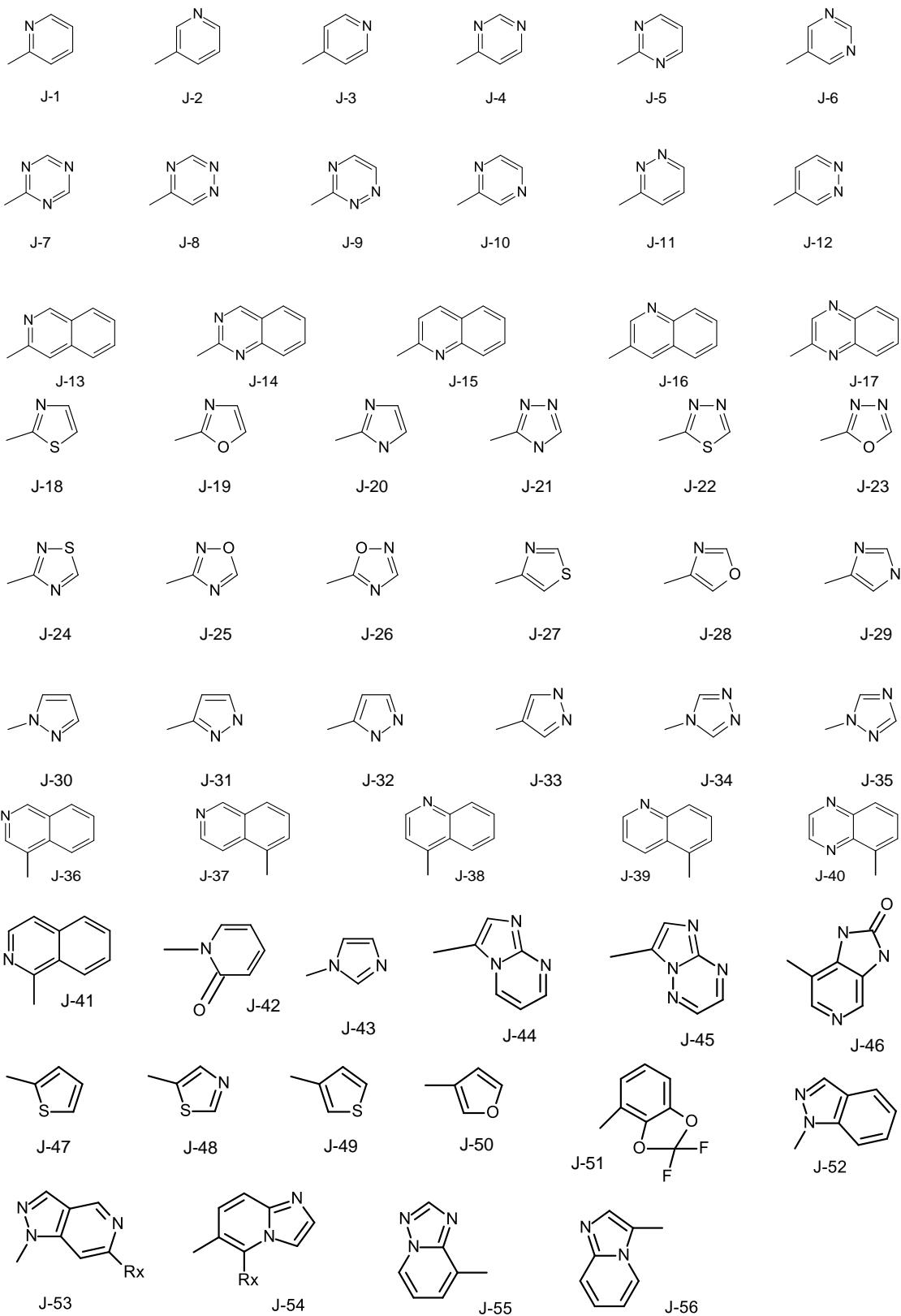
pirrolila; pirazolila; isoxazolila; furanila; tienila; imidazolila; oxazolila; tiazolila; isotiazolila; triazolila; oxadiazolila; tiadiazolila; tetrazolila; furila; piridila; pirimidila; pirazinila; piridazinila; triazinila, piranila; quinazolinila; isoquinolinila; indolizinila; isobenzofuranilnaftiridinila; quinoxalinila; cinolinila; ftalazinila; benzotiazolila; benzoxazolila; benzotriazolila; indazolila; indolila; pirrolidinila; piperidinila; morfolinila; indolinila; tetraidroquinolinila;
(1H-pirrol-1-il)-; (1H-pirrol-2-il)-; (1H-pirrol-3-il)-;
(1H-pirazol-1-il)-; (1H-pirazol-3-il)-; (3H-pirazol-3-il)-;
(1H-pirazol-4-il)-;
(3-isoxazolil)-; (5-isoxazolil)-;

(2-furanil)-; (3-furanil)-;
 (2-tienil)-; (3-tienil)-;
 (1H-imidazol-2-il)-; (1H-imidazol-4-il)-; (1H-imidazol-5-il)-;
 (2-oxazol-2-il)-; (oxazol-4-il)-; (oxazol-5-il)-;
 (tiazol-2-il)-; (tiazol-4-il)-; (tiazol-5-il)-;
 (isotiazol-3-il)-; (isotiazol-5-il)-;
 (1H-1,2,3-triazol-1-il)-; (1H-1,2,4-triazol-3-il)-; (4H-1,2,4-triazol-4-il)-; (1H-1,2,4-triazol-1-il)-
 (1,2,3-oxadiazol-2-il)-; (1,2,4-oxadiazol-3-il)-; (1,2,4-oxadiazol-4-il)-; (1,2,4-oxadiazol-5-il)-;
 (1,2,3-тиадиазол-2-il)-; (1,2,4-тиадиазол-3-il)-; (1,2,4-тиадиазол-4-il)-; (1,3,4-тиадиазол-5-il)-;
 (1H-tetrazol-1-il)-; (1H-tetrazol-5-il)-; (2H-tetrazol-5-il)-;
 (2-piridil)-; (3-piridil)-; (4-piridil)-;
 (2-pirimidinil)-; (4-pirimidinil)-; (5-pirimidinil)-;
 (2-pirazinil)-;
 (3-piridazinil)-; (4-piridazinil)-;
 (1,3,5-triazin-2-il)-; (1,2,4-triazin-5-il)-; (1,2,4-triazin-6-il)-; (1,2,4-triazin-3-il)-;
 (furazan-3-il)-;
 (2-quinolinil)-; (3-quinolinil)-; (4-quinolinil)-; (5-quinolinil)-; (6-quinolinil)-; (3-isoquinolinil)-; (4-isoquinolinil)-; (2-quinoxolinil)-; (2-quinoxalinil)-; (5-quinoxalinil)-; (pirido[2,3-b]pirazin-7-il)-; (benzoxazol-5-il)-; (benzotiazol-5-il)-; (benzo[b]tien-2-il)- e (benzo[1,2,5]oxadiazol-5-il)-.

[0022] Em uma forma de realização preferida da invenção,

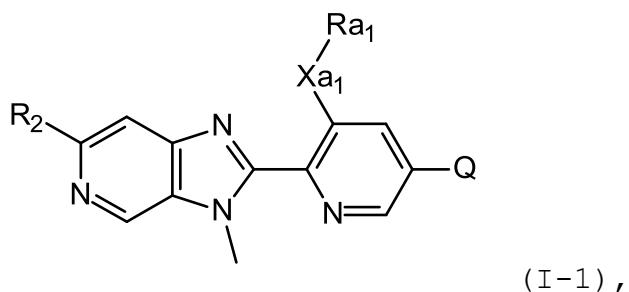
Q é um sistema de anel monocíclico ou bicíclico fundido com cinco a dez membros que pode ser aromático, parcialmente saturado ou totalmente saturado e que contém 1 a 4 heteroátomos selecionados do grupo consistindo em nitrogênio, oxigênio e enxofre, não sendo possível que cada sistema de anel contenha mais do que 2 átomos de oxigênio e não mais do que 2 átomos de enxofre, o referido sistema de anel com cinco a dez membros pode estar mono- a polissubstituído por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆sulfonila, alcoxiC₁-C₆carbonila, alquilaC₁-C₆amino, di-alquilaC₁-C₆amino, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, halo-alquilaC₁-C₄sulfanila, haloalquilaC₁-C₄sulfinila, haloalquilaC₁-C₄sulfonila, alquilaC₁-C₆carbonila, halo-alquilaC₁-C₆carbonila, fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila; em que as referidas fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila que podem estar elas próprias mono- a polissubstituídas por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, alquilaC₁-C₆, di-alquilaC₁-C₄-fosfinoílmetyl-aminocarbonila, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, alcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆amino e di-alquilaC₁-C₆amino.

[0023] Em compostos preferenciais da fórmula I, Q é selecionado do grupo consistindo em J-1 a J-56

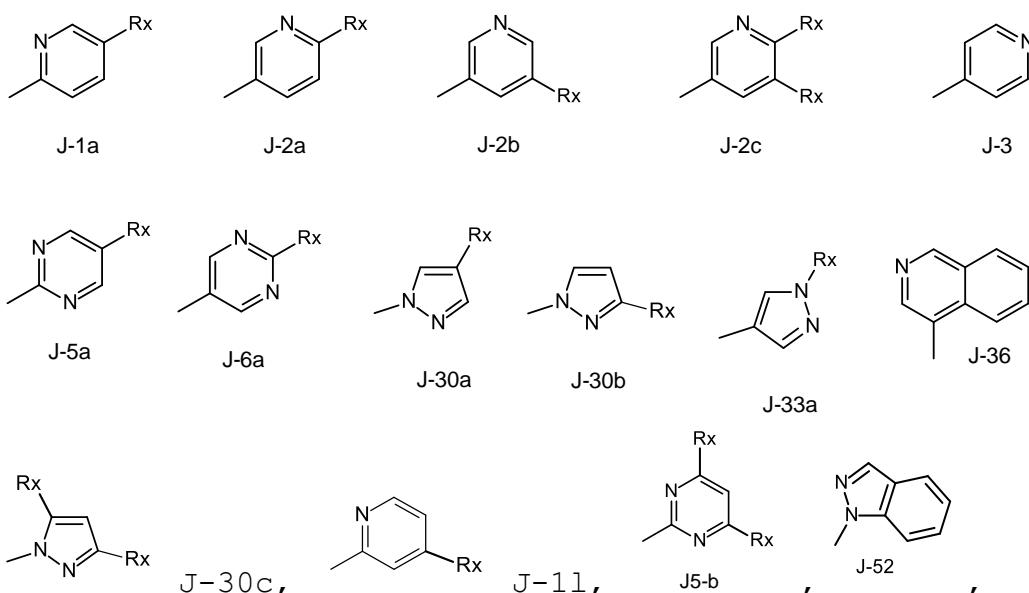


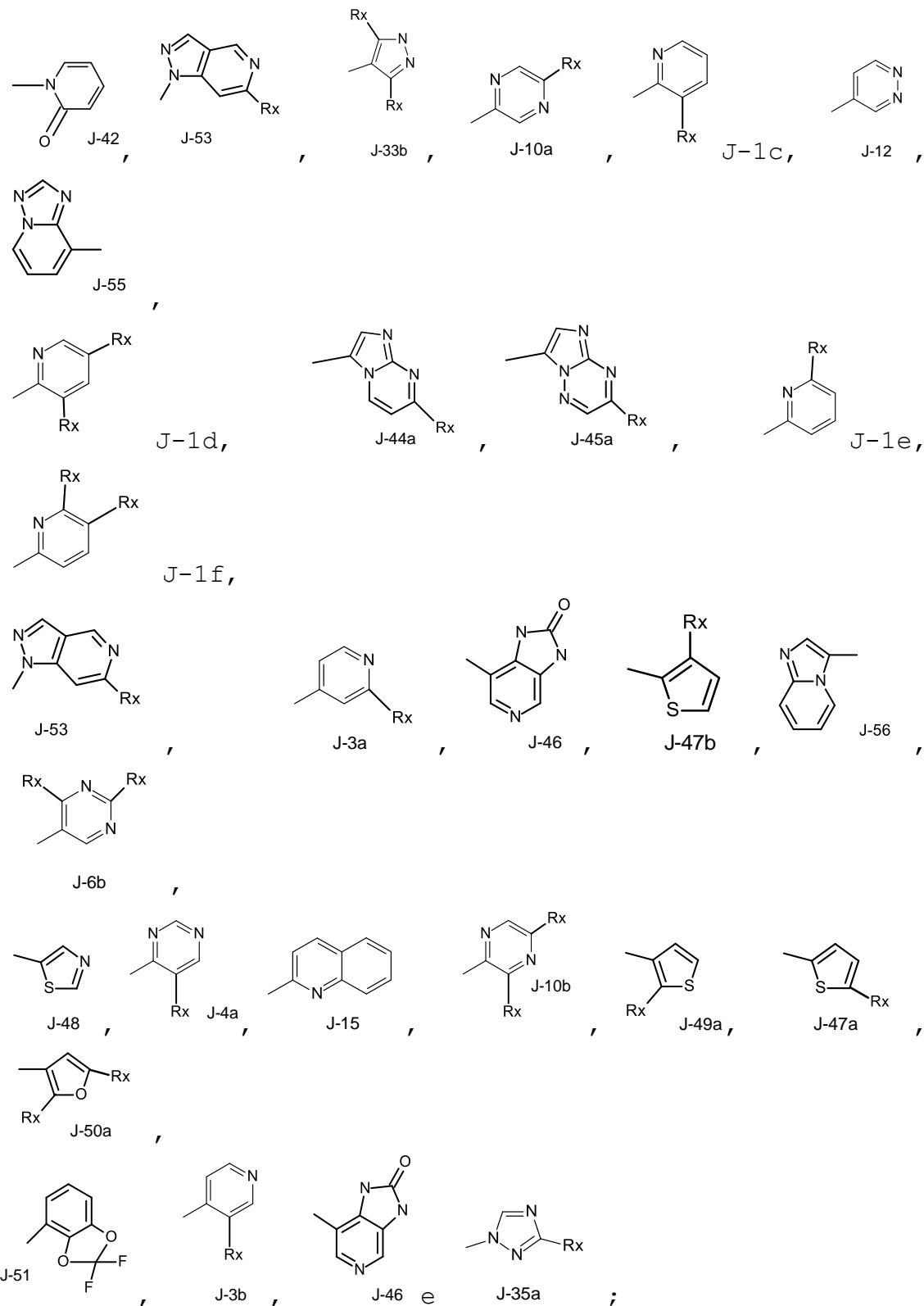
em particular selecionado de J-1 a J-40; em que cada grupo J-1 a J-56 está mono-, di- ou trissubstituído por Rx, em que cada Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆sulfonila, alcoxiC₁-C₆carbonila, alquilaC₁-C₆amino, di-alquilaC₁-C₆amino, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, haloalquilaC₁-C₄sulfanila, haloalquilaC₁-C₄sulfinila, haloalquilaC₁-C₄sulfonila, alquilaC₁-C₆carbonila, haloalquilaC₁-C₆carbonila, fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila; em que as referidas fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila podem estar elas próprias mono- a polissubstituídas por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, alquilaC₁-C₆, di-alquilaC₁-C₄-fosfinoílmetil-aminocarbonila, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, alcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆amino, di-alquilaC₁-C₆amino.

[0024] Um grupo preferido de compostos de fórmula I é representado pelos compostos de fórmula I-1



em que R_2 e Q são como definidos sob a fórmula I acima; e em que Xa_1 é S, SO ou SO_2 ; Ra_1 é metila, etila, n-propila, i-propila ou ciclopropilmetila; e sais agroquimicamente aceitáveis, estereoisômeros, enantiômeros, tautômeros e N-óxidos desses compostos. Em este grupo preferencial de compostos da fórmula I-1, R_2 é preferencialmente haloalquilaC₁-C₄, Xa_1 é preferencialmente SO_2 e Ra_1 é preferencialmente etila. Nos compostos da fórmula I-1, Q preferencialmente selecionado do grupo consistindo nos heterociclos

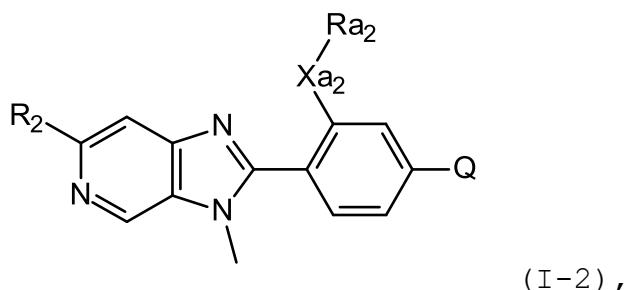




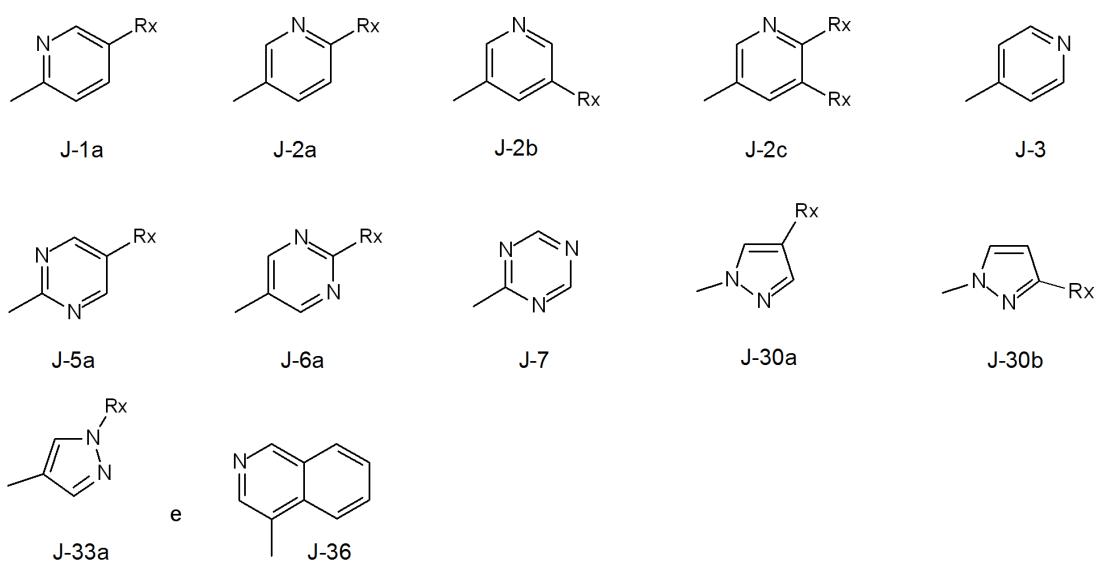
em que Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, amino, cicloalquilaC₃-C₆, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxíC₁-

C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , alquila C_1-C_6 tio, alquila C_1-C_6 sulfonila, alcoxi C_1-C_6 carbonila, alquila C_1-C_6 amino, di-alquila C_1-C_6 amino, alcoxi C_1-C_6 carbonilamino, haloalquila C_1-C_4 sulfanila, haloalquila C_1-C_4 sulfinila, haloalquila C_1-C_4 sulfonila, alquila C_1-C_6 carbonila, haloalquila C_1-C_6 carbonila, fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila; em que as referidas fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila podem estar elas próprias mono- a polissubstituídas por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, alquila C_1-C_6 , di-alquila C_1-C_4 -fosfinoílmetil-aminocarbonila, alcoxi C_1-C_6 carbonilamino, alcoxi C_1-C_6 , alquila C_1-C_6 tio, alquila C_1-C_6 amino e di-alquila C_1-C_6 amino. Nos compostos da fórmula I-1, Rx é preferencialmente, independentemente, selecionado de hidrogênio, halogênio, ciano, amino, alquila C_1-C_6 , haloalquila C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , cicloalquila C_3-C_6 e fenila, a referida fenila pode estar mono- ou polissubstituída por halogênio.

[0025] Um grupo adicionalmente preferencial de compostos da fórmula I é representado pelos compostos da fórmula I-2



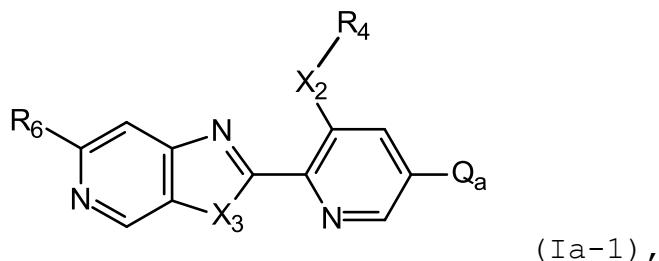
em que R_2 e Q são como definidos sob a fórmula I acima; e em que Xa_2 é S, SO ou SO_2 ; Ra_2 é metila, etila, n-propila, i-propila ou ciclopropilmetila; e sais agroquimicamente aceitáveis, estereoisômeros, enantiômeros, tautômeros e N-óxidos desses compostos. Em este grupo preferencial de compostos da fórmula I-2, R_2 é preferencialmente haloalquilaC₁-C₄, Xa_2 é preferencialmente SO_2 e Ra_2 é preferencialmente etila. Nos compostos da fórmula I-2, Q preferencialmente selecionado do grupo consistindo nos heterociclos



em particular selecionado de J-5a e J-30a;
em que Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆sulfonila, alcoxiC₁-C₆carbonila,

alquilaC₁-C₆amino, di-alquilaC₁-C₆amino, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, haloalquilaC₁-C₄sulfanila, haloalquilaC₁-C₄sulfinila, haloalquilaC₁-C₄sulfonila, alquilaC₁-C₆carbonila, haloalquilaC₁-C₆carbonila, fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila; em que as referidas fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila podem estar elas próprias mono- a polissubstituídas por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, alquilaC₁-C₆, di-alquilaC₁-C₄-fosfinoílmetyl-aminocarbonila, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, alcoxicC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆amino e di-alquilaC₁-C₆amino, em particular de hidrogênio e haloalquilaC₁-C₄.

[0026] Compostos especialmente preferenciais da fórmula I são representados pelos compostos da fórmula Ia-1



caracterizado por

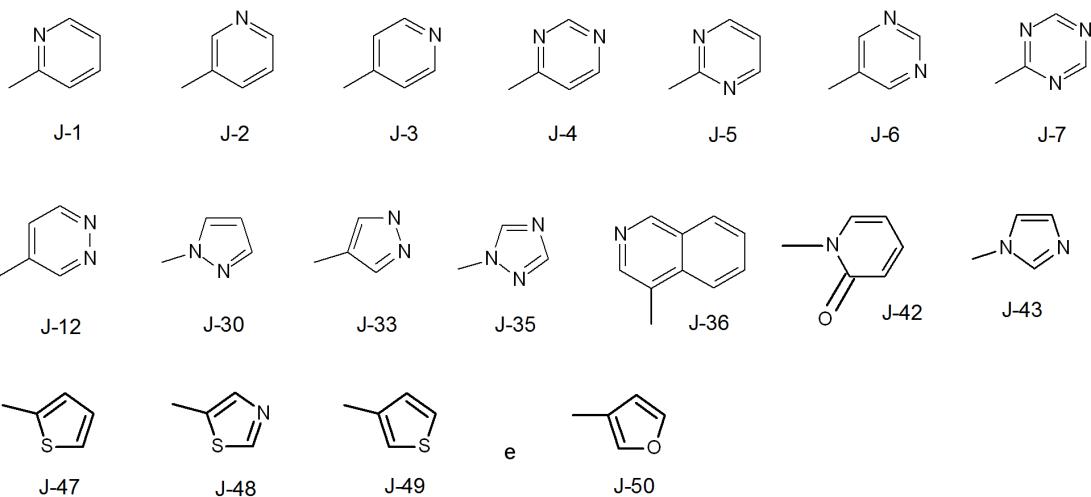
X₂ é S ou SO₂;

X₃ é N-(alquilaC₁-C₄);

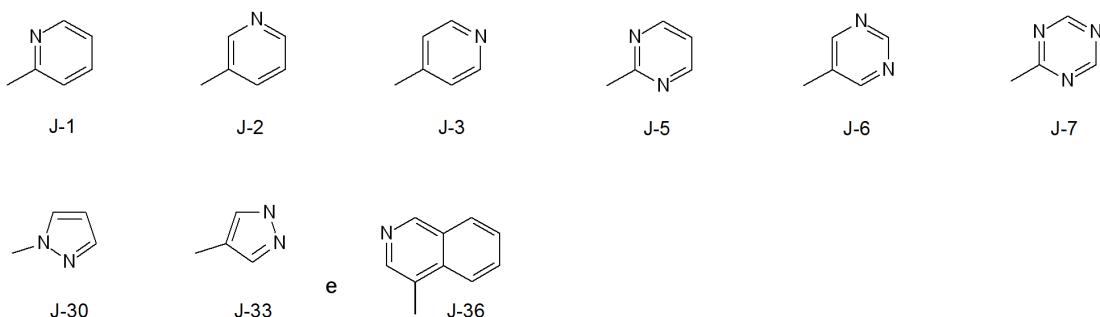
R₄ é alquilaC₁-C₄;

R₆ é haloalquilaC₁-C₄; e

Q_a é selecionado do grupo consistindo nos heterociclos



em particular selecionado dos heterociclos



em que cada grupo preferencial Q_a está mono-, di- ou trissubstituído por Rx, em que

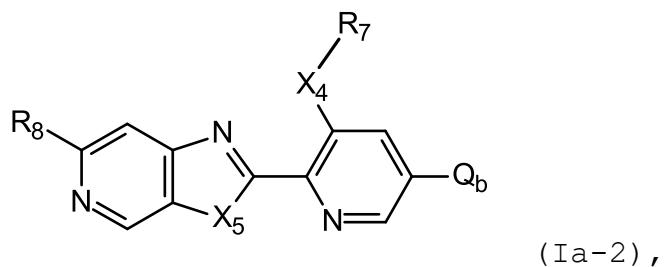
cada Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆sulfonila, alcoxiC₁-C₆carbonila, alquilaC₁-C₆amino, di-alquilaC₁-C₆amino, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, haloalquilaC₁-C₄sulfanila, haloalquilaC₁-C₄sulfinila, haloalquilaC₁-C₄sulfonila, alquilaC₁-C₆carbonila, haloalquilaC₁-C₆carbonila, fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila; em que as referidas fenila,

pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila podem estar elas próprias mono- a polissubstituídas por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, alquilaC₁-C₆, di-alquilaC₁-C₄-fosfinoílmetyl-aminocarbonila, alcoxiciC₁-C₆carbonilamino, alcoxiciC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆amino e di-alquilaC₁-C₆amino.

[0027] Nos referidos compostos preferenciais da fórmula Ia-1, Q_a está preferencialmente mono- ou dissustituído por Rx, por meio do que

cada Rx é independentemente preferencialmente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxiciC₁-C₆, haloalcoxiciC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, fenila e halo-fenila (preferencialmente 4-halo-fenila). Em particular nos referidos compostos preferenciais da fórmula Ia-1, Q_a está preferencialmente mono- ou dissustituído por Rx, por meio do que cada Rx é independentemente preferencialmente selecionado de hidrogênio, halogênio, alquilaC₁-C₆, alcoxiciC₁-C₆, haloalcoxiciC₁-C₆, fenila e halo-fenila (preferencialmente 4-halo-fenila).

[0028] Compostos ainda mais preferenciais da fórmula I são representados pelos compostos da fórmula Ia-2



caracterizado por

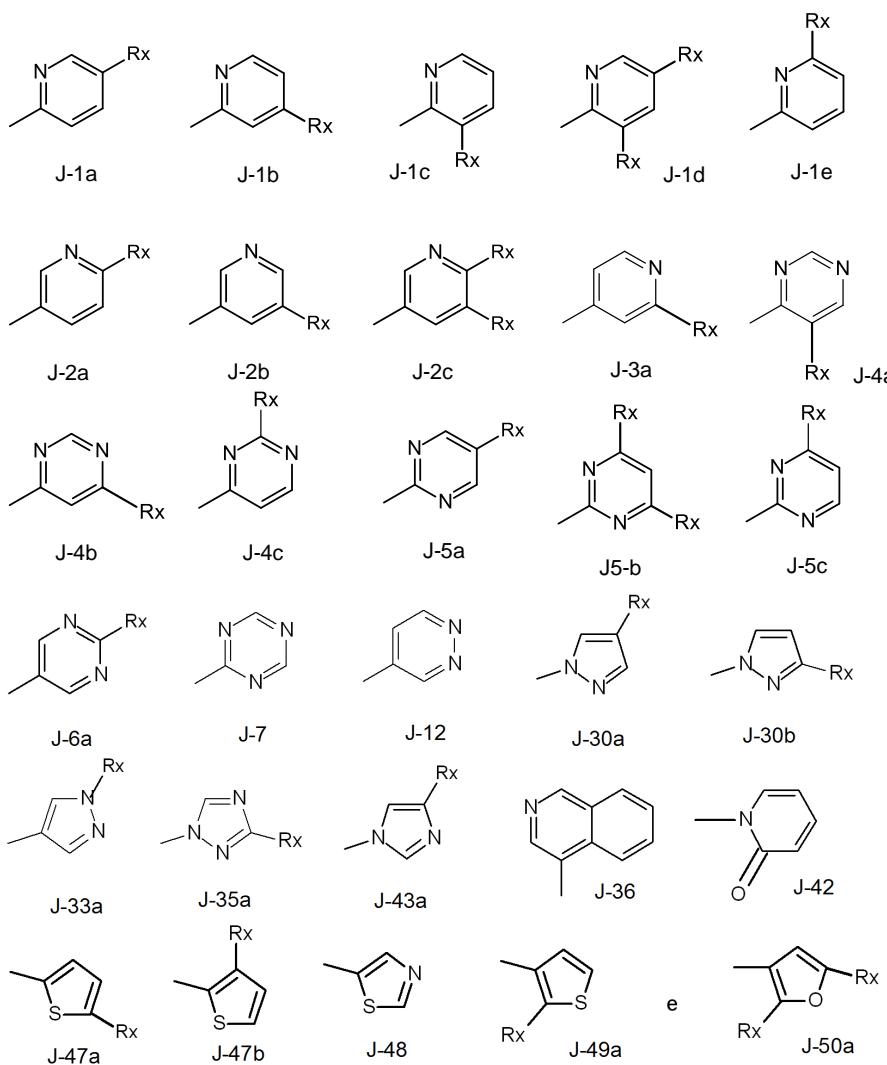
X₄ é SO₂;

X₅ é N-(alquilaC₁-C₄);

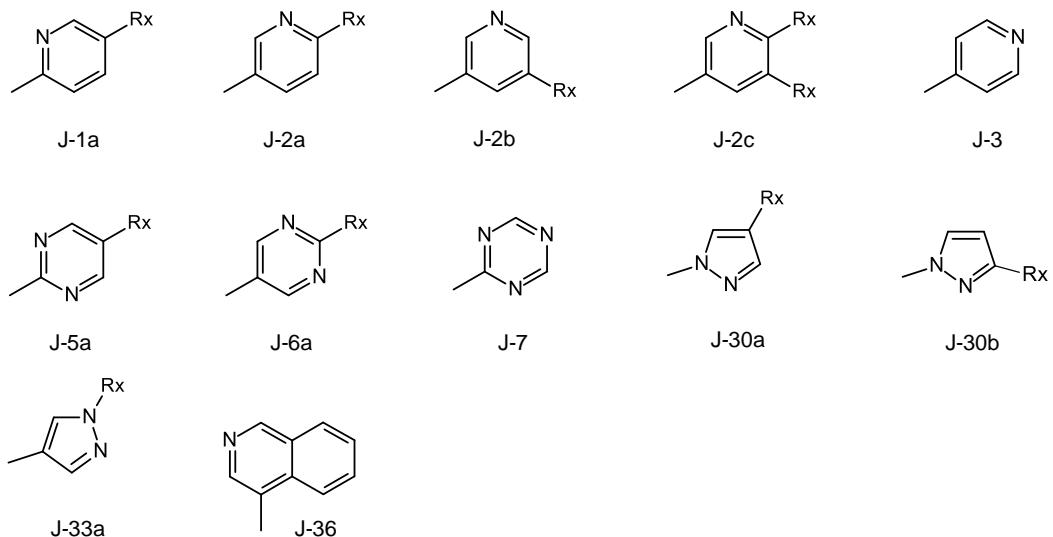
R₇ é alquilaC₁-C₄;

R₈ é haloalquilaC₁-C₄; e

Q_b é preferencialmente selecionado do grupo consistindo nos heterociclos



em particular selecionado do grupo consistindo nos heterociclos

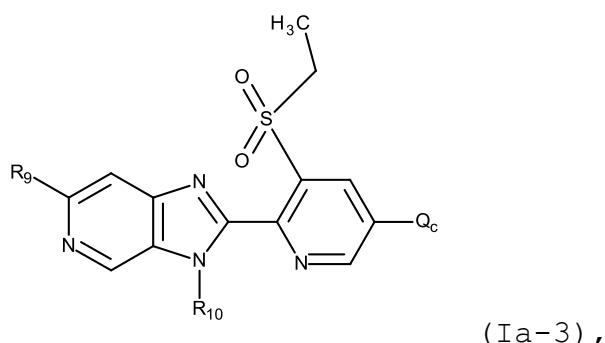


em que cada Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, alquilaC₁-C₆tio, alquilaC₁-C₆sulfonila, alcoxiC₁-C₆carbonila, alquilaC₁-C₆amino, di-alquilaC₁-C₆amino, alcoxiC₁-C₆carbonilamino, haloalquilaC₁-C₄sulfanila, haloalquilaC₁-C₄sulfinila, haloalquilaC₁-C₄sulfonila, alquilaC₁-C₆carbonila, haloalquilaC₁-C₆carbonila, fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila; em que as referidas fenila, pirimidinila, tiazolila, piridinila, pirazinila, piridazinila, pirazinilóxi, imidazolila, di-idro-oxazolila, oxazolila, dioxolanila, 1,3-dioxanila e 5,6-di-idro-[1,4,2]dioxazinila podem estar elas próprias mono- a polissubstituídas por substituintes independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, alquilaC₁-

C_6 , di-alquila C_1-C_4 -fosfinoílmetyl-aminocarbonila, alcoxí C_1-C_6 carbonilamino, alcoxí C_1-C_6 , alquila C_1-C_6 tio, alquila C_1-C_6 amino e di-alquila C_1-C_6 amino.

[0029] Nos referidos compostos preferenciais da fórmula Ia-2, Rx é independentemente especialmente preferencialmente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, alquila C_1-C_6 , haloalquila C_1-C_6 , alcoxí C_1-C_6 , haloalcoxí C_1-C_6 , alquila C_1-C_6 tio, fenila e halo-fenila (preferencialmente 4-halo-fenila). Em particular nos referidos compostos preferenciais da fórmula Ia-2, Rx é independentemente especialmente preferencialmente selecionado de hidrogênio, halogênio, alquila C_1-C_6 , alcoxí C_1-C_6 , haloalcoxí C_1-C_6 , fenila e halo-fenila (preferencialmente 4-halo-fenila).

[0030] Compostos preferenciais adicionais da fórmula I são representados pelos compostos da fórmula Ia-3

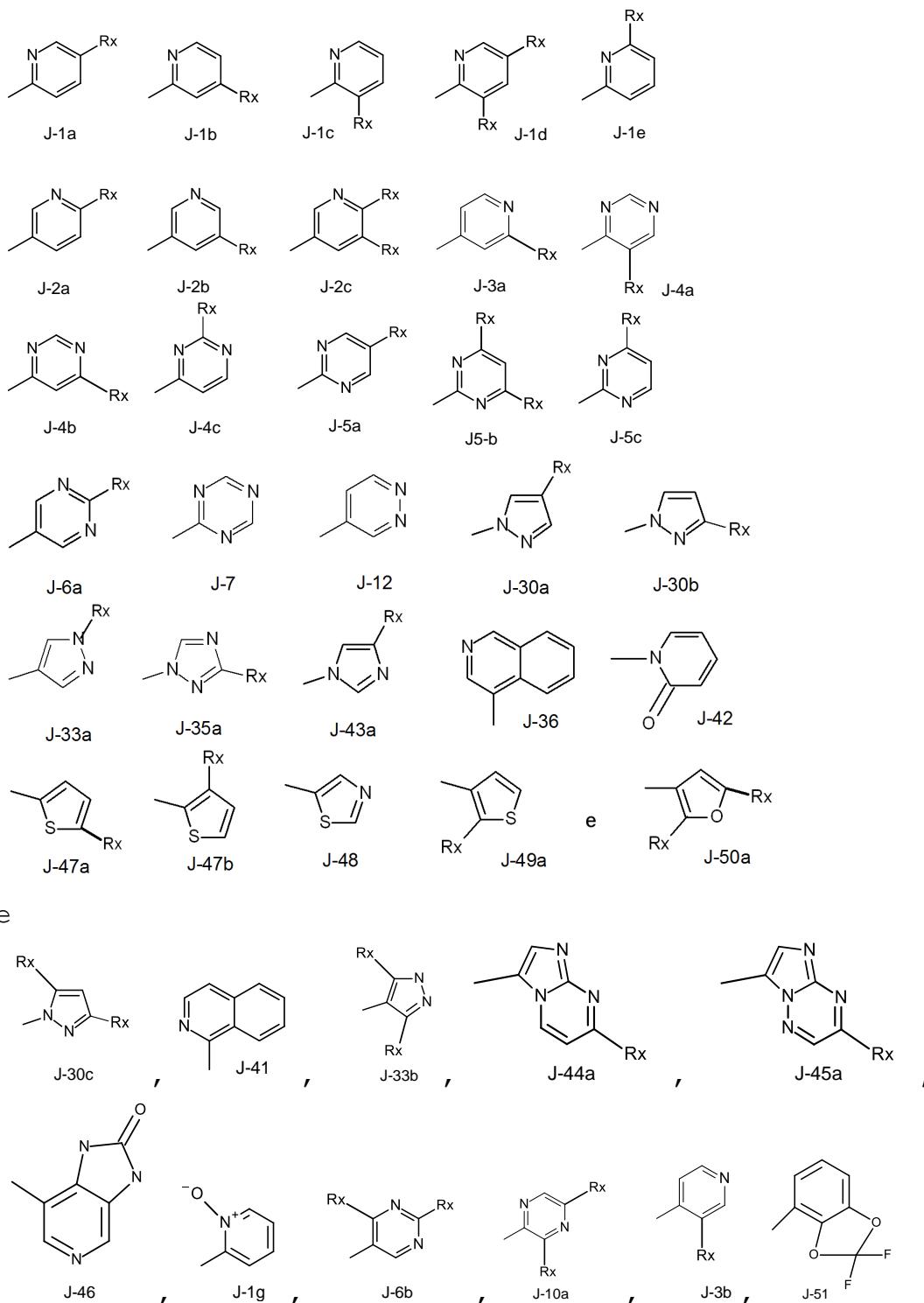


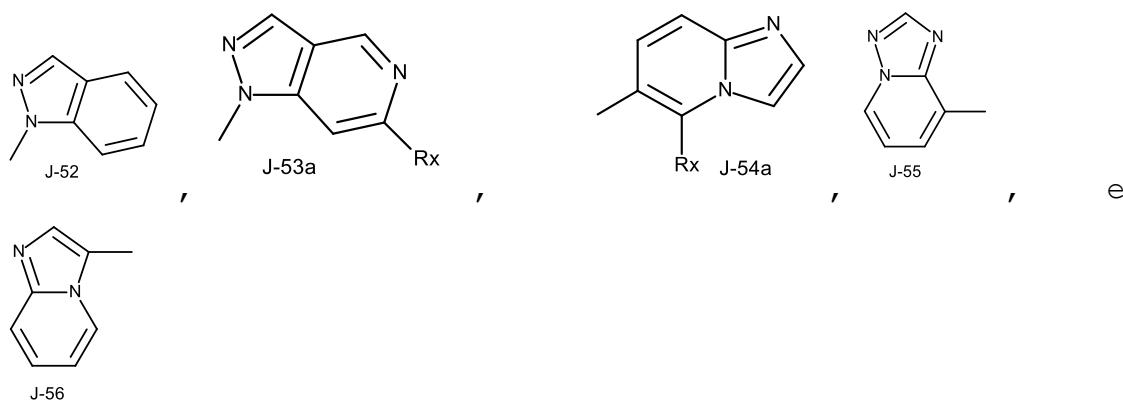
caracterizado por

R9 é haloalquila C_1-C_4 ;

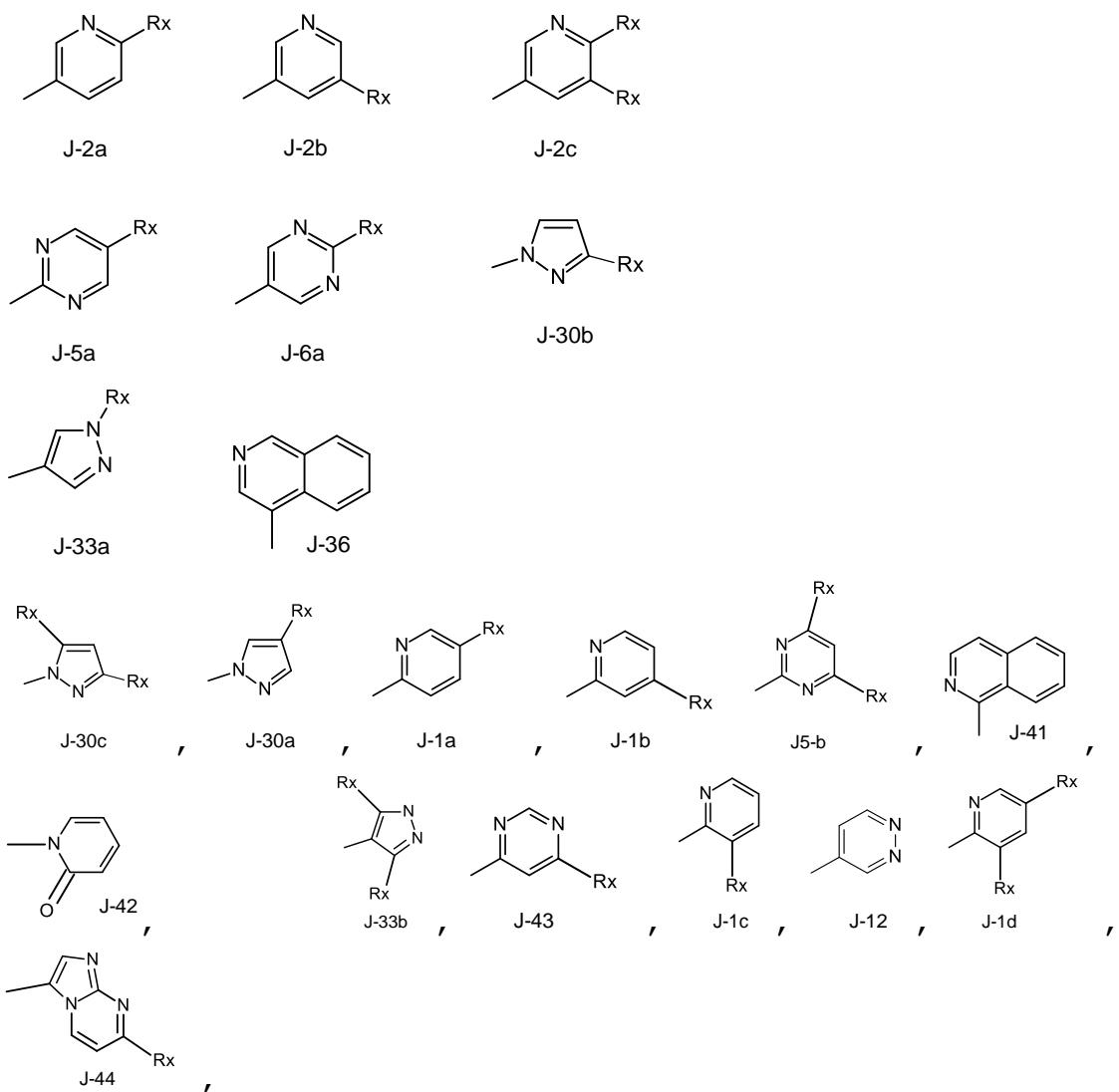
R10 é alquila C_1-C_4 ; e

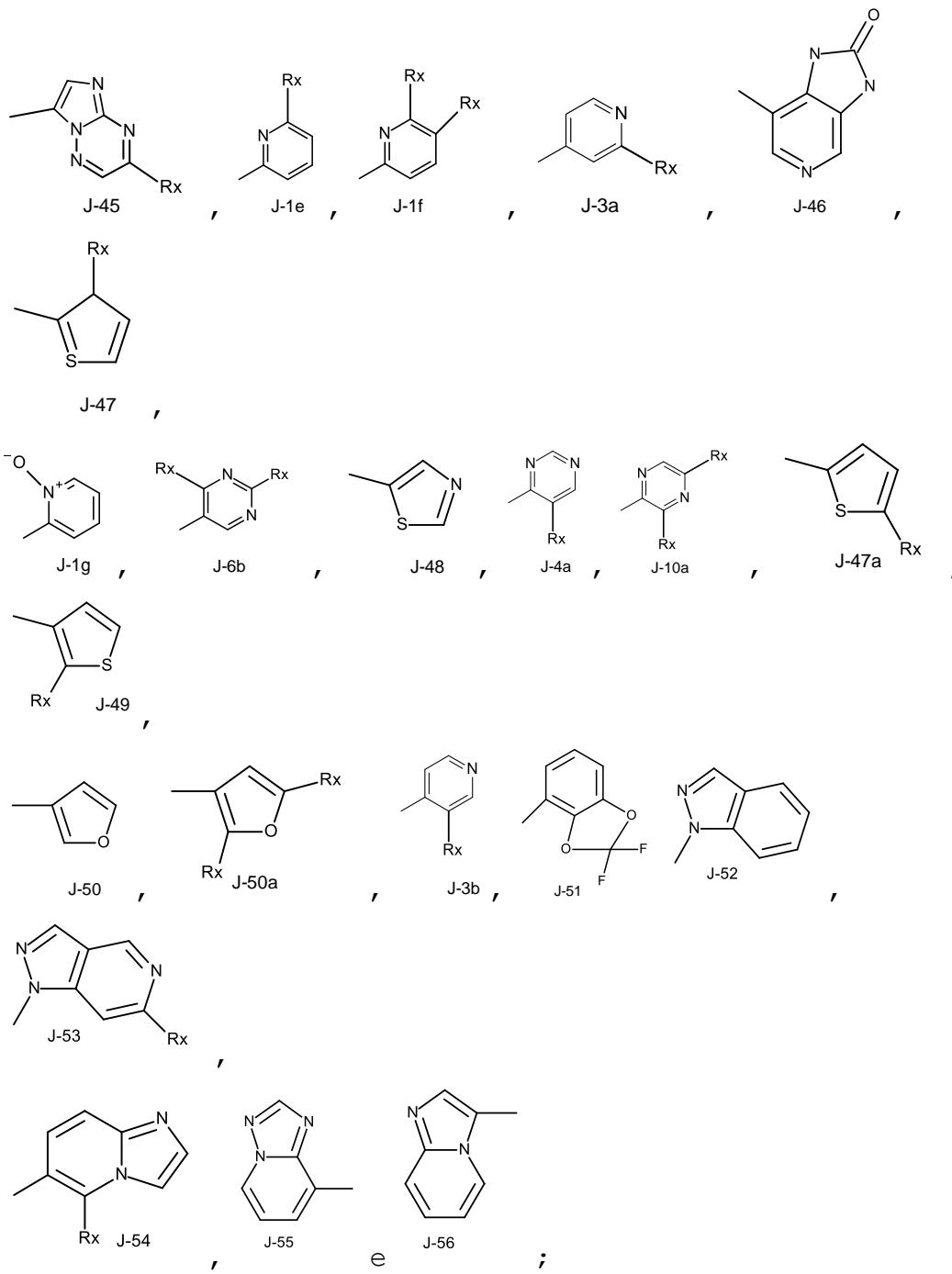
Qc é selecionado de





em particular selecionado de





caracterizado por

cada Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em é hidrogênio, hidróxi, alquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₄carbonilamino, halogênio, amino, ciano,

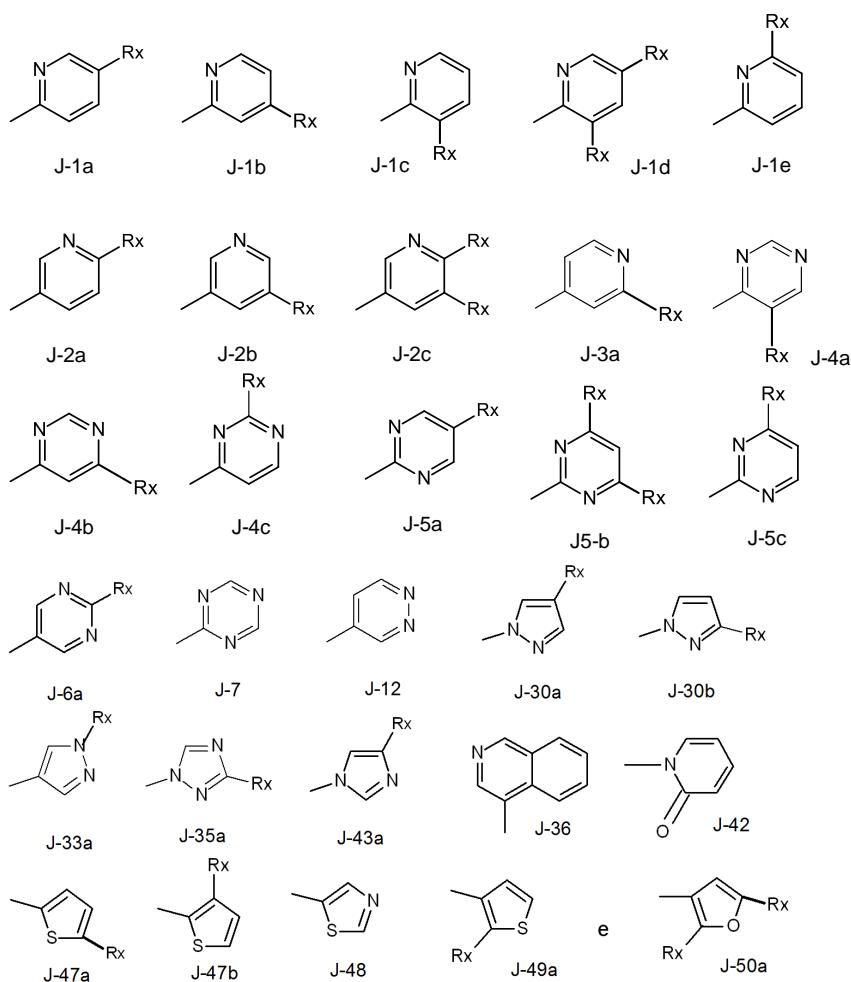
alquila C₁-C₆sulfanila, e fenila, a referida fenila pode estar substituída por halogênio.

[0031] Um grupo especialmente preferencial de compostos da fórmula I é representado pelos compostos da fórmula Ia-3 acima, em que

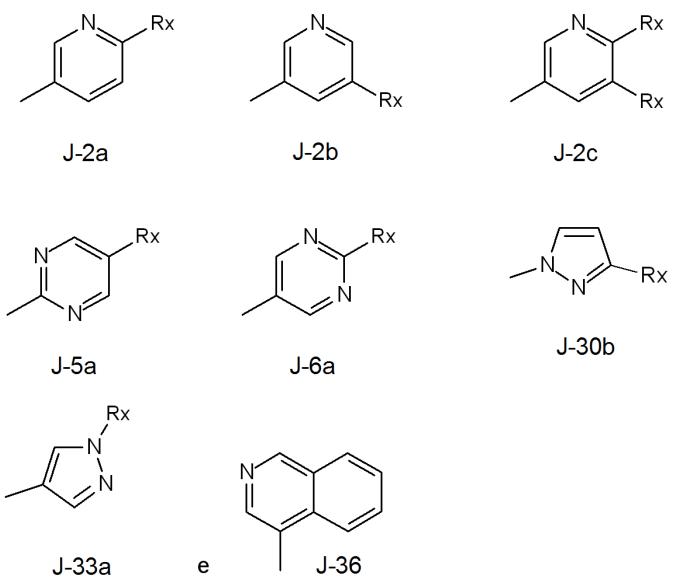
R₉ é haloalquila C₁-C₄;

R₁₀ é alquila C₁-C₄; e

Qc é selecionado de



em particular selecionado de



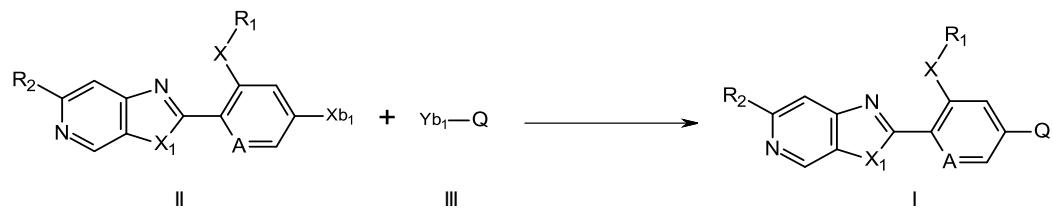
caracterizado por

Rx é hidrogênio, halogênio, ciano, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆ ou haloalcoxiC₁-C₆, em particular alquilaC₁-C₄, alcoxiC₁-C₄, haloalquilaC₁-C₄ ou halogênio.

[0032] O processo de acordo com a invenção para preparar os compostos da fórmula I é realizado, em princípio, por métodos conhecidos dos peritos na técnica. Mais especificamente, os compostos da fórmula I podem ser preparados (como ilustrado no esquema 1) por reação de compostos da fórmula II com compostos da fórmula III, em que X_{b1} pode ser um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato e Y_{b1} pode ser um grupo funcional derivado de boro, como por exemplo B(OH)₂ ou B(OR_{b1})₂ em que R_{b1} pode ser um grupo alquilaC₁-C₆ ou os dois grupos OR_{b1} podem formar em conjunto com o átomo de boro um anel com cinco ou seis membros, como por exemplo um éster borônico de pinacol. Nas fórmulas II e III, A, X₁, R₁, R₂, X e Q são como descritos

na fórmula I. A reação pode ser catalisada por um catalisador à base de paládio, por exemplo tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0), dicloreto de bis(trifenil-fosfina)paládio (II), cloro(2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-tri-isopropil-1,1'-bifenil)[2-(2'-amino-1,1'-bifenil)]paládio (II) (paladaciclo de XPhos), ou (1,1'-bis(difenilfosfino)-ferroceno)dicloropaládio-diclorometano (complexo 1:1), na presença de uma base, como carbonato de sódio, fosfato de tripotássio ou fluoreto de célio, em um solvente (tal como 1,2-dimetoxietano tetraidrofurano ou dioxano) ou uma mistura de solventes, como, por exemplo, uma mistura de 1,2-dimetoxietano e água, ou de dioxano e água, preferencialmente sob atmosfera inerte. A temperatura de reação pode preferencialmente variar da temperatura ambiente até ao ponto de ebulação da mistura reacional, ou alternativamente o aquecimento pode ser realizado sob irradiação de micro-ondas.

Esquema 1:

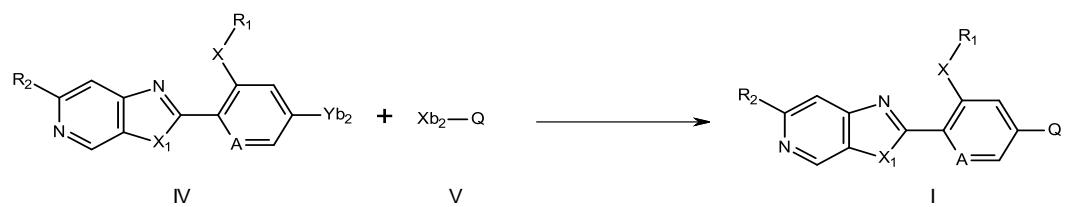


[0033] Os compostos da fórmula II, em que A, X_1 , R_1 , R_2 e X são como descritos na fórmula I, e em que X_{b1} é um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, podem ser preparados em analogia a descrições encontradas em WO15/000715.

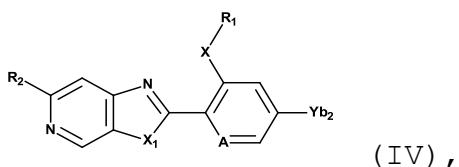
[0034] Os compostos da fórmula I podem ser também preparados (como ilustrado no esquema 2) por reação de compostos da fórmula IV com compostos da fórmula V, em que

X_{b2} pode ser um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato e Y_{b2} pode ser um grupo funcional derivado de boro, como por exemplo $B(OH)_2$ ou $B(OR_{b2})_2$ em que R_{b2} pode ser um grupo alquilaC₁-C₆ ou os dois grupos OR_{b2} podem formar em conjunto com o átomo de boro um anel com cinco ou seis membros, como por exemplo um éster borônico de pinacol. Nas fórmulas IV e V, A, X_1 , R_1 , R_2 , X e Q são como descritos na fórmula I. A reação pode ser catalisada por um catalisador à base de paládio, por exemplo tetraquis(trifenilfosfina)-paládio (0), dicloreto de bis(trifenil-fosfina)paládio (II) ou (1,1'bis(difenilfosfino)-ferroceno)dicloropaládio-diclorometano (complexo 1:1), na presença de uma base, como carbonato de sódio ou fluoreto de césio, em um solvente (tal como 1,2-dimetoxietano, tetraidrofurano ou dioxano) ou uma mistura de solventes, como, por exemplo, uma mistura de 1,2-dimetoxietano e água, ou de dioxano e água, preferencialmente sob atmosfera inerte. A temperatura de reação pode preferencialmente variar da temperatura ambiente até ao ponto de ebulação da mistura reacional, ou alternativamente o aquecimento pode ser realizado sob irradiação de micro-ondas.

Esquema 2



[0035] Os compostos da fórmula IV



caracterizado por

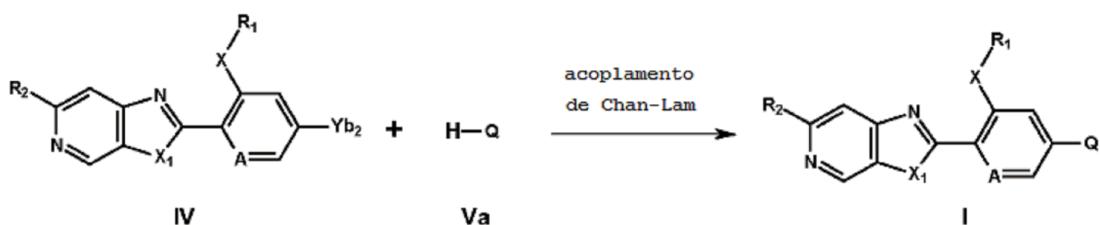
R_1 , R_2 , X , X_1 e A são como definidos sob a fórmula I acima, e Yb_2 é $-B(OH)_2$, $-B(OR_{b2})_2$, na qual R_{b2} é uma alquilaC₁-C₆ ou

Yb_2 é (um grupo 4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano), são novos, especialmente desenvolvidos para a preparação dos compostos da fórmula I de acordo com a invenção e portanto representam um assunto adicional da invenção. As definições de substituintes preferenciais para as fórmulas I, I-1, I-2, Ia-1, Ia-2 e Ia-3 são também válidas para os compostos preferenciais da fórmula IV.

[0036] No caso particular onde os compostos da fórmula I têm o grupo Q anexado através de um átomo de nitrogênio (i.e., aquelas situações onde Q é um sistema de heteroanel contendo nitrogênio), estes compostos podem ser vantajosamente acedidos por reação de um composto da fórmula IV com um composto da fórmula Va, em que Y_{b2} pode ser um grupo funcional derivado de boro, tal como por exemplo $B(OH)_2$ ou $B(OR_{b2})_2$ em que R_{b2} pode ser um grupo alquilaC₁-C₆ ou os dois grupos OR_{b2} podem formar em conjunto com o átomo de boro um anel com cinco ou seis membros, como por exemplo um éster borônico de pinacol (esquema 2a). Nas fórmulas IV e Va, A, R_1 , R_2 , X e X_1 são como definidos sob a fórmula I acima e Q é como descrito na fórmula I, com a condição de que o ponto de anexação seja um átomo de nitrogênio. A reação, também conhecida como acoplamento de Chan-Lam (P. Y. S. Lam, C. G.

Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs, Tetrahedron Lett. 1998, 39, 2941), é comumente realizado com um a dois equivalentes de uma base, como piridina ou trietilamina, na presença de um a dois equivalentes de um derivado de cobre, como por exemplo acetato de cobre (II) e sob uma atmosfera contendo oxigênio. A reação pode ser operada em um solvente inerte, como diclorometano, dioxano ou dimetilformamida, usualmente à ou em torno da temperatura ambiente.

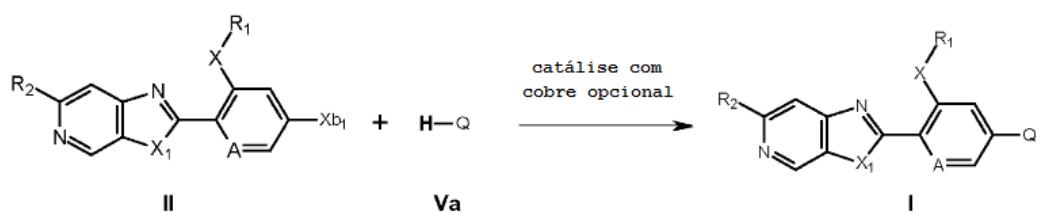
Esquema 2a



[0037] No caso particular onde os compostos da fórmula I têm o grupo Q anexado através de um átomo de nitrogênio (i.e., aquelas situações onde Q é um sistema de heteroanel contendo nitrogênio), estes compostos podem ser vantajosamente acedidos por reação de um composto da fórmula II com um composto da fórmula Va, em que X_{b1} pode ser um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato (esquema 2b). Nas fórmulas II e Va, A, R₁, R₂, X e X₁ são como definidos sob a fórmula I acima e Q é como descrito na fórmula I, com a condição de que o ponto de anexação seja um átomo de nitrogênio. Uma tal reação com um heterociclo Q-H (que contém uma funcionalidade de NH apropriada) da fórmula Va pode ser operada na presença de uma base, tal como

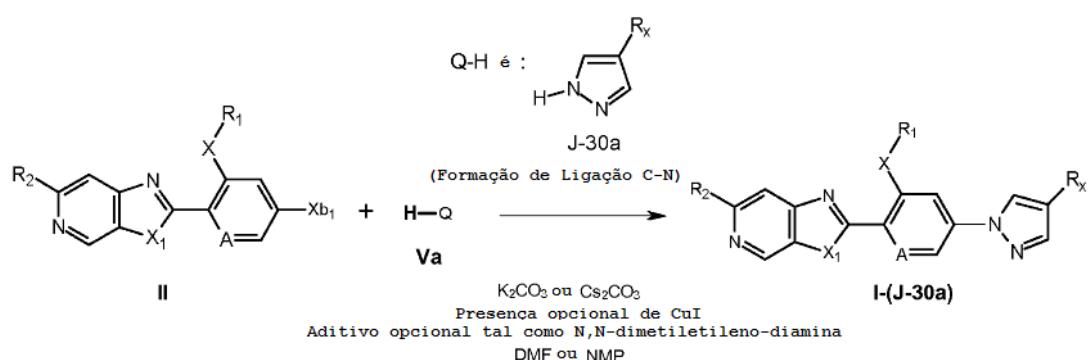
carbonato de potássio K_2CO_3 ou carbonato de célio Cs_2CO_3 , opcionalmente na presença de um catalisador de cobre, por exemplo iodeto de cobre (I), com ou sem um aditivo tal como L-prolina, N,N'-dimetilciclohexano-1,2-diamina ou N,N'-dimetiletileno-diamina, em um solvente inerte tal como N-metilpirrolidona NMP ou N,N-dimetilformamida DMF a temperaturas entre 30-150 °C, opcionalmente sob irradiação de micro-ondas.

Esquema 2b



[0038] Uma tal reação (Formação de Ligação C-N) é ilustrada em baixo (esquema 2c) para o heterociclo Q-H J-30a, em que J30a e R_x são como definidos acima, para dar um composto da fórmula I-(J-30a), um subgrupo de compostos da fórmula I, em que R_x , A, X, R_1 , X_1 e R_2 são como previamente definidos.

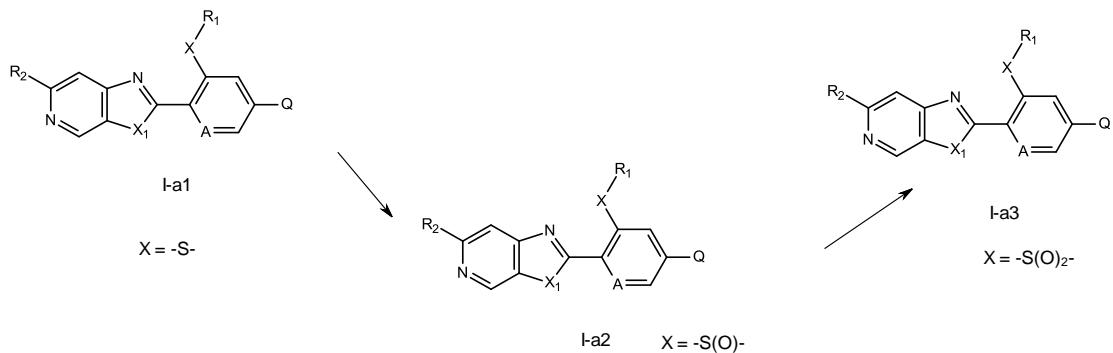
Esquema 2c



[0039] Os compostos da fórmula I-a3, em que A, R_1 , R_2 , X_1 e Q têm os valores definidos na fórmula I, e X é $-SO_2-$, podem

ser preparados por oxidação de compostos da fórmula I-a2, em que A, R₁, R₂, X₁ e Q têm os valores definidos na fórmula I, e X é -SO-. A reação pode ser realizada com reagentes como, por exemplo, um perácido como ácido peracético ou ácido m-cloroperbenzoico, ou um hidroperóxido, como, por exemplo, peróxido de hidrogênio ou tert-butilhidroperóxido, ou um oxidante inorgânico, como um sal de monoperoxodissulfato ou permanganato de potássio. De um modo similar, os compostos da fórmula I-a2, em que A, R₁, R₂, X₁ e Q têm os valores definidos na fórmula I, e X é -S-, podem ser preparados por oxidação de compostos da fórmula I-a1, em que A, R₁, R₂, X₁ e Q têm os valores definidos na fórmula I, e X é -S-, sob condições análogas descritas acima. Estas reações podem ser realizadas em vários solventes orgânicos ou aquosos compatíveis com estas condições, por temperaturas de abaixo de 0 °C até ao ponto de ebulição do sistema solvente. A transformação de compostos da fórmula I-a1 em compostos das fórmulas I-a2 e I-a3 é representada no esquema 3.

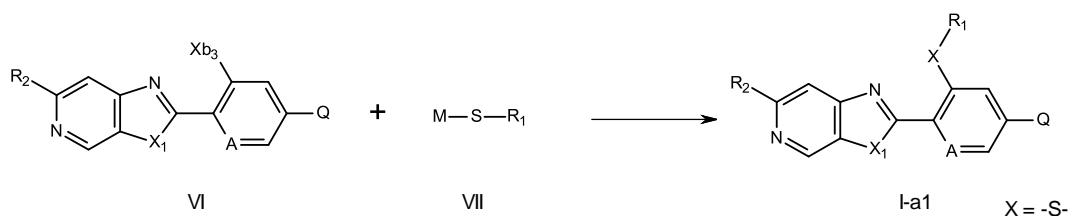
Esquema 3



[0040] Os compostos da fórmula I-a1 podem ser também preparados (esquema 4) por reação de um composto da fórmula VI com um composto da fórmula VII, em que A, R₁, R₂, X₁ e Q têm os valores definidos na fórmula I e X é enxofre e M é um

cátion de metal ou não metal. No esquema 4, o cátion M é assumido como sendo monovalente, mas cátions polivalentes associados a mais do que um grupo S-R₁ podem ser também considerados. Cátions preferenciais são, por exemplo, lítio, sódio, potássio ou césio. Para que esta transformação funcione, Xb₃ é um grupo lábil como, por exemplo, flúor, cloro, bromo ou iodo, ou um aril- ou alquilsulfonato, mas muitos outros grupos lábeis poderiam ser considerados. A reação pode ser realizada em um solvente, preferencialmente aprótico, a temperaturas abaixo de 0 °C ou até à temperatura de ebulição da mistura reacional.

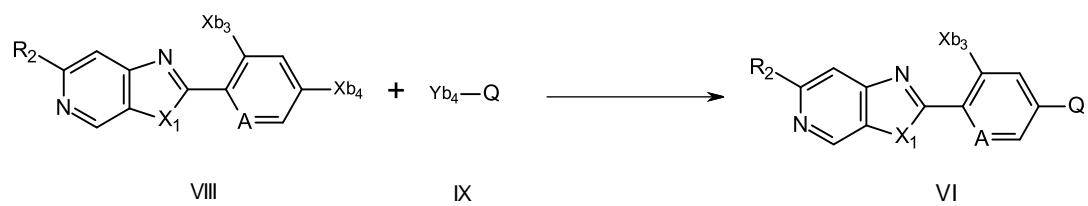
Esquema 4



[0041] Os compostos da fórmula VI, em que Xb₃ é um grupo lábil como, por exemplo, flúor, cloro, bromo ou iodo, ou um aril- ou alquilsulfonato tal como trifluorometanossulfonato, ou qualquer outro grupo lábil similar, podem ser preparados (esquema 5) por reação de compostos da fórmula VIII com compostos da fórmula IX, em que Xb₄ pode ser um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato, o mais preferencialmente bromo ou iodo e Yb₄ pode ser um grupo funcional derivado de boro, como por exemplo B(OH)₂ ou B(OR_{b4})₂ em que R_{b4} pode ser um grupo alquilaC₁-C₆ ou os dois grupos OR_{b4} podem formar em conjunto com o átomo de boro um anel com cinco ou seis membros, como por exemplo um éster

borônico de pinacol. Nas fórmulas VI, VIII e IX, A, X₁, R₂ e Q são como descritos na fórmula I. A reação pode ser catalisada por um catalisador à base de paládio, por exemplo tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0), dicloreto de bis(trifenilfosfina)paládio (II) ou (1,1'bis(difenilfosfino)-ferroceno)dicloropaládio-diclorometano (complexo 1:1), na presença de uma base, como carbonato de sódio ou fluoreto de césio, em um solvente (tal como 1,2-dimetoxietano, tetraidrofurano ou dioxano) ou uma mistura de solventes, como, por exemplo, uma mistura de 1,2-dimetoxietano e água, ou de dioxano e água, preferencialmente sob atmosfera inerte. A temperatura de reação pode preferencialmente variar da temperatura ambiente até ao ponto de ebulação da mistura reacional, ou alternativamente o aquecimento pode ser realizado sob irradiação de micro-ondas.

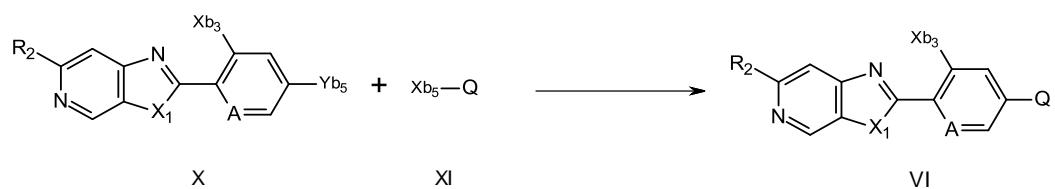
Esquema 5



[0042] Em um modo alternativo ilustrado no esquema 6, os compostos da fórmula VI podem ser também preparados por reação de compostos da fórmula X, em que X_{b3} é um grupo lábil como, por exemplo, flúor, cloro, bromo ou iodo, ou um aril-ou alquilsulfonato tal como trifluorometanossulfonato, ou qualquer outro grupo lábil similar, com compostos da fórmula XI, em que X_{b5} pode ser um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato, o mais preferencialmente bromo ou

iodo e $\text{Y}_{\text{b}5}$ pode ser um grupo funcional derivado de boro, como por exemplo $\text{B}(\text{OH})_2$ ou $\text{B}(\text{OR}_{\text{b}5})_2$ em que $\text{R}_{\text{b}5}$ pode ser um grupo alquilaC₁-C₆ ou os dois grupos $\text{OR}_{\text{b}5}$ podem formar em conjunto com o átomo de boro um anel com cinco ou seis membros, como por exemplo um éster borônico de pinacol. Nas fórmulas VI, X e XI, A, X_1 , R_2 e Q são como descritos na fórmula I. A reação pode ser catalisada por um catalisador à base de paládio, por exemplo tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0), dicloreto de bis(trifenilfosfina)paládio (II) ou (1,1'bis(difenilfosfino)-ferroceno)dicloropaládio-diclorometano (complexo 1:1), na presença de uma base, como carbonato de sódio ou fluoreto de céssio, em um solvente (tal como 1,2-dimetoxietano, tetraidrofurano ou dioxano) ou uma mistura de solventes, como, por exemplo, uma mistura de 1,2-dimetoxietano e água, ou de dioxano e água, preferencialmente sob atmosfera inerte. A temperatura de reação pode preferencialmente variar da temperatura ambiente até ao ponto de ebulição da mistura reacional, ou alternativamente o aquecimento pode ser realizado sob irradiação de micro-ondas.

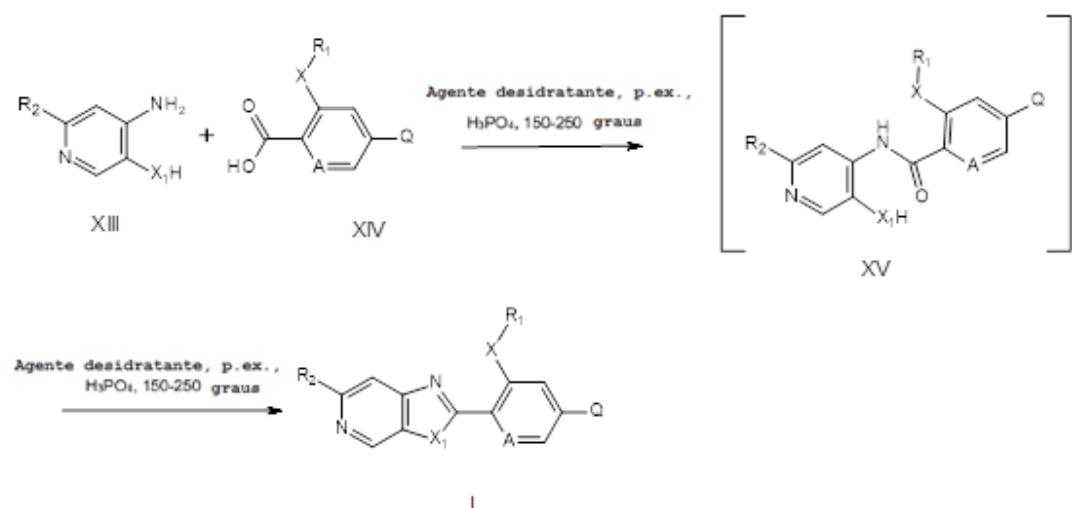
Esquema 6



[0043] Os compostos da fórmula I podem ser também preparados (esquema 7) por reação de compostos da fórmula XIII e compostos da fórmula XIV sob várias condições de desidratação formal, em que A, R_1 , R_2 , X, X_1 e Q têm os valores definidos na fórmula I. Estes métodos são conhecidos

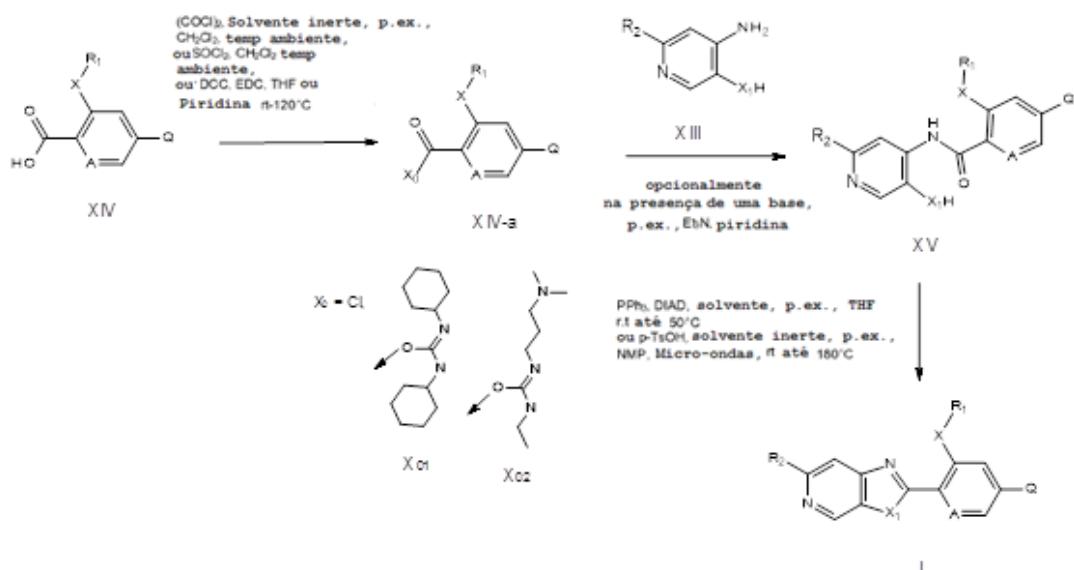
daqueles peritos na técnica ou descritos por exemplo em WO 2009/131237, WO 2011/043404, WO 2011/040629, WO 2010/125985, WO 2012/086848, WO 2013/018928, WO 2013/191113, WO 2013/180193 e WO 2013/180194. Tais processos são bem conhecidos e foram descritos por exemplo em WO 2011/040629 ou WO 2009131237 (X_1 é oxigênio), WO 2011088990 ou *Inorg. Chimica Acta*, 358 (9), 2701-2710; 2005 (X_1 é enxofre) e *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (5), 1545-1557, 2010 ou WO 2008128968 (X_1 é NR_3). A preparação de compostos da fórmula XIII, em que X_1 e R_2 são como definidos acima, é descrita em detalhe, por exemplo, em WO 2015/000715.

Esquema 7



[0044] O processo descrevendo a reação entre compostos da fórmula XIII e compostos da fórmula XIV na direção de compostos da fórmula I é resumido em mais detalhes no esquema 8:

Esquema 8



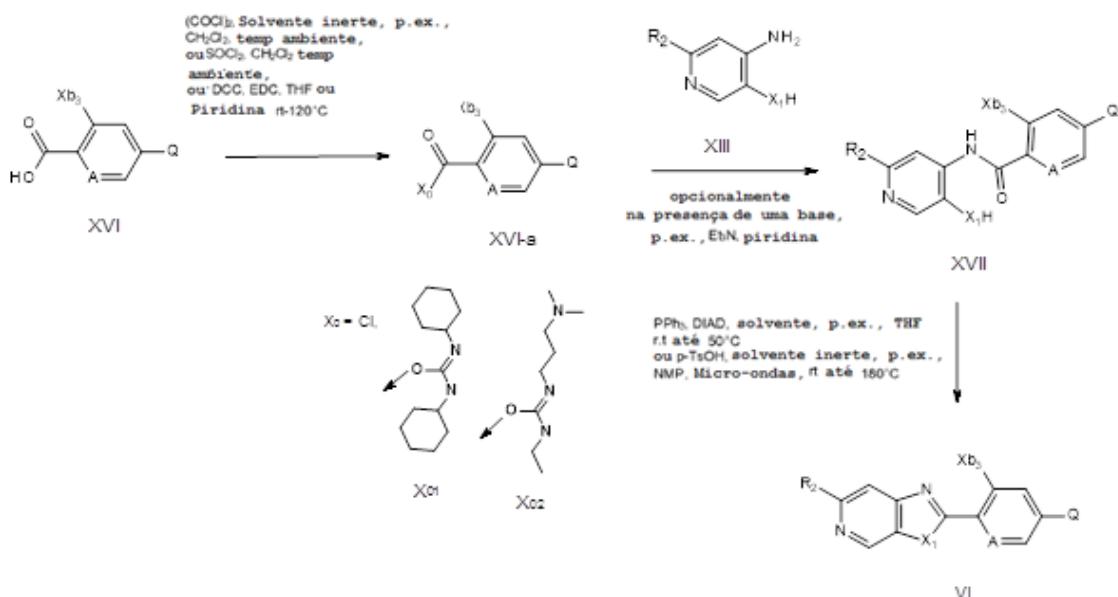
[0045] Os compostos da fórmula XIV, em que A, R₁, X e Q são como previamente descritos, são ativados (esquema 8) em compostos da fórmula XIV-a por métodos conhecidos daqueles peritos na técnica e descritos em por exemplo *Tetrahedron*, 61 (46), 10827-10852, 2005. Por exemplo, os compostos onde X₀ é cloro são formados por tratamento com, por exemplo, cloreto de oxalila ou cloreto de tionila na presença de quantidades catalíticas de DMF em solventes inertes tais como cloreto de metileno ou THF a temperaturas entre 20 °C e 100 °C, preferencialmente 25 °C. O tratamento de XIV-a com compostos da fórmula XIII, em que R₂ e X₁ são como descritos na fórmula I, opcionalmente na presença de uma base, p.ex., trietilamina ou piridina, leva a compostos da fórmula XV. Alternativamente, os compostos da fórmula I podem ser preparados por tratamento de compostos da fórmula XIV com carbodiimida de diciclohexila (DCC) ou 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodi-imida (EDC) para dar as espécies ativadas XIV-a, em que X₀ é X₀₁ e X₀₂ respectivamente, em um solvente inerte, p.ex., piridina, ou tetraidrofurano (THF)

opcionalmente na presença de uma base, p.ex., trietilamina, a temperaturas entre 50-180 °C. Os compostos da fórmula XV assim obtidos podem ser depois convertidos em compostos da fórmula I por desidratação, p.ex., por aquecimento dos compostos sob irradiação de micro-ondas, na presença de um catalisador ácido, por exemplo ácido metanossulfônico, ou ácido *para*-toluenossulfônico, em um solvente inerte tal como pirrolidona de N-metila a temperaturas entre 25-180 °C, preferencialmente 130-170 °C. Tais processos foram descritos previamente em WO 2010/125985. Alternativamente, os compostos da fórmula XV podem ser convertidos em compostos da fórmula I (em que X₁ é O) usando trifenilfosfina, azodicarboxilato de di-isopropila em um solvente inerte tal como THF a temperaturas entre 25-50°C. Tais condições de Mitsunobu foram previamente descritas para tais transformações (ver WO 2009/131237).

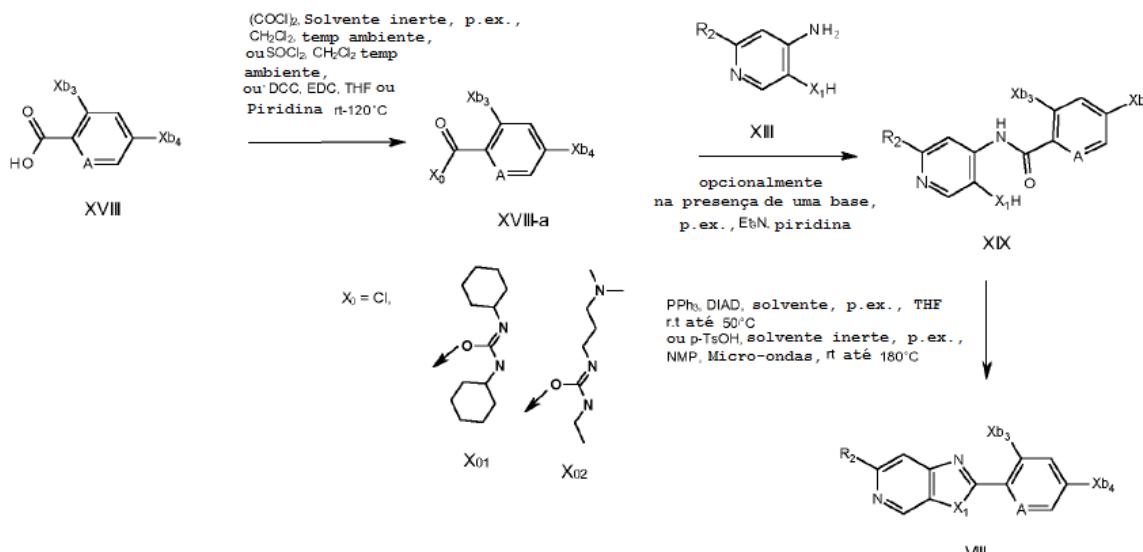
[0046] De um modo análogo (esquema 9), os compostos da fórmula VI, em que X_{b3} é um grupo lábil como, por exemplo, flúor, cloro, bromo ou iodo, ou um aril- ou alquilsulfonato tal como trifluorometanossulfonato, ou qualquer outro grupo lábil similar, podem ser preparados por reação de compostos da fórmula XVI, em que A e Q têm os valores definidos para a fórmula I, com um agente ativante, como, por exemplo, cloreto de oxalila ou cloreto de carbodiimida para gerar as espécies ativadas XVI-a, seguido por reação com compostos da fórmula XIII, em que R₂ e X₁ são como descritos na fórmula I. Os compostos intermediários da fórmula XVII podem ser isolados, mas são preferencialmente convertidos nos compostos da fórmula VI de um modo similar como descrito

acima para a transformação de compostos XV em compostos da fórmula I.

Esquema 9

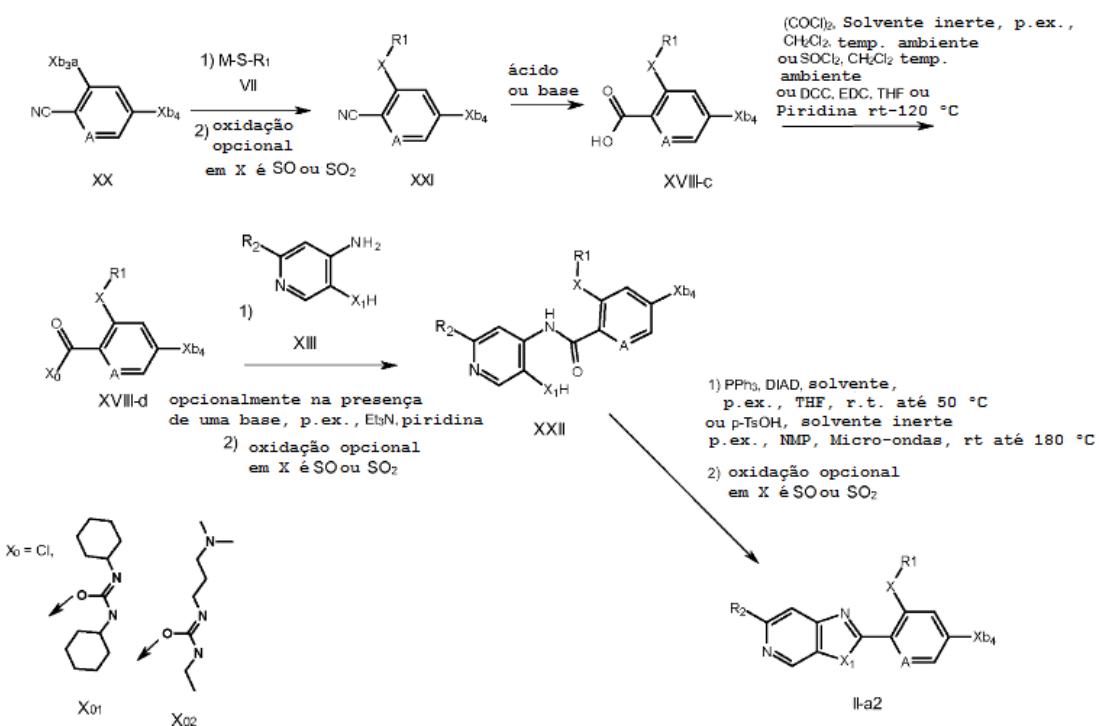


[0047] De um modo similar como descrito acima, os compostos da fórmula VIII podem ser preparados como descrito no esquema 10, por reação de compostos da fórmula XVIII, respectivamente uma forma ativada XVIII-a de compostos da fórmula XVIII, em que A é carbono ou nitrogênio, e X_{b3} é um grupo lábil como, por exemplo, flúor, cloro, bromo ou iodo, ou um aril- ou alquilsulfonato tal como trifluorometano-sulfonato, e X_{b4} pode ser um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato, o mais preferencialmente bromo ou iodo, com compostos da fórmula XIII, em que X_1 e R_2 são como descritos na fórmula I. Os compostos intermediários da fórmula XIX podem ser isolados, mas são preferencialmente convertidos nos compostos da fórmula VIII de um modo similar como descrito acima (transformação de compostos XV em compostos da fórmula I).

Esquema 10

[0048] Os compostos da fórmula XXI podem ser preparados como descrito no esquema 10a, por reação de compostos da fórmula XX, em que A é CH ou nitrogênio, e X_{b3a} é um grupo lábil como, por exemplo, nitro, flúor, cloro, bromo ou iodo, ou um aril- ou alquilsulfonato tal como trifluorometano-sulfonato, e X_{b4} pode ser um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato, o mais preferencialmente bromo ou iodo, com um composto da fórmula VII, em que R₁ é como definido na fórmula I, e M é um cátion de metal ou não metal. No esquema 10a, o cátion M é assumido como sendo monovalente, mas cátions polivalentes associados a mais do que um grupo S-R₁ podem ser também considerados. Cátions preferenciais são, por exemplo, lítio, sódio, potássio ou césio. A reação pode ser realizada em um solvente, preferencialmente aprótico polar, tal como THF ou MeCN, a temperaturas entre -78 °C e a temperatura de ebulição da mistura reacional.

Esquema 10a

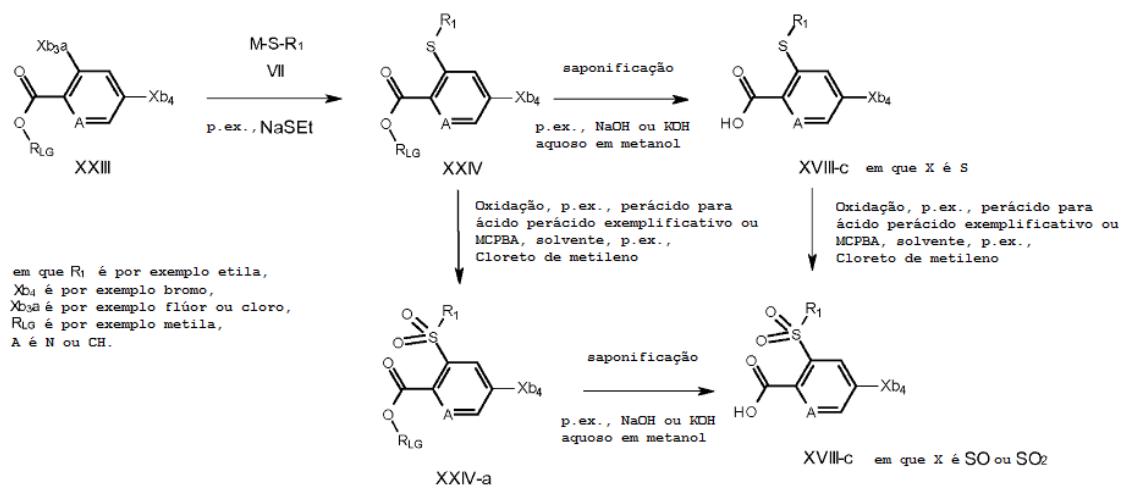


[0049] Os compostos da fórmula XVIII-c podem ser preparados por hidrólise de compostos da fórmula XXI sob condições ácidas (p.ex., HCl ou H₂SO₄) ou básicas (p.ex., NaOH ou KOH) como descrito no esquema 10a, sob condições conhecidas de uma pessoa perita na técnica. Os compostos da fórmula II-a2 podem ser preparados, como descrito no esquema 10a, por reação de compostos da fórmula XVIII-c, respectivamente uma forma ativada XVIII-d de compostos da fórmula XVIII-c, com compostos da fórmula XIII, em que X₁ e R₂ são como descritos na fórmula I. Os compostos intermediários da fórmula XXII podem ser isolados, mas são preferencialmente convertidos nos compostos da fórmula II-a2 de um modo similar como descrito acima (transformação de compostos XV em compostos da fórmula I). Em compostos das fórmulas XXI, XVIII-c, XVIII-d, XXII e II-a2, X pode ser S, SO ou SO₂. As formas de oxidação apropriadas do átomo de enxofre em compostos das fórmulas XXI, XVIII-c, XVIII-d,

XXII e II-a2, em que X é SO ou SO₂, podem ser preparadas por oxidação de compostos das fórmulas XXI, XVIII-c, XVIII-d, XXII e II-a2 em que X é S. A reação pode ser realizada com reagentes como, por exemplo, um perecido como ácido peracético ou ácido m-cloroperbenzoico, ou um hidroperóxido como por exemplo peróxido de hidrogênio ou tert-butilhidroperóxido, ou um oxidante inorgânico, como um sal de mono-peroxodissulfato ou permanganato de potássio, preferencialmente ácido meta-cloroperbenzoico.

[0050] Os compostos da fórmula XVIII-c, em que X é S, SO ou SO₂, podem ser alternativamente preparados por métodos análogos àqueles descritos na literatura (esquema 10b). Por exemplo, um composto da fórmula XVIII-c, em que X é S, pode ser preparado por saponificação de um composto da fórmula XXIV, em que R_{LG} é alquilaC₁-C₄, sob condições conhecidas de uma pessoa perita na técnica (R₁ é como definido na fórmula I, A é N ou CH, e X_{b4} pode ser um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato, o mais preferencialmente bromo ou iodo).

Esquema 10b

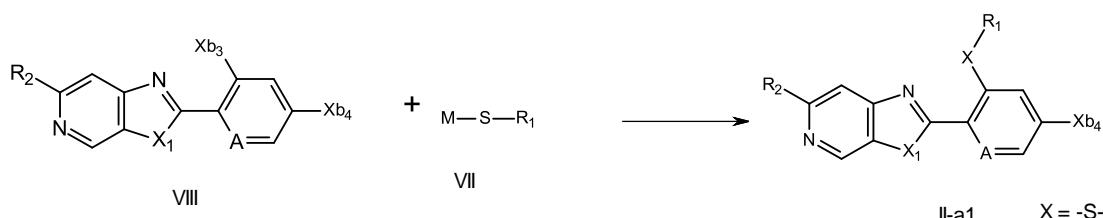


[0051] Os compostos da fórmula XXIV, em que R_{LG} é alquilaC₁-C₄, pode ser preparado por tratamento de compostos da fórmula XXIII, em que X_{b3a} é um grupo lábil como, por exemplo, nitro, flúor, cloro, bromo ou iodo, ou um aril- ou alquilsulfonato tal como trifluorometanossulfonato, e em que R_{LG} é alquilaC₁-C₄, com um reagente M-S-R₁, em que R₁ é como definido na fórmula I e M é um cátion de metal ou não metal, sob condições descritas acima. Tais processos envolvendo por exemplo metano- ou etanotiolato de sódio como reagentes M-S-R₁ são bem conhecidos e foram descritos previamente em, por exemplo, WO2014/152738. Os compostos da fórmula XXIV podem ser oxidados até compostos da fórmula XXIV-a usando métodos conhecidos daqueles peritos na técnica e descritos por exemplo no Esquema 12, e depois saponificados até compostos da fórmula XVIII-c, em que X é SO ou SO₂. Alternativamente, os compostos da fórmula XXIV podem ser em primeiro lugar saponificados até compostos da fórmula XVIII-c, em que X é S, e depois oxidados até compostos da fórmula XVIII-c, em que X é SO ou SO₂. Os compostos da fórmula XXIII são comerciais ou foram descritos em WO 2012/086848.

[0052] Os compostos da fórmula II-a1, em que X é enxofre, podem ser preparados (esquema 11) por reação de um composto da fórmula VIII, em que A, R₂ e X₁ são como definidos na fórmula I, e em que X_{b3} é um grupo lábil como, por exemplo, flúor, cloro, bromo ou iodo, ou um aril- ou alquilsulfonato tal como trifluorometanossulfonato, preferencialmente flúor ou cloro, em que X_{b4} é um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato, o mais preferencialmente bromo ou

iodo, com um composto da fórmula VII, em que R_1 é como definido na fórmula I, e M é um cátion de metal ou não metal. No esquema 11, o cátion M é assumido como sendo monovalente, mas cátions polivalentes associados a mais do que um grupo S- R_1 podem ser também considerados. Cátions preferenciais são, por exemplo, lítio, sódio, potássio ou césio. A reação pode ser realizada em um solvente, preferencialmente aprótico polar, a temperaturas abaixo de 0 °C ou até à temperatura de ebulição da mistura reacional.

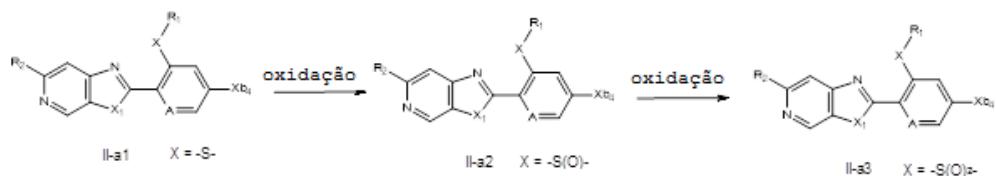
Esquema 11



[0053] Os compostos da fórmula II-a3, em que A, R_1 , R_2 e X_1 têm os valores definidos na fórmula I, e X é $-SO_2^-$, e em que X_{b4} é um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato, podem ser preparado (esquema 12) por oxidação de compostos da fórmula II-a2, em que A, R_1 , R_2 e X_1 têm os valores definidos na fórmula I, e X é $-SO^-$, e em que X_{b4} é um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato. A reação pode ser realizada com reagentes como, por exemplo, um perácido como ácido peracético ou ácido m-cloroperbenzoico, ou um hidroperóxido como por exemplo peróxido de hidrogênio ou tert-butilhidroperóxido, ou um oxidante inorgânico, como um sal de mono-peroxodissulfato ou permanganato de potássio,

preferencialmente ácido meta-cloroperbenzoico. De um modo similar, os compostos da fórmula II-a2, em que A, R₁, R₂ e X₁ têm os valores definidos na fórmula I, e X é -SO-, e em que X_{b4} é um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometano-sulfonato, podem ser preparado por oxidação de compostos da fórmula II-a1, em que A, R₁, R₂ e X₁ têm os valores definidos na fórmula I, e X é -S-, e em que X_{b4} é um halogênio, preferencialmente cloro, bromo ou iodo, ou um sulfonato, como por exemplo um trifluorometanossulfonato. Estas reações podem ser realizadas em vários solventes orgânicos ou aquosos compatíveis com estas condições, por temperaturas de abaixo de 0 °C até ao ponto de ebulição do sistema solvente.

Esquema 12



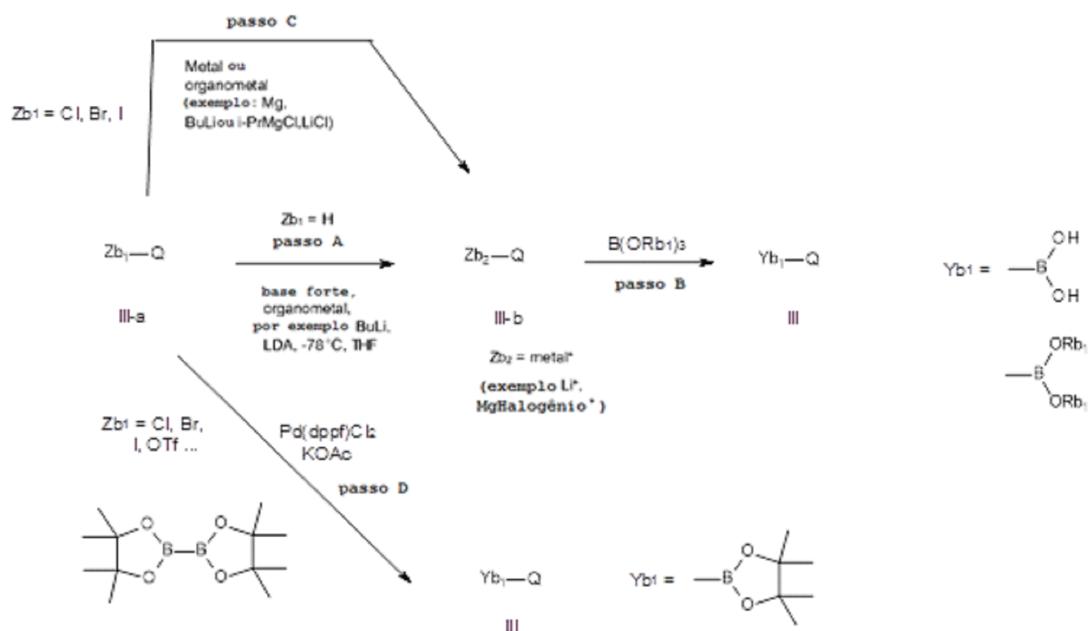
[0054] Muitos compostos das fórmulas V e XI, em que Q tem os valores definidos na fórmula I, e em que X_{b2} e X_{b5} são como definidos acima, estão comercialmente disponíveis ou podem ser acessíveis à pessoa perita na técnica, por analogia com procedimentos descritos na literatura.

[0055] Um grande número de compostos da fórmula III está comercialmente disponível ou pode ser preparado por aqueles peritos na técnica. Muitas transformações químicas, bem conhecidas por aqueles peritos na técnica, podem ser usadas para aceder a derivados de ácido borônico da fórmula III,

começando a partir de vários materiais de partida e facilmente disponíveis, como, por exemplo, para citar somente alguns (esquema 13), abstração de hidrogênio em um composto heteroaromático da fórmula III-a em que Zb₁ é hidrogênio, com uma base forte (passo A), como butillítio ou di-isopropilamida de lítio ou (i-PrMgCl, LiCl), seguida por reação do intermediário metalado da fórmula III-b, em que Zb₂ é um metal tal como Li⁺ ou MgCl⁺ por exemplo, com, por exemplo, um trialquilborato (passo B). Outro modo de aceder a um intermediário de organometal da fórmula III-b é a partir de um composto da fórmula III-a em que Zb₁ é cloro, bromo ou iodo, através de permuta metal-halogênio com uma espécie organometálica (passo C), como butillítio ou um composto de organomagnésio, ou metalação direta com um metal, como magnésio.

[0056] A introdução de um grupo funcional pinacolborato através de uma reação catalisada por paládio com diborano de bispinacol em um composto da fórmula III-a, em que Zb₁ é cloro, bromo, iodo ou triflato, é outra estratégia comum (esquema 13, passo D). Nos compostos das fórmulas III-a, III-b e III dentro do esquema 13, Q tem os valores definidos para a fórmula I. Uma pessoa perita será capaz de selecionar um método de preparação adequado para aceder a compostos da fórmula III a partir de III-a dependendo dos valores de Q.

Esquema 13

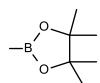


[0057] Os mesmos métodos de preparação descritos no esquema 13 podem ser aplicados para a síntese de intermediários da fórmula IX.

[0058] Os compostos da fórmula IV, em que A, X, X₁, R₁ e R₂ são como descritos na fórmula I, podem ser preparados a partir de compostos da fórmula II (esquema 14), em que A, X, X₁, R₁ e R₂ são como descritos na fórmula I. De fato, os compostos da fórmula II, em que Xb₁ é cloro, bromo ou iodo, podem ser tratados com uma espécie organometálica como, por exemplo, butillítio ou um composto de organomagnésio, para gerar um composto intermediário da fórmula II-a, em que Zb₃ é como definido no esquema, através de permuta metal-halogênio. Esta reação é preferencialmente realizada em um solvente aprótico anidro, tal como THF, a baixa temperatura (entre -120 °C e 0 °C), preferencialmente entre -110 °C e -60 °C). O composto de organometal intermediário da fórmula II-a é preferencialmente diretamente convertido no composto da fórmula IV por reação com um composto de boronato B(ORb₂)₃,

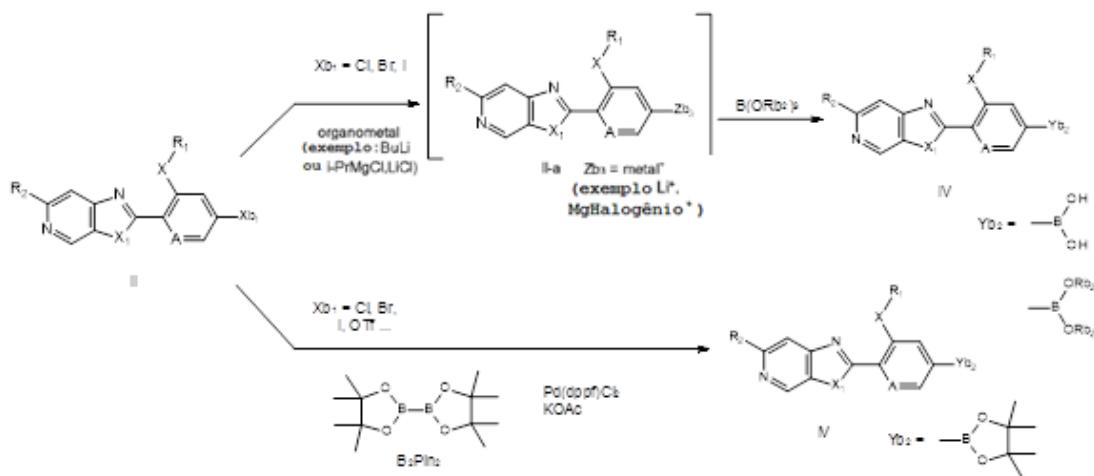
em que R_{b2} é um grupo alquilaC₁-C₆. Dependendo da natureza do boronato, das condições do tratamento de reação e das condições de processamento, o ácido borônico IV, em que Yb_2 é $-B(OH)_2$, ou um dialquilboronato IV, em que Yb_2 é $-B(OR_{b2})_2$, pode ser formado.

[0059] A introdução de um grupo funcional pinacolborato através de uma reação catalisada por paládio com diborano de bispinacol B_2Pin_2 em um composto da fórmula II, em que A, X, X_1 , R_1 e R_2 são como descritos na fórmula I, e em que Xb_1 é cloro, bromo, iodo ou triflato, é outra estratégia comum. Esta reação, gerando um boronato cílico IV, em que Yb_2 é



, pode ser realizada em um solvente aprótico, na presença de uma base, preferencialmente uma base fraca, tal como acetato de potássio KOAc. [1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaládio (II), também conhecido como cloreto de dppf de paládio ou $Pd(dppf)Cl_2$, é um catalisador comum para este tipo de reação. A temperatura da reação está preferencialmente compreendida entre 0 °C e o ponto de ebulição da mistura reacional, ou alternativamente o aquecimento pode ser realizado sob irradiação de micro-ondas.

Esquema 14



[0060] Os reagentes podem ser reagidos na presença de uma base. Exemplos de bases adequadas são hidróxidos de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos, hidretos de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos, amidas de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos, alcóxidos de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos, acetatos de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos, carbonatos de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos, dialquilamidas de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos ou alquilsililamidas de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos, alquilaminas, alquilenodiaminas, cicloalquilaminas saturadas ou insaturadas livres ou N-alquiladas, heterociclos básicos, hidróxidos de amônio e aminas carbocíclicas. Exemplos que podem ser mencionados são o hidróxido de sódio, hidreto de sódio, amida de sódio, metóxido de sódio, acetato de sódio, carbonato de sódio, tert-butóxido de potássio, hidróxido de potássio, carbonato de potássio, hidreto de potássio, diisopropilamida de lítio, bis(trimetilsilil)amida de potássio, hidreto de cálcio, trietilamina, diisopropiletilamina, trietenodiamina, ciclohexilamina, N-ciclohexil-N,N-dimetilamina, N,N-

dietilanilina, piridina, 4-(N,N-dimetilamino)piridina, quinuclidina, N-metilmorfolina, hidróxido de benziltrimetilamônio e 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

[0061] Os reagentes podem ser reagidos uns com os outros na forma como estão, isto é, sem a adição de um solvente ou diluente. Na maioria dos casos, entretanto, é vantajoso adicionar um solvente ou diluente inerte ou uma mistura destes. Se a reação for realizada na presença de uma base, as bases que podem ser utilizadas em excesso, tais como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina ou N,N-dietilanilina, podem também agir como solventes ou diluentes.

[0062] A reação é realizada vantajosamente em uma faixa de temperaturas de aproximadamente -80 °C até aproximadamente +140 °C, de preferência de aproximadamente -30 °C até aproximadamente +100 °C, e em muitos casos na faixa entre a temperatura ambiente e aproximadamente +80 °C.

[0063] Um composto da fórmula I pode ser convertido, em um modo conhecido *per se*, em outro composto da fórmula I por substituição de um ou mais substituintes do composto de partida da fórmula I, do modo habitual, por outro(s) substituinte(s) de acordo com a invenção.

[0064] Dependendo das condições reacionais e dos materiais de partida escolhidos, que são apropriados para cada caso, é possível, por exemplo, em uma etapa da reação, substituir apenas um substituinte por outro substituinte de acordo com a invenção, ou uma pluralidade de substituintes

pode ser substituída por outros substituintes de acordo com a invenção na mesma etapa da reação.

[0065] Os sais dos compostos da fórmula I podem ser preparados de um modo conhecido *per se*. Assim, por exemplo, sais de adição de ácido dos compostos da fórmula I são obtidos por tratamento com um ácido adequado ou um reagente de troca iônica adequado, e sais com bases são obtidos por tratamento com uma base adequada ou um reagente de troca iônica adequado.

[0066] Os sais dos compostos da fórmula I podem ser convertidos do modo habitual nos compostos I livres, sais de adição de ácido, por exemplo, por tratamento com um composto básico adequado ou com um reagente de troca iônica adequado, e os sais com bases, por exemplo, por tratamento com um ácido adequado ou com um reagente de troca iônica adequado.

[0067] Os sais dos compostos da fórmula I podem ser convertidos de um modo conhecido *per se* em outros sais dos compostos da fórmula I, sais de adição de ácido, por exemplo, em outros sais de adição de ácido, por exemplo, por tratamento de um sal de ácido inorgânico tal como cloridrato com um sal de metal apropriado tal como um sal de sódio, bário ou prata, de um ácido, por exemplo com acetato de prata, em um solvente adequado no qual um sal inorgânico que se forme, por exemplo cloreto de prata, seja insolúvel e assim precipite a partir da mistura reacional.

[0068] Dependendo do procedimento ou das condições reacionais, os compostos da fórmula I, que têm propriedades de formação de sais podem ser obtidos na forma livre ou na forma de sais.

[0069] Os compostos da fórmula I e, quando apropriado, os seus tautômeros, em cada caso na forma livre ou na forma de sal, podem estar presentes na forma de um dos isômeros que são possíveis ou como uma mistura destes, por exemplo na forma de isômeros puros, tais como antípodas e/ou diastereoisômeros, ou como misturas de isômeros, tais como misturas de enantiômeros, por exemplo racematos, misturas de diastereoisômeros ou misturas de racematos, dependendo do número, configuração absoluta e relativa dos átomos de carbono assimétricos que ocorrem na molécula e/ou dependendo da configuração das ligações duplas não aromáticas que ocorrem na molécula; a invenção se refere aos isômeros puros e também a todas as misturas de isômeros que são possíveis e deverá ser entendida nesse sentido em cada caso acima no presente documento e abaixo no presente documento, mesmo quando os detalhes estereoquímicos não são especificamente mencionados em cada caso.

[0070] As misturas de diastereoisômeros ou misturas de racematos dos compostos da fórmula I, na forma livre ou na forma de sal, que podem ser obtidas dependendo dos materiais de partida e dos procedimentos que foram escolhidos, podem ser separadas de um modo conhecido nos diastereoisômeros puros ou racematos com base nas diferenças físicoquímicas dos componentes, por exemplo, por cristalização fracionada, destilação e/ou cromatografia.

[0071] As misturas de enantiômeros, tais como racematos, que podem ser obtidas de um modo similar, podem ser resolvidas nos antípodas ópticos por métodos conhecidos, por exemplo por recristalização a partir de um solvente

opticamente ativo, por cromatografia em adsorventes quirais, por exemplo cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em acetilcelulose, com o auxílio de microrganismos adequados, por clivagem com enzimas imobilizadas, específicas, através da formação de compostos de inclusão, por exemplo usando éteres coroa quirais, onde somente um enantiômero forma um complexo, ou por conversão em sais diastereoisoméricos, por exemplo por reação de um racemato de produto final básico com um ácido opticamente ativo tal como um ácido carboxílico, por exemplo ácido canfórico, tartárico ou málico, ou ácido sulfônico, por exemplo ácido canforsulfônico, e separação da mistura de diastereoisômeros que pode ser obtida deste modo, por exemplo por cristalização fracionada com base nas suas solubilidades diferentes, para dar os diastereoisômeros, a partir dos quais o enantiômero desejado pode ser liberado pela ação de agentes adequados, por exemplo agentes básicos.

[0072] Diastereoisômeros ou enantiômeros puros podem ser obtidos de acordo com a invenção não apenas por separação de misturas de isômeros apropriadas, mas também por métodos geralmente conhecidos de síntese diastereoseletiva ou enantioseletiva, por exemplo, ao realizar o processo de acordo com a invenção com materiais de partida apresentando estereoquímica apropriada.

[0073] N-Óxidos podem ser preparados por reação de um composto de fórmula I com um agente oxidante adequado, por exemplo o aduto de H₂O₂/ureia na presença de um anidrido ácido, p.ex. anidrido trifluoracético. Tais oxidações são

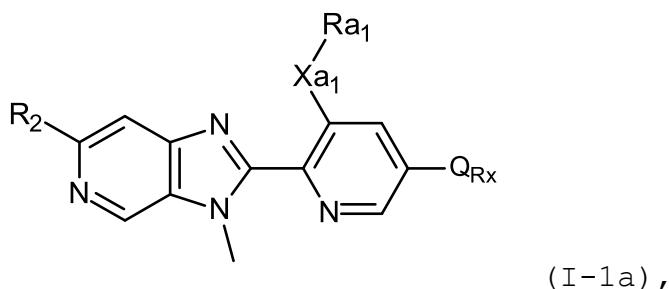
conhecidas da literatura, por exemplo, de J. Med. Chem., 32 (12), 2561-73, 1989 ou WO 00/15615.

[0074] É vantajoso, em cada caso, isolar ou sintetizar o isômero, por exemplo enantiômero ou diastereoisômero, biologicamente mais eficaz, ou a mistura de isômeros, por exemplo mistura de enantiômeros ou mistura de diastereômeros, biologicamente mais eficaz se os componentes individuais tiverem atividade biológica diferente.

[0075] Os compostos da fórmula I e, quando apropriado, os seus tautômeros, em cada caso na forma livre ou na forma de sal, podem, se apropriado, ser também obtidos na forma de hidratos e/ou incluir outros solventes, por exemplo aqueles que podem ter sido usados para a cristalização de compostos que estão presentes na forma sólida.

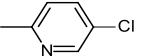
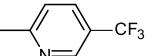
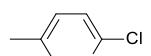
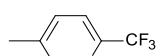
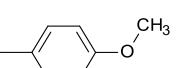
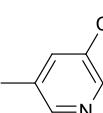
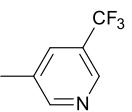
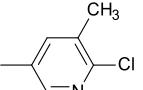
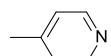
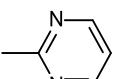
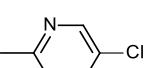
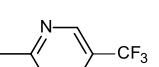
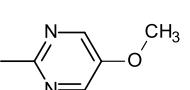
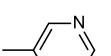
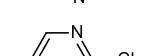
[0076] Os compostos de acordo com as seguintes Tabelas 1 a 6 em baixo podem ser preparados de acordo com os métodos descritos acima. A intenção é que os exemplos que seguem ilustrem a invenção e mostrem os compostos preferidos da fórmula I.

Tabela X: Esta tabela divulga 46 definições de substituintes X.001 a X.046 da fórmula I-1a:



em que Ra_1 , R_2 e Q_{Rx} são como definidos em baixo:

Tabela X:

Comp. N°	R ₂	R _{A1}	Q _{Rx}
X.001	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.002	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.003	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.004	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.005	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.006	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.007	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.008	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.009	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.010	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.011	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.012	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.013	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.014	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.015	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.016	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.017	CF ₃	CH ₂ CH ₃	

Comp. N°	R ₂	R _{a1}	Q _{Rx}
X.018	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.019	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.020	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.021	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.022	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.023	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.024	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.025	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.026	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.027	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.028	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.029	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.030	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.031	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.032	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.033	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.034	CF ₃	CH ₂ CH ₃	

Comp.N°	R ₂	Ra ₁	Q _{RX}
X.035	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.036	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.037	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.038	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.039	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.040	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.041	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.042	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.043	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.044	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.045	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
X.046	CF ₃	CH ₂ CH ₃	

e os N-óxidos dos compostos da Tabela X.

Tabela 1: Esta tabela divulga os 46 compostos 1.001 a 1.046 da fórmula I-1a, em que Xa_1 é S, e Ra_1 , R_2 e Q_{Rx} são como definidos na Tabela X. Por exemplo, o composto No. 1.001 tem a seguinte estrutura:

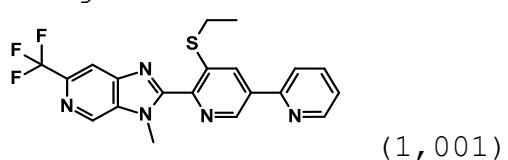
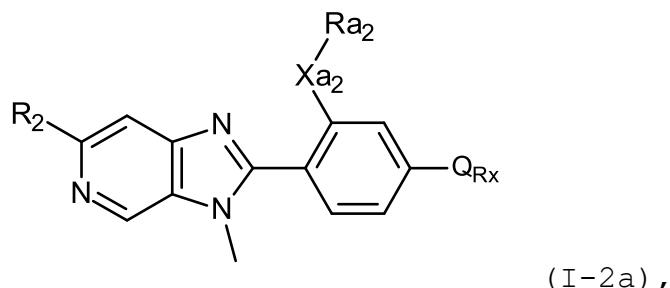


Tabela 2: Esta tabela divulga os 46 compostos 2.001 a 2.046 da fórmula I-1a, em que X_{a_1} é SO, e R_{a_1} , R_2 e Q_{Rx} são como definidos na Tabela X.

Tabela 3: Esta tabela divulga os 46 compostos 3.001 a 3.046 da fórmula I-1a, em que X_{a_1} é SO₂, e R_{a_1} , R_2 e Q_{Rx} são como definidos na Tabela X.

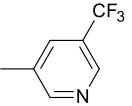
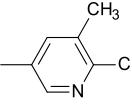
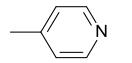
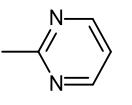
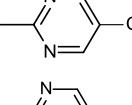
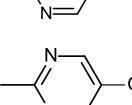
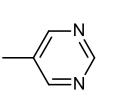
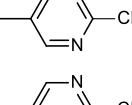
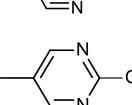
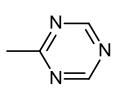
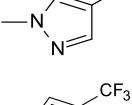
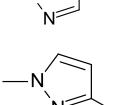
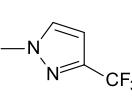
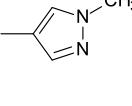
Tabela Y: Esta tabela divulga 46 definições de substituintes Y.001 a Y.046 da fórmula I-2a:

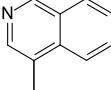
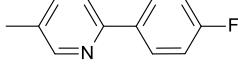
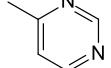
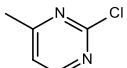
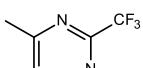
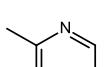
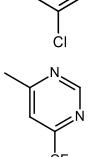
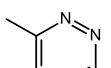
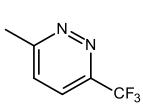
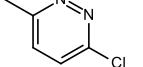
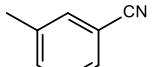
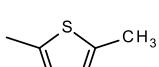
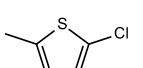
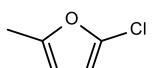
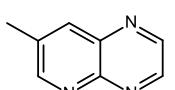


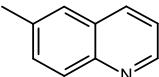
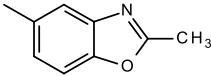
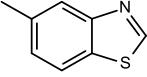
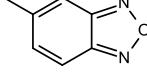
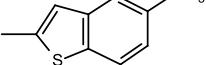
em que Ra_2 , R_2 e Q_{Rx} são como definidos em baixo:

Tabela Y:

Comp.N°	R_2	Ra_2	Q_{Rx}
Y.001	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.002	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.003	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.004	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.005	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.006	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.007	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.008	CF ₃	CH ₂ CH ₃	

Comp. N°	R ₂	R _{a2}	Q _{Rx}
Y.009	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.010	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.011	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.012	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.013	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.014	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.015	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.016	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.017	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.018	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.019	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.020	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.021	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.022	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.023	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.024	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.025	CF ₃	CH ₂ CH ₃	

Comp. N°	R ₂	R _{a2}	Q _{Rx}
Y.026	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.027	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.028	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.029	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.030	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.031	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.032	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.033	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.034	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.035	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.036	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.037	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.038	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.039	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.040	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.041	CF ₃	CH ₂ CH ₃	

Comp.Nº	R ₂	R _{A2}	Q _{RX}
Y.042	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.043	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.044	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.045	CF ₃	CH ₂ CH ₃	
Y.046	CF ₃	CH ₂ CH ₃	

e os N-óxidos dos compostos da Tabela Y.

Tabela 4: Esta tabela divulga os 46 compostos 4.001 a 4.046 da fórmula I-2a, em que Xa₂ é S, e Ra₂, R₂ e Q_{RX} são como definidos na Tabela Y.

Tabela 5: Esta tabela divulga os 46 compostos 5.001 a 5.046 da fórmula I-2a, em que Xa₂ é SO, e Ra₂, R₂ e Q_{RX} são como definidos na Tabela Y.

Tabela 6: Esta tabela divulga os 46 compostos 6.001 a 6.046 da fórmula I-2a, em que Xa₂ é SO₂, e Ra₂, R₂ e Q_{RX} são como definidos na Tabela Y.

[0077] Os compostos da fórmula I de acordo com a invenção são ingredientes ativos valiosos do ponto de vista preventivo e/ou curativo no domínio do controle de pragas, mesmo a baixas taxas de aplicação, que têm um espectro biocida muito favorável e são bem tolerados por espécies de sangue quente, peixes e plantas. Os ingredientes ativos de acordo com a invenção agem contra todos os estágios de desenvolvimento ou estágios de desenvolvimento individuais de pragas animais normalmente sensíveis, mas também resistentes, como insetos ou representantes da ordem Acarina. A atividade inseticida

ou acaricida dos ingredientes ativos de acordo com a invenção pode se manifestar diretamente, i.e., na destruição das pragas, que tem lugar imediatamente ou somente após algum tempo, por exemplo durante a écdise, ou indiretamente, por exemplo em uma taxa de oviposição e/ou eclosão reduzida.

[0078] Exemplos das pragas animais acima mencionadas são: da ordem *Acarina*, por exemplo,

Acalitus spp., *Aculus* spp., *Acaricalus* spp., *Aceria* spp., *Acarus siro*, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia* spp., *Calipitrimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides* spp., *Eotetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Polyphagotarsone latus*, *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Phytonomus* spp., *Polyphagotarsonemus* spp., *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Steneotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp. e *Tetranychus* spp.;

da ordem *Anoplura*, por exemplo,

Haematopinus spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Pemphigus* spp. e *Phylloxera* spp.;

da ordem *Coleoptera*, por exemplo,

Agriotes spp., *Amphimallon majale*, *Anomala orientalis*, *Anthonomus* spp., *Aphodius* spp., *Astylus atromaculatus*, *Ataenius* spp., *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cerotoma* spp., *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., *Cotinis nitida*, *Curculio* spp., *Cyclocephala* spp., *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Diloboderus abderus*, *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Heteronychus arator*, *Hypothenemus hampei*,

Lagria vilosa, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus* spp., *Liogenys* spp., *Maecolaspis* spp., *Maladera castanea*, *Megascelis* spp., *Melighetes aeneus*, *Melolontha* spp., *Myochrous armatus*, *Orycaephilus* spp., *Otiorhynchus* spp., *Phyllophaga* spp., *Phlyctinus* spp., *Popillia* spp., *Psylliodes* spp., *Rhyssomatus aubtilis*, *Rhizopertha* spp., Scarabeidae, *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp., *Somaticus* spp., *Sphenophorus* spp., *Sternechus subsignatus*, *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. e *Trogoderma* spp.;

da ordem Diptera, por exemplo,

Aedes spp., *Anopheles* spp., *Antherigona soccata*, *Bactrocea oleae*, *Bibio hortulanus*, *Bradysia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis* spp., *Chrysomyia* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Delia* spp., *Drosophila melanogaster*, *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Geomyza tripunctata*, *Glossina* spp., *Hypoderma* spp., *Hippobosca* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Melanagromyza* spp., *Musca* spp., *Oestrus* spp., *Orseolia* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Rhagoletis* spp., *Rivelia quadriasciata*, *Scatella* spp., *Sciara* spp., *Stomoxyx* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp. e *Tipula* spp.;

da ordem Hemiptera, por exemplo,

Acanthocoris scabrador, *Acrosternum* spp., *Adelphocoris lineolatus*, *Amblypelta nitida*, *Bathycoelia thalassina*, *Blissus* spp., *Cimex* spp., *Clavigralla tomentosicollis*, *Creontiades* spp., *Distantiella theobroma*, *Dichelops furcatus*, *Dysdercus* spp., *Edessa* spp., *Euchistus* spp., *Eurydema pulchrum*, *Eurygaster* spp., *Halyomorpha halys*, *Horcius nobilellus*, *Leptocorisa* spp., *Lygus* spp., *Margarodes* spp.,

Murgantia histrionic, *Neomegalotomus* spp., *Nesidiocoris tenuis,* *Nezara* spp., *Nysius simulans,* *Oebalus insularis,* *Piesma* spp., *Piezodorus* spp., *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis,* *Scaptocoris castanea,* *Scotinophara* spp., *Thyanta* spp., *Triatoma* spp., *Vatiga illudens;*
Acyrthosium pisum, *Adalges* spp., *Agalliana ensigera,* *Agonoscena targionii,* *Aleurodicus* spp., *Aleurocanthus* spp., *Aleurolobus barodensis,* *Aleurothrixus floccosus,* *Aleyrodes brassicae,* *Amarasca biguttula,* *Amritodus atkinsoni,* *Aonidiella* spp., *Aphididae,* *Aphis* spp., *Aspidiotus* spp., *Aulacorthum solani,* *Bactericera cockerelli,* *Bemisia* spp., *Brachycaudus* spp., *Brevicoryne brassicae,* *Cacopsylla* spp., *Cavariella aegopodii* Scop., *Ceroplastes* spp., *Chrysomphalus aonidium,* *Chrysomphalus dictyospermi,* *Cicadella* spp., *Cofana spectra,* *Cryptomyzus* spp., *Cicadulina* spp., *Coccus hesperidum,* *Dalbulus maidis,* *Dialeurodes* spp., *Diaphorina citri,* *Diuraphis noxia,* *Dysaphis* spp., *Empoasca* spp., *Eriosoma larigerum,* *Erythroneura* spp., *Gascardia* spp., *Glycaspis brimblecombei,* *Hyadaphis pseudobrassicae,* *Hyalopterus* spp., *Hyperomyzus pallidus,* *Idioscopus clypealis,* *Jacobiasca lybica,* *Laodelphax* spp., *Lecanium corni,* *Lepidosaphes* spp., *Lopaphis erysimi,* *Lyogenys maidis,* *Macrosiphum* spp., *Mahanarva* spp., *Metcalfa pruinosa,* *Metopolophium dirhodum,* *Myndus crudus,* *Myzus* spp., *Neotoxoptera* sp., *Nephrotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Nippolachnus piri* Mats., *Odonaspis ruthae,* *Oregma lanigera* Zehnter, *Parabemisia myricae,* *Paratriozza cockerelli,* *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Peregrinus maidis,* *Perkinsiella* spp., *Phorodon humuli,* *Phylloxera* spp., *Planococcus* spp., *Pseudaulacaspis* spp.,

Pseudococcus spp., *Pseudatomoscelis seriatus*, *Psylla* spp.,
Pulvinaria aethiopica, *Quadraspidiotus* spp., *Quesada gigas*,
Recilia dorsalis, *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp.,
Scaphoideus spp., *Schizaphis* spp., *Sitobion* spp., *Sogatella furcifera*, *Spissistilus festinus*, *Tarophagus Proserpina*,
Toxoptera spp., *Trialeurodes* spp., *Tridiscus sporoboli*,
Trionymus spp., *Trioza erytreae*, *Unaspis citri*, *Zygina flammigera*, *Zyginidia scutellaris*, ;
da ordem *Hymenoptera*, por exemplo,
Acromyrmex, *Arge* spp., *Atta* spp., *Cephus* spp., *Diprion* spp.,
Diprionidae, *Gilpinia polytoma*, *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Neodiprion* spp., *Pogonomyrmex* spp., *Slenopsis invicta*, *Solenopsis* spp. e *Vespa* spp.;
da ordem *Isoptera*, por exemplo,
Coptotermes spp., *Cornitermes cumulans*, *Incisitermes* spp.,
Macrotermes spp., *Mastotermes* spp., *Microtermes* spp.,
Reticulitermes spp.; *Solenopsis geminate*;
da ordem *Lepidoptera*, por exemplo,
Acleris spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp.,
Alabama argillaceae, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatalis*,
Archips spp., *Argyresthia* spp., *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Chrysoteuchia topiaria*, *Clyisia ambiguella*, *Cnaphalocrocis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Colias lesbia*, *Cosmophila flava*, *Crambus* spp., *Crocidolomia binotalis*, *Cryptophlebia leucotreta*, *Cydalima perspectalis*, *Cydia* spp., *Diaphania perspectalis*, *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea*, *Earias* spp., *Eldana*

saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp., Estigmene acrea, Etiella zinckinella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculifera, Grapholita spp., Hedyia nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp., Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera scitella, Lithoclethis spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp., Noctua spp., Operophtera spp., Orniodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaipema nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp., Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogata, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta e Yponomeuta spp.;

da ordem *Mallophaga*, por exemplo,
Damalinea spp. e *Trichodectes* spp.;

da ordem *Orthoptera*, por exemplo,
Blatta spp., *Blattella* spp., *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea madera*, *Locusta* spp., *Neocurtilla hexadactyla*, *Periplaneta* spp., *Scapteriscus* spp. e *Schistocerca* spp.;

da ordem *Psocoptera*, por exemplo,
Liposcelis spp.;

da ordem *Siphonaptera*, por exemplo,

Ceratophyllus spp., *Ctenocephalides* spp. e *Xenopsylla cheopis*;

da ordem *Thysanoptera*, por exemplo,

Calliothrips phaseoli, *Frankliniella* spp., *Heliothrips* spp, *Hercinothrips* spp., *Parthenothrips* spp, *Scirtothrips aurantii*, *Sericothrips variabilis*, *Taeniothrips* spp., *Thrips* spp;

da ordem *Thysanura*, por exemplo, *Lepisma saccharina*.

[0079] Os ingredientes ativos de acordo com a invenção podem ser usados para controlar, isto é, conter ou destruir, pragas do tipo acima mencionado que ocorrem em particular em plantas, especialmente em plantas úteis e plantas ornamentais na agricultura, na horticultura e em florestas, ou em órgãos, tais como frutos, flores, folhagem, caules, tubérculos ou raízes de tais plantas, e, em alguns casos, mesmo órgãos de plantas que são formados em um momento posterior permanecem protegidos contra estas pragas.

[0080] Culturas alvo adequadas são, em particular, cereais, tais como trigo, cevada, centeio, aveia, arroz, milho ou sorgo; beterraba, tal como beterraba-sacarina ou forrageira; frutas, por exemplo frutas pomóideas, frutas com caroço ou frutas macias, tais como maçãs, peras, ameixas, pêssegos, amêndoas, cerejas ou bagas, por exemplo morangos, framboesas ou amoras; culturas leguminosas, tais como feijões, lentilhas, ervilhas ou soja; culturas oleaginosas, tais como colza, mostarda, papoulas, azeitonas, girassóis, coco, mamona, cacau ou amendoins; cucurbitáceas, tais como abóboras, pepinos ou melões; plantas fibrosas, tais como algodão, linho, cânhamo ou juta; frutas cítricas, tais como

laranjas, limões, toranjas ou tangerinas; legumes e hortaliças, tais como espinafre, alface, aspargos, repolhos, cenouras, cebolas, tomates, batatas ou pimentões; Lauraceae, tais como abacate, *Cinnamomum* ou cânfora; e também tabaco, nozes, café, berinjelas, cana-de-açúcar, chá, pimenta, videiras, lúpulos, a família Plantaginaceae e plantas de látex.

[0081] As composições e/ou métodos da presente invenção podem ser também usados em quaisquer culturas ornamentais e/ou vegetais, incluindo flores, arbustos, árvores latifoliadas e árvores perenes.

[0082] Por exemplo, a invenção pode ser usada em qualquer uma das seguintes espécies ornamentais: *Ageratum* spp., *Alonsoa* spp., *Anemone* spp., *Anisodontea capsenensis*, *Anthemis* spp., *Antirrhinum* spp., *Aster* spp., *Begonia* spp. (p.ex., *B. elatior*, *B. semperflorens*, *B. tubéreux*), *Bougainvillea* spp., *Brachycome* spp., *Brassica* spp. (ornamental), *Calceolaria* spp., *Capsicum annuum*, *Catharanthus roseus*, *Canna* spp., *Centaurea* spp., *Chrysanthemum* spp., *Cineraria* spp. (*C. maritime*), *Coreopsis* spp., *Crassula coccinea*, *Cuphea ignea*, *Dahlia* spp., *Delphinium* spp., *Dicentra spectabilis*, *Dorotheanthus* spp., *Eustoma grandiflorum*, *Forsythia* spp., *Fuchsia* spp., *Geranium gnaphalium*, *Gerbera* spp., *Gomphrena globosa*, *Heliotropium* spp., *Helianthus* spp., *Hibiscus* spp., *Hortensia* spp., *Hydrangea* spp., *Hypoestes phyllostachya*, *Impatiens* spp. (*I. Walleriana*), *Iresines* spp., *Kalanchoe* spp., *Lantana camara*, *Lavatera trimestris*, *Leonotis leonurus*, *Lilium* spp., *Mesembryanthemum* spp., *Mimulus* spp., *Monarda* spp., *Nemesia* spp., *Tagetes* spp., *Dianthus* spp.

(cravo), *Canna* spp., *Oxalis* spp., *Bellis* spp., *Pelargonium* spp. (*P. peltatum*, *P. Zonale*), *Viola* spp. (amor-perfeito), *Petunia* spp., *Phlox* spp., *Plectranthus* spp., *Poinsettia* spp., *Parthenocissus* spp. (*P. quinquefolia*, *P. tricuspidata*), *Primula* spp., *Ranunculus* spp., *Rhododendron* spp., *Rosa* spp. (rosa), *Rudbeckia* spp., *Saintpaulia* spp., *Salvia* spp., *Scaevola aemola*, *Schizanthus wisetonensis*, *Sedum* spp., *Solanum* spp., *Surfinia* spp., *Tagetes* spp., *Nicotinia* spp., *Verbena* spp., *Zinnia* spp. e outras plantas em estratificação.

[0083] Por exemplo, a invenção pode ser usada em qualquer uma das seguintes espécies de legumes e hortaliças: *Allium* spp. (*A. sativum*, *A. cepa*, *A. oschaninii*, *A. Porrum*, *A. ascalonicum*, *A. fistulosum*), *Anthriscus cerefolium*, *Apium graveolus*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgarus*, *Brassica* spp. (*B. Oleracea*, *B. Pekinensis*, *B. rapa*), *Capsicum annuum*, *Cicer arietinum*, *Cichorium endivia*, *Cichorum* spp. (*C. intybus*, *C. endivia*), *Citrillus lanatus*, *Cucumis* spp. (*C. sativus*, *C. melo*), *Cucurbita* spp. (*C. pepo*, *C. maxima*), *Cyanara* spp. (*C. scolymus*, *C. cardunculus*), *Daucus carota*, *Foeniculum vulgare*, *Hypericum* spp., *Lactuca sativa*, *Lycopersicon* spp. (*L. esculentum*, *L. lycopersicum*), *Mentha* spp., *Ocimum basilicum*, *Petroselinum crispum*, *Phaseolus* spp. (*P. vulgaris*, *P. coccineus*), *Pisum sativum*, *Raphanus sativus*, *Rheum rhabonticum*, *Rosemarinus* spp., *Salvia* spp., *Scorzonera hispanica*, *Solanum melongena*, *Spinacea oleracea*, *Valerianella* spp. (*V. locusta*, *V. eriocarpa*) e *Vicia faba*.

[0084] Espécies ornamentais preferenciais incluem violeta africana, *Begônia*, *Dália*, *Gérbera*, *Hidrângea*, *Verbena*, *Rosa*,

Kalanchoe, *Poinsettia*, *Aster*, *Centaurea*, *Coreopsis*, *Delphinium*, *Monarda*, *Phlox*, *Rudbeckia*, *Sedum*, *Petunia*, *Viola*, *Impatiens*, *Geranium*, *Chrysanthemum*, *Ranunculus*, *Fuchsia*, *Salvia*, *Hortensia*, alecrim, salva, hipericão, hortelã, pimentão, tomate e pepino.

[0085] Os ingredientes ativos de acordo com a invenção são especialmente adequados para controlar *Aphis craccivora*, *Diabrotica balteata*, *Heliothis virescens*, *Myzus persicae*, *Plutella xylostella* e *Spodoptera littoralis* em culturas de algodão, legumes e hortaliças, milho, arroz e soja. Os ingredientes ativos de acordo com a invenção são também especialmente adequados para controlar *Mamestra* (preferencialmente em legumes e hortaliças), *Cydia pomonella* (preferencialmente em maçãs), *Empoasca* (preferencialmente em legumes e hortaliças, vinhedos), *Leptinotarsa* (preferencialmente em batatas) e *Chilo supressalis* (preferencialmente em arroz).

[0086] Em um aspecto adicional, a invenção pode se referir também a um método de controle de danos em plantas e suas partes por nematódeos parasitários de plantas (nematódeos Endoparasitários, Semiendoparasitários e Ectoparasitários), especialmente nematódeos parasitários de plantas tais como nematódeos do nódulo da raiz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, *Meloidogyne arenaria* e outras espécies de *Meloidogyne*; nematódeos formadores de cistos, *Globodera rostochiensis* e outras espécies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, e outras espécies de *Heterodera*; Nematódeos das galhas de sementes, espécies

de *Anguina*; Nematódeos dos caules e foliares, espécies de *Aphelenchoides*; Nematódeos de ferrão, *Belonolaimus longicaudatus* e outras espécies de *Belonolaimus*; Nematódeos dos pinheiros, *Bursaphelenchus xylophilus* e outras espécies de *Bursaphelenchus*; Nematódeos anelados, espécies de *Criconema*, espécies de *Criconemella*, espécies de *Criconemoides*, espécies de *Mesocriconema*; Nematódeos dos caules e bulbos, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* e outras espécies de *Ditylenchus*; Nematódeos furadores, espécies de *Dolichodorus*; Nematódeos espiralados, *Helicotylenchus multicinctus* e outras espécies de *Helicotylenchus*; Nematódeos com bainha, espécies de *Hemicycliophora* e espécies de *Hemicriconemoides*; espécies de *Hirshmanniella*; Nematódeos adaga, espécies de *Hoploaimus*; Nematódeos falsos das galhas radiculares, espécies de *Nacobbus*; Nematódeos em forma de agulha, *Longidorus elongatus* e outras espécies de *Longidorus*; Nematódeos de lesões radiculares, espécies de *Pratylenchus*; Nematódeos formadores de lesões, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvitatus*, *Pratylenchus goodeyi* e outras espécies de *Pratylenchus*; Nematódeos cavernícolas, *Radopholus similis* e outras espécies de *Radopholus*; Nematódeos reniformes, *Rotylenchus robustus*, *Rotylenchus reniformis* e outras espécies de *Rotylenchus*; espécies de *Scutellonema*; Nematódeos de encurtamento e engrossamento da raiz, *Trichodorus primitivus* e outras espécies de *Trichodorus*, espécies de *Paratrichodorus*; Nematódeos do enfezamento, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* e outras espécies de *Tylenchorhynchus*; Nematódeos dos

citrinos, espécies de *Tylenchulus*; Nematódeos em forma de adaga, espécies de *Xiphinema*; e outras espécies de nematódeos parasitários de plantas, tais como *Subanguina spp.*, *Hypsoperine spp.*, *Macroposthonia spp.*, *Melinius spp.*, *Punctodera spp.* e *Quinisulcius spp.*.

[0087] Os compostos da invenção podem também ter atividade contra os moluscos. Exemplos desses incluem, por exemplo, *Ampullariidae*; *Arion* (*A. ater*, *A. circumspectus*, *A. hortensis*, *A. rufus*); *Bradybaenidae* (*Bradybaena fruticum*); *Cepaea* (*C. hortensis*, *C. Nemoralis*); *ochlodina*; *Deroceras* (*D. agrestis*, *D. empiricorum*, *D. laeve*, *D. reticulatum*); *Discus* (*D. rotundatus*); *Euomphalia*; *Galba* (*G. trunculata*); *Helicelia* (*H. itala*, *H. obvia*); *Helicidae* (*Helicigona arbustorum*); *Helicodiscus*; *Helix* (*H. aperta*); *Limax* (*L. cinereoniger*, *L. flavus*, *L. marginatus*, *L. maximus*, *L. tenellus*); *Lymnaea*; *Milax* (*M. gagates*, *M. marginatus*, *M. sowerbyi*); *Opeas*; *Pomacea* (*P. canaliculata*); *Vallonia* e *Zanitoides*.

[0088] O termo "culturas" deve ser entendido como incluindo também plantas de cultivo que foram transformadas utilizando técnicas de DNA recombinante de modo que sejam capazes de sintetizar uma ou mais toxinas com ação seletiva, tais como as conhecidas, por exemplo, de bactérias produtoras de toxinas, especialmente aquelas do gênero *Bacillus*.

[0089] As toxinas que podem ser expressas por tais plantas transgênicas incluem, por exemplo, proteínas inseticidas, por exemplo, proteínas inseticidas de *Bacillus cereus* ou *Bacillus popilliae*; ou proteínas inseticidas de *Bacillus thuringiensis*, tais como δ-endotoxinas, por exemplo, Cry1Ab,

Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 ou Cry9c, ou proteínas inseticidas vegetativas (Vip), por exemplo, Vip1, Vip2, Vip3 ou Vip3A; ou proteínas inseticidas de bactérias colonizadoras de nematódeos, por exemplo *Photorhabdus* spp. ou *Xenorhabdus* spp., tais como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas produzidas por animais, tais como toxinas de escorpiões, toxinas de aracnídeos, toxinas de vespas e outras neurotoxinas específicas de insetos; toxinas produzidas por fungos, tais como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas, tais como lectinas de ervilha, lectinas de cevada ou lectinas de campânulas brancas; aglutininas; inibidores de proteinases, tais como inibidores de tripsina, inibidores de serina proteases, inibidores de patatina, cistatina, papaina; proteínas inativadoras de ribossomo (RIP), tais como ricina, RIP de milho, abrina, lufina, saporina ou briodina; enzimas do metabolismo de esteroides, tais como 3-hidroxiesteroide-oxidase, ecdisiteroide-UDP-glicosil-transferase, colesterol oxidases, inibidores da ecdisona, HMG-COA-redutase, bloqueadores de canais iônicos, tais como bloqueadores de canais de sódio ou cálcio, esterase do hormônio juvenil, receptores do hormônio diurético, estilbeno sintase, bibenzil sintase, quitinases e glucanases.

[0090] No contexto da presente invenção é para se entender como δ-endotoxinas, por exemplo, Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 ou Cry9C, ou proteínas inseticidas vegetativas (Vip), por exemplo Vip1, Vip2, Vip3 ou Vip3A, também expressamente toxinas híbridas, toxinas truncadas e toxinas modificadas. As toxinas híbridas são

recombinantemente produzidas por uma nova combinação de diferentes domínios dessas proteínas (ver, por exemplo, WO 02/15701). Toxinas truncadas, por exemplo uma Cry1Ab truncada, são conhecidas. No caso de toxinas modificadas, um ou mais aminoácidos da toxina que ocorre naturalmente são substituídos. Em tais substituições de aminoácidos, preferencialmente sequências de reconhecimento de proteases não naturalmente presentes são inseridas na toxina, tal como, por exemplo, no caso de Cry3A055, uma sequência de reconhecimento da catepsina G é inserida em uma toxina Cry3A (ver WO 03/018810).

[0091] Exemplos de tais toxinas ou plantas transgênicas capazes de sintetizar tais toxinas são divulgados, por exemplo, em EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 e WO 03/052073.

[0092] Os processos de preparação dessas plantas transgênicas são geralmente conhecidos do perito na técnica e estão descritos, por exemplo, nas publicações mencionadas acima. Os ácidos desoxirribonucleicos do tipo CryI e sua preparação são conhecidos, por exemplo, de WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 e WO 90/13651.

[0093] A toxina contida nas plantas transgênicas confere às plantas tolerância a insetos prejudiciais. Tais insetos podem ocorrer em qualquer grupo taxonômico de insetos, mas são especialmente comumente encontrados nos besouros (*Coleoptera*), insetos de duas asas (*Diptera*) e mariposas (*Lepidoptera*).

[0094] São conhecidas plantas transgênicas que contêm um ou mais genes que codificam uma resistência inseticida e

expressam uma ou mais toxinas, e algumas delas estão comercialmente disponíveis. Exemplos de tais plantas são: YieldGard® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry1Ab); YieldGard Rootworm® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry1Ab e uma Cry3Bb1); Starlink® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry9C); Herculex I® (variedade de milho que expressa uma toxina Cry1Fa2 e a enzima fosfinotricina-N-acetiltransferase (PAT) para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio); NuCOTN 33B® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac e uma Cry2Ab); VipCot® (variedade de algodão que expressa um Vip3A e uma toxina Cry1Ab); NewLeaf® (variedade de batata que expressa uma toxina Cry3A); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (traço tolerante ao glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (traço da broca do milho (CB) Bt11) e Protecta®.

Exemplos adicionais de tais culturas transgênicas são:

1. **Milho Bt11** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* geneticamente modificado que foi tornado resistente ao ataque pela broca europeia do milho (*Ostrinia nubilalis* e *Sesamia nonagrioides*) por expressão transgênica de uma toxina Cry1Ab truncada. O milho Bt11 expressa também transgenicamente a enzima PAT para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio.

2. **Milho Bt176** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* geneticamente modificado que foi tornado resistente ao ataque pela broca europeia do milho (*Ostrinia nubilalis* e *Sesamia nonagrioides*) por expressão transgênica de uma toxina Cry1Ab. O milho Bt176 expressa também transgenicamente a enzima PAT para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio.

3. **Milho MIR604** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro C/FR/96/05/10. Milho que foi tornado resistente a insetos através da expressão transgênica de uma toxina Cry3A modificada. Esta toxina é Cry3A055 modificada por inserção de uma sequência de reconhecimento da protease catepsina G. A preparação de tais plantas de milho transgênicas é descrita em WO 03/018810.

4. **Milho MON 863** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. O MON 863 expressa uma toxina Cry3Bb1 e tem resistência a certos insetos *Coleoptera*.

5. **Algodão IPC 531** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.

6. **Milho 1507** da Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Milho geneticamente modificado para a expressão da proteína Cry1F de modo a alcançar resistência a certos insetos *Lepidoptera*, e da proteína PAT de modo a alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio.

7. **Milho NK603 x MON 810** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste em variedades de milho híbrido convencionalmente melhoradas por cruzamento das variedades geneticamente modificadas NK603 e MON 810. O milho NK603 x MON 810 expressa transgenicamente a proteína CP4 EPSPS, obtida da cepa de *Agrobacterium sp.* CP4, que confere tolerância ao herbicida Roundup® (contém glifosato), e também uma toxina Cry1Ab obtida de *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* que fornece tolerância a certos Lepidoptera, incluindo a broca europeia do milho.

[0095] Culturas transgênicas de plantas resistentes a insetos são também descritas em BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basileia, Suíça) Relatório 2003, (<http://bats.ch>).

[0096] O termo "culturas" deve ser entendido como incluindo também plantas de cultura que foram assim transformadas pelo uso de técnicas de DNA recombinante, capazes de sintetizar substâncias antipatogênicas que têm uma ação seletiva, como, por exemplo, as assim chamadas "proteínas relacionadas com a patogênese" (PRP, ver, p.ex., EP-A-0 392 225). Exemplos de tais substâncias antipatogênicas e plantas transgênicas capazes de sintetizar tais substâncias antipatogênicas são conhecidos, por exemplo, de EP-A-0 392 225, WO 95/33818 e EP-A-0 353 191. Os métodos de produção de tais plantas transgênicas são geralmente conhecidos da pessoa perita na técnica e são descritos, por exemplo, nas publicações mencionadas acima.

[0097] As culturas podem ser também modificadas quanto a resistência intensificada a patogênios fúngicos (por exemplo, *Fusarium*, *Anthracnose*, ou *Phytophthora*), bacterianos (por exemplo, *Pseudomonas*) ou virais (por exemplo, vírus do enrolamento das folhas da batateira, vírus do vira-cabeça do tomate, vírus do mosaico das cucurbitáceas).

[0098] As culturas incluem também aquelas que têm resistência intensificada a nematódeos, tais como o nematódeo do cisto da soja.

[0099] Culturas que são tolerantes a estresse abiótico incluem aquelas que têm tolerância intensificada à seca, muito sal, elevada temperatura, frio glacial, geada, ou radiação de luz, por exemplo através da expressão de NF-YB ou outras proteínas conhecidas na técnica.

[0100] As substâncias antipatogênicas que podem ser expressas por tais plantas transgênicas incluem, por exemplo, bloqueadores de canais iônicos, tais como bloqueadores de canais de sódio e cálcio, por exemplo as toxinas virais KP1, KP4 ou KP6; estilbeno sintases; bibenzil sintases; quitinases; glucanases; as assim chamadas "proteínas relacionadas com a patogênese" (PRPs; ver p.ex. EP-A-0 392 225); substâncias antipatogênicas produzidas por microrganismos, por exemplo antibióticos de peptídeos ou antibióticos heterocíclicos (ver p.ex. WO 95/33818) ou fatores de proteína ou polipeptídeo envolvidos na defesa de plantas contra patogêneos (os assim chamados "genes de resistência a doenças de plantas", como descrito em WO 03/000906).

[0101] Outras áreas de utilização das composições de acordo com a invenção são a proteção de bens armazenados e armazéns, e a proteção de matérias-primas como madeira, têxteis, revestimentos de pavimentos ou edifícios, e também no setor da higiene, em especial a proteção de humanos, animais domésticos e gado produtivo, contra as pragas do tipo mencionado.

[0102] A presente invenção também proporciona um método para controlar pragas (tais como mosquitos e outros vetores de doença; ver também http://www.who.int/malaria/vector_control/irs/en/). Em uma modalidade, o método para controlar pragas compreende aplicação das composições da invenção nas pragas-alvo, no seu local ou numa superfície ou substrato por pincelamento, rolamento, pulverização, espalhamento ou imersão. A título de exemplo, uma aplicação por IRS (pulverização residual interna) de uma superfície tal como uma superfície de parede, de teto ou de chão é contemplada pelo método da invenção. Em outra modalidade, é contemplada a aplicação de tais composições em um substrato tal como um material não tecido ou tecido na forma de (ou que pode ser usado na fabricação de) malhas, roupas, roupas de cama, cortinas e tendas.

[0103] Em uma modalidade, o método para controlar tais pragas compreende a aplicação de uma quantidade eficaz em termos pesticidas das composições da invenção nas pragas-alvo, no seu local, ou numa superfície ou substrato, de modo a proporcionar uma atividade pesticida residual eficaz na superfície ou substrato. Tal aplicação pode ser feita por escovagem, cilindragem, pulverização, espalhamento ou

imersão da composição pesticida da presente invenção. A título de exemplo, uma aplicação por IRS de uma superfície tal como uma superfície de parede, de teto ou de chão é contemplada pelo método da invenção, de modo a proporcionar atividade pesticida residual efetiva sobre a superfície. Em outra modalidade, é contemplado a aplicação de tais composições para o controle residual de pragas a um substrato tal como um material tecido na forma de (ou que pode ser usado na fabricação de) malhas, roupas, roupas de cama, cortinas e tendas.

[0104] Os substratos incluindo não tecidos, tecidos ou malhas a serem tratados podem ser feitos de fibras naturais tais como algodão, ráfia, juta, linho, sisal, urdume simples, ou lã, ou fibras sintéticas tais como poliamida, poliéster, polipropileno, poliacrilonitrila ou similares. Os poliésteres são particularmente adequados. Os métodos de tratamento de têxteis são conhecidos, p.ex., WO 2008/151984, WO 03/034823, US 5631072, WO 2005/64072, WO2006/128870, EP 1724392, WO 2005/113886 ou WO 2007/090739.

[0105] Outras áreas de uso das composições de acordo com a invenção são a área de injeção de árvores/tratamento de troncos para todas as árvores ornamentais, bem como todos os tipos de árvores de fruto e castanheiros.

[0106] Na área de injeção de árvores/tratamento de troncos, os compostos de acordo com a presente invenção são especialmente adequados contra insetos perfuradores da madeira da ordem *Lepidoptera* tal como mencionado acima, e da ordem *Coleoptera*, especialmente contra perfuradores da madeira listados nas tabelas A e B que se seguem:

TABELA A. EXEMPLOS DE PERFURADORES DA MADEIRA EXÓTICA DE IMPORTÂNCIA**ECONÔMICA.**

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
Buprestidae	<i>Agrilus planipennis</i>	Freixo
Cerambycidae	<i>Anoplura glabripennis</i>	Árvores folhosas
Scolytidae	<i>Xylosandrus crassiusculus</i>	Árvores folhosas
	<i>X. multilatus</i>	Árvores folhosas
	<i>Tomicus piniperda</i>	Coníferas

TABELA B. EXEMPLOS DE PERFURADORES DE MADEIRA NATIVOS DE IMPORTÂNCIA**ECONÔMICA.**

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
Buprestidae	<i>Agrilus anxius</i>	Bétula
	<i>Agrilus politus</i>	Salgueiro, Ácer
	<i>Agrilus sayi</i>	Arbusto-de-Sebo, Comptônia
	<i>Agrilus vittaticollis</i>	Maçã, Pera, Arando, Sorva, Espinheiro-alvar
	<i>Chrysobothris femorata</i>	Maçã, Damasco, Faia, Bôrdo, Cereja, Castanha, Groselha, Olmo, Espinheiro-alvar, Agreira, Hicória, Castanha-da-Índia, Tília, Ácer, Sorveira-dos-Passarinhos,

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
		Carvalho, Noz-pecã, Pera, Pêssego, Caqui, Ameixa, Álamo, Marmelo, <i>Redbud</i> , Sorva, Sicômoro, Noz, Salgueiro
	<i>Texania campestris</i>	Tília, Faia, Ácer, Carvalho, Sicômoro, Salgueiro, Álamo- amarelo
<i>Cerambycidae</i>	<i>Goes pulverulentus</i>	Faia, Olmo, Carvalho de Nuttall, Salgueiro, Carvalho-negro, Carvalho Cherrybark, Carvalho de água, Sicômoro
	<i>Goes tigrinus</i>	Carvalho
	<i>Neoclytus acuminatus</i>	Freixo, Hicória, Carvalho, Noz, Bétula, Faia, Ácer, Ostrya Oriental, Corniso, Caqui, <i>Redbud</i> , Azevinho, Agreira, Robínia, Espinheiro-da- Virgínia, Álamo- amarelo, Castanha, Laranja-dos-Osages,

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
		Sassafrás, Lilás, Mogno da Montanha, Pera, Cereja, Ameixa, Pêssego, Maçã, Olmo, Tília, Âmbar Líquido
	<i>Neoptychodes trilineatus</i>	Figo, Amieiro, Amora, Salgueiro, Netleaf hackberry
	<i>Oberea ocellata</i>	Sumagre, Maçã, Pêssego, Ameixa, Pêra, Groselha, Amora silvestre
	<i>Oberea tripunctata</i>	Corniso, Viburno, Olmo, Sorrel, Mirtilo, Rododendro, Azálea, Louro, Álamo, Salgueiro, Amora
	<i>Oncideres cingulata</i>	Hicória, Noz-pecã, Caqui, Olmo, Sorrel, Tília, Espinheiro-da-Virgínia, Corniso, Eucalipto, Carvalho, Agreira, Ácer, Árvores de Fruto
	<i>Saperda calcarata</i>	Álamo
	<i>Strophiona nitens</i>	Castanha, Carvalho, Hicória, Noz, Faia, Ácer

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
<i>Scolytidae</i>	<i>Corthylus columbianus</i>	Ácer, Carvalho, Álamo-amarelo, Faia, Bordo-negundo, Sicômoro, Bétula, Tília, Castanha, Olmo
	<i>Dendroctonus frontalis</i>	Pinho
	<i>Dryocoetes betulae</i>	Bétula, Âmbar Líquido, Cerejeira brava, Faia, Pera
	<i>Monarthrum fasciatum</i>	Carvalho, Ácer, Bétula, Castanha, Âmbar líquido, Goma azeda, Álamo, Hicória, Mimosa, Maçã, Pêssego, Pinho
	<i>Phloeotribus liminaris</i>	Pêssego, Cereja, Ameixa, Cereja Preta, Olmo, Amora, Freixo da montanha
	<i>Pseudopityophthorus pruinosus</i>	Carvalho, Faia americana, Cereja preta, Ameixa de Chickasaw, Castanha, Ácer, Hicória, Carpino, Ostrya
<i>Sesiidae</i>	<i>Paranthrene simulans</i>	Carvalho, Castanha americana

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
	<i>Sannina uroceriformis</i>	Caqui
	<i>Synanthedon exitiosa</i>	Pêssego, Ameixa, Nectarina, Cereja, Damasco, Amêndoas, Cereja preta
	<i>Synanthedon pictipes</i>	Pêssego, Ameixa, Cereja, Faia, Cereja preta
	<i>Synanthedon rubrofascia</i>	Tupelo (<i>nyssa</i>)
	<i>Synanthedon scitula</i>	Corniso, Noz-pecã, Hicória, Carvalho, Castanha, Faia, Bétula, Cereja Preta, Olmo, Freixo da montanha, Viburno, Salgueiro, Maçã, Nêspora, <i>Ninebark</i> , Loureiro
	<i>Vitacea polistiformis</i>	Uvas

[0107] A presente invenção pode também ser usada para controlar quaisquer pragas de insetos que possam estar presentes em grama, incluindo, por exemplo, besouros, lagartas, formigas de fogo, pérolas-da-terra, diplópodes, tatus-bolas, ácaros, paquinhas, cochonilhas, percevejos farinhentos, carrapatos, cigarrinhas, percevejos das

gramíneas do sul e larvas brancas. A presente invenção pode ser também usada para controlar pragas de insetos em vários estágios do seu ciclo de vida, incluindo ovos, larvas, ninfas e adultos.

[0108] Em particular, a presente invenção pode ser usada para controlar pragas de insetos que se alimentam das raízes de gramado incluindo corós (tais como *Cyclocephala spp.* (p.ex. besouro mascarado *C. lurida*), *Rhizotrogus spp.* (p.ex. besouro europeu, *R. majalis*), *Cotinus spp.* (p.ex. escaravelho de S. João verde, *C. nitida*), *Popillia spp.* (p.ex., escaravelho japonês, *P. japonica*), *Phyllophaga spp.* (p.ex. escaravelho de maio/junho), *Ataenius spp.* (p.ex. *Ataenius* negro do gramado, *A. spretulus*), *Maladera spp.* (p.ex. besouro do jardim asiático, *M. castanea*) e *Tomarus spp.*), pérolas-da-terra (*Margarodes spp.*), paquinhas (alaranjado, do sul e com asas curtas; *Scapteriscus spp.*, *Gryllotalpa africana*) e típulas (melga europeia comum, *Tipula spp.*).

[0109] A presente invenção pode também ser usada para controlar pragas de insetos de gramado que habitam o colmo, incluindo lagartas militares (tal como lagarta-do-cartucho do milho *Spodoptera frugiperda*, e lagarta de pastagem *Pseudaletia unipuncta*), lagartas-rosca, gorgulhos (*Sphenophorus spp.*, tal como *S. venatus verstitus* e *S. parvulus*), e traças dos relvados (tais como *Crambus spp.* e a traça dos relvados tropical, *Herpetogramma phaeopteralis*).

[0110] A presente invenção pode ser também usada para controlar pragas de insetos de grama que vivem acima do solo e se alimentam das folhas de grama, incluindo percevejos das

gramíneas (tais como os percevejos das gramíneas do sul, *Blissus insularis*), ácaros da grama Bermudas (*Eriophyes cynodonensis*), percevejos farinhentos da grama Rhodes (*Antonina graminis*), cigarrinha com duas linhas (*Propsapia bicincta*), cigarrinhas, lagartas-rosca (família *Noctuidae*) e afídeos verdes.

[0111] A presente invenção pode ser também usada para controlar outras pragas da grama tais como formigas de fogo importadas vermelhas (*Solenopsis invicta*) que criam um monte de formigas na grama.

[0112] No setor da higiene, as composições de acordo com a invenção são ativas contra ectoparasitas tais como carapatos duros, carapatos moles, ácaros causadores de sarnas, ácaros trombiculídeos, moscas (mordedoras e lambedoras), larvas de moscas parasitárias, piolhos, piolhos do cabelo, piolhos de pássaros e pulgas.

Exemplos de tais parasitas são:

[0113] Da ordem Anoplurida: *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp. e *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

[0114] Da ordem Mallophagida: *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp. e *Felicola* spp.

[0115] Da ordem Diptera e das subordens Nematocerina e Brachycerina, por exemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp.,

Philipomyia spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxyx* 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. e *Melophagus* spp.

[0116] Da ordem Siphonapterida, por exemplo *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

[0117] Da ordem Heteroptera, por exemplo *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

[0118] Da ordem Blattarida, por exemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica* e *Supella* spp..

[0119] Da subclasse Acaria (Acarida) e das ordens Metastigmata e Mesostigmata, por exemplo *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp. e *Varroa* spp.

[0120] Das ordens Actinedida (Prostigmata) e Acaridida (Astigmata), por exemplo *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp. e *Laminosioptes* spp.

[0121] As composições de acordo com a invenção são também adequadas para proteção contra infestações por insetos no caso de materiais tais como madeira, têxteis, plásticos, adesivos, colas, tintas, papel e cartão, couro, revestimentos para pavimentos e prédios.

[0122] As composições de acordo com a invenção podem ser utilizadas, por exemplo, contra as seguintes pragas: besouros, como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinuspecticornis*, *Dendrobiumpertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthesrugicollis*, espécies *Xyleborus*, espécies *Tryptodendron*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, espécies *Sinoxylon* e *Dinoderus minutus*, e também *Hymenoptera*, como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus* e *Urocerus augur*, e térmitas, como *Kalotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis* e *Coptotermes formosanus*, e peixinhos-de-prata, como *Lepisma saccharina*.

[0123] Os compostos de acordo com a invenção podem ser usados como agentes pesticidas na forma não modificada, mas são geralmente formulados em composições em várias formas usando adjuvantes de formulação, tais como transportadores, solventes e substâncias tensioativas. As formulações podem estar em várias formas físicas, p.ex., na forma de pó para

empoeiramento, géis, pós molháveis, grânulos dispersíveis em água, comprimidos dispersíveis em água, grânulos efervescentes, concentrados emulsificáveis, concentrados microemulsificáveis, emulsões óleo-em-água, óleos aptos a fluir, dispersões aquosas, dispersões oleosas, suspoemulsões, suspensões de cápsulas, grânulos emulsificáveis, líquidos solúveis, concentrados solúveis em água (com água ou um solvente orgânico miscível em água como transportador), filmes de polímeros impregnados ou em outras formas conhecidas, p.ex., a partir do Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides, Nações Unidas, Primeira Edição, Segunda Revisão (2010). Tais formulações podem ser usadas diretamente ou diluídas antes do uso. As diluições podem ser feitas, por exemplo, com água, em fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, óleo ou solventes.

[0124] As formulações podem ser preparadas, por ex., mediante mistura do ingrediente ativo com os adjuvantes de formulação, a fim de se obterem composições sob a forma de sólidos finamente divididos, grânulos, soluções, dispersões ou emulsões. Os ingredientes ativos também podem ser formulados com outros adjuvantes, tais como sólidos finamente divididos, óleos minerais, óleos de origem vegetal ou animal, óleos modificados de origem vegetal ou animal, solventes orgânicos, água, substâncias tensioativas ou combinações dos mesmos.

[0125] Os ingredientes ativos podem estar também contidos em microcápsulas muito finas. As microcápsulas contêm os ingredientes ativos em um transportador poroso. Isso permite

que os ingredientes ativos sejam liberados no ambiente em quantidades controladas (por exemplo, liberação lenta). As microcápsulas têm usualmente um diâmetro de 0,1 a 500 microns. Contêm ingredientes ativos em uma quantidade de cerca de 25 a 95 % em peso do peso da cápsula. Os ingredientes ativos podem estar sob a forma de um sólido monolítico, sob a forma de partículas finas em dispersão sólida ou líquida ou sob a forma de uma solução adequada. As membranas de encapsulação podem compreender, por exemplo, borrachas naturais ou sintéticas, celulose, copolímeros de estireno/butadieno, poliacrilonitrila, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureias, poliuretano ou polímeros quimicamente modificados e xantatos de amido ou outros polímeros que são conhecidos da pessoa perita na técnica. Alternativamente, podem ser formadas microcápsulas muito finas nas quais o ingrediente ativo está contido na forma de partículas finamente divididas em uma matriz sólida de substância de base, mas as microcápsulas não estão elas próprias encapsuladas.

[0126] Os adjuvantes de formulação que são adequados para a preparação das composições de acordo com a invenção são conhecidos *per se*. Como transportadores líquidos podem ser usados: água, tolueno, xileno, éter de petróleo, óleos vegetais, acetona, cetona de metila e etila, ciclohexanona, anidridos de ácidos, acetonitrila, acetofenona, acetato de amila, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenzeno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres de alquila do ácido acético, álcool de diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenzeno, dietileno glicol, abietato

de dietileno glicol, éter de butila de dietileno glicol, éter de etila de dietileno glicol, éter de metila de dietileno glicol, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetila, 1,4-dioxano, dipropileno glicol, éter de metila de dipropileno glicol, dibenzoato de dipropileno glicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etila, 2-etylhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etila, etileno glicol, éter de butila de etileno glicol, éter de metila de etileno glicol, gama-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexileno glicol, acetato de isoamila, acetato de isobornila, iso-octano, isoforona, isopropilbenzeno, miristato de isopropila, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitila, metoxipropanol, cetona de metila e isoamila, cetona de metila e isobutila, laurato de metila, octanoato de metila, oleato de metila, cloreto de metileno, m-xileno, n-hexano, n-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleislamina, o-xileno, fenol, polietileno glicol, ácido propiônico, lactato de propila, carbonato de propileno, propileno glicol, éter de metila de propileno glicol, p-xileno, tolueno, fosfato de trietila, trietileno glicol, ácido xilenossulfônico, parafina, óleo mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etila, acetato de amila, acetato de butila, éter de metila de propileno glicol, éter de metila de dietileno glicol, metanol, etanol, isopropanol, e álcoois de peso molecular mais elevado, tais como álcool de amila, álcool de tetraidrofurila, hexanol,

octanol, etileno glicol, propileno glicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidona e similares.

[0127] Transportadores sólidos adequados são, por exemplo, talco, dióxido de titânio, argila de pirofilita, sílica, argila de atapulgita, kieselguhr, calcário, carbonato de cálcio, bentonita, montmorilonita de cálcio, cascas de sementes de algodão, farinha de trigo, farinha de soja, pedra-pomes, farinha de madeira, cascas de nozes trituradas, lignina e substâncias similares.

[0128] Um grande número de substâncias de superfície ativa pode ser vantajosamente usado em formulações sólidas e líquidas, especialmente naquelas formulações que podem ser diluídas com um transportador antes do uso. As substâncias de superfície ativa podem ser aniônicas, catiônicas, não iônicas ou poliméricas e podem ser usadas como emulsificantes, agentes umectantes ou agentes de suspensão ou para outros propósitos. Substâncias de superfície ativa típicas incluem, por exemplo, sais de sulfatos de alquila, tais como laurilsulfato de dietanolamônio; sais de alquilarilsulfonatos, tais como dodecilbenzenossulfonato de cálcio; produtos de adição de alquilfenol/óxido de alquileno, tais como etoxilato de nonilfenol; produtos de adição de álcool/óxido de alquileno, tais como etoxilato de tridecilálcool; sabões, tais como estearato de sódio, sais de alquilnaftalenossulfonatos, tais como dibutilnaftalenossulfonato de sódio; ésteres de dialquila de sais de sulfossuccinato, tais como di(2-etilhexil)sulfossuccinato de sódio; ésteres de sorbitol, tais como oleato de sorbitol; aminas quaternárias, tais como

cloreto de lauriltrimetilamônio, ésteres de polietilenoglicol de ácidos graxos, tais como estearato de polietileno glicol, copolímeros em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, e ésteres de sais de mono- e di-alquilfosfato; e também substâncias adicionais descritas, p.ex., em *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey (1981).

[0129] Adjuvantes adicionais que podem ser usados em formulações pesticidas incluem inibidores da cristalização, modificadores da viscosidade, agentes de suspensão, corantes, antioxidantes, agentes de formação de espuma, absorventes de luz, auxiliares de mistura, antiespumantes, agentes de complexação, substâncias neutralizantes ou modificadoras do pH e tampões, inibidores da corrosão, fragrâncias, agentes molhantes, intensificações da adesão, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubrificantes, dispersantes, espessantes, anticongelantes, microbicidas, e fertilizantes líquidos e sólidos.

[0130] As composições de acordo com a invenção podem incluir um aditivo compreendendo um óleo de origem vegetal ou animal, um óleo mineral, ésteres de alquila de tais óleos ou misturas de tais óleos e derivados de óleo. A quantidade de aditivo de óleo na composição de acordo com a invenção é geralmente de 0,01 a 10 %, com base na mistura a ser aplicada. Por exemplo, o aditivo de óleo pode ser adicionado a um tanque de pulverização na concentração desejada após uma mistura de pulverização ter sido preparada. Aditivos de óleo preferenciais compreendem óleos minerais ou um óleo de origem vegetal, por exemplo óleo de colza, óleo de azeite ou óleo

de girassol, óleo vegetal emulsificado, ésteres de alquila de óleos de origem vegetal, por exemplo os derivados de metila, ou um óleo de origem animal, tal como óleo de peixe ou sebo bovino. Aditivos de óleo preferenciais compreendem ésteres de alquila de ácidos graxos C₈-C₂₂, especialmente os derivados de metila de ácidos graxos C₁₂-C₁₈, por exemplo os ésteres de metila de ácido láurico, ácido palmitíco e ácido oleico (laurato de metila, palmitato de metila e oleato de metila, respectivamente). Muitos derivados de óleo são conhecidos do Compendium of Herbicide Adjuvants, 10^a Edição, Southern Illinois University, 2010.

[0131] As composições inventivas compreendem geralmente de 0,1 a 99% em peso, especialmente de 0,1 a 95% em peso, dos compostos da presente invenção e de 1 a 99,9% em peso de um adjuvante de formulação que inclui preferencialmente de 0 a 25% em peso de uma substância tensioativa. Ao passo que os produtos comerciais podem ser preferencialmente formulados como concentrados, o usuário final empregará normalmente formulações diluídas.

[0132] As taxas de aplicação variam dentro de limites amplos e dependem da natureza do solo, do método de aplicação, da planta de cultura, da praga a ser controlada, das condições climáticas prevalecentes, e outros fatores controlados pelo método de aplicação, o momento de aplicação e a cultura alvo. Como uma orientação geral, os compostos podem ser aplicados a uma taxa de 1 a 2000 L/ha, especialmente de 10 a 1000 L/ha.

As formulações preferenciais podem ter as seguintes composições (% em peso):

Concentrados emulsionáveis:

ingrediente ativo: 1 a 95 %, preferencialmente 60 a 90 %

agente tensioativo: 1 a 30 %, preferencialmente 5 a 20 %

transportador líquido: 1 a 80 %, preferencialmente 1 a 35 %

Poeiras:

ingrediente ativo: 0,1 a 10 %, preferencialmente 0,1 a 5 %

transportador sólido: 99,9 a 90 %, preferencialmente 99,9 a 99 %

Concentrados de suspensão:

ingrediente ativo: 5 a 75 %, preferencialmente 10 a 50 %

água: 94 a 24 %, preferencialmente 88 a 30 %

agente tensioativo: 1 a 40 %, preferencialmente 2 a 30 %

Pós molháveis:

ingrediente ativo: 0,5 a 90 %, preferencialmente 1 a 80 %

agente tensioativo: 0,5 a 20 %, preferencialmente 1 a 15 %

transportador sólido: 5 a 95 %, preferencialmente 15 a 90 %

Grânulos:

ingrediente ativo: 0,1 a 30 %, preferencialmente 0,1 a 15 %

transportador sólido: 99,5 a 70 %, preferencialmente 97 a 85 %

[0133] Os Exemplos a seguir ilustram adicionalmente, mas não limitam, a invenção.

<u>Pós molháveis</u>	a)	b)	c)
ingredientes ativos	25 %	50 %	75 %
lignossulfonato de sódio	5 %	5 %	-

lauril sulfato de sódio	3 %	-	5 %
di-isobutilnaftalenossulfonato de sódio	-	6 %	10 %
éter de fenol de polietileno glicol (7-8 mol de óxido de etileno)	-	2 %	-
ácido silícico altamente disperso	5 %	10 %	10 %
Caulim	62 %	27 %	-

[0134] A combinação é completamente misturada com os adjuvantes e a mistura é cuidadosamente moída em um moinho adequado, proporcionando pós molháveis que podem ser diluídos com água para originar suspensões da concentração desejada.

Pós para tratamento de sementes a seco	a)	b)	c)
ingredientes ativos	25 %	50 %	75 %
óleo mineral leve	5 %	5 %	5 %
ácido silícico altamente disperso	5 %	5 %	-
Caulim	65 %	40 %	-
Talco	-		20

[0135] A combinação é completamente misturada com os adjuvantes e a mistura é completamente moída em um moinho adequado, originando pós que podem ser usados diretamente para tratamento de sementes.

Concentrado emulsionável	
ingredientes ativos	10 %
éter de octilfenol de polietileno glicol (4-5 mol de óxido de etileno)	3 %
dodecilbenzenossulfonato de cálcio	3 %

éter poliglicólico do óleo de rícino (35 moles de óxido de etileno)	4 %
Ciclo-hexanona	30 %
mistura de xilenos	50 %

[0136] Emulsões de qualquer diluição requerida, que podem ser usadas na proteção de plantas, podem ser obtidas a partir deste concentrado por diluição com água.

Poeiras	a)	b)	c)
Ingredientes ativos	5 %	6 %	4 %
Talco	95 %	-	-
Caulim	-	94 %	-
carga mineral	-	-	96 %

[0137] Os pós prontos para utilizar são obtidos por mistura da combinação com o veículo e moendo a mistura em um moinho adequado. Tais pós também podem ser usados para revestimentos a seco para sementes.

<u>Grânulos de extrusora</u>	
Ingredientes ativos	15 %
lignossulfonato de sódio	2 %
carboximetilcelulose	1 %
Caulim	82 %

[0138] A combinação é misturada e moída com os adjuvantes, e a mistura é umedecida com água. A mistura é extrudada e depois seca em uma corrente de ar.

<u>Grânulos revestidos</u>	
Ingredientes ativos	8 %

polietilenoglicol (p. mol. 200)	3 %
Caulim	89 %

[0139] A combinação finamente moída é uniformemente aplicada, em um misturador, ao caulim umedecido com polietileno glicol. Deste modo são obtidos grânulos revestidos não empoeirados.

Suspensão concentrada

ingredientes ativos	40 %
propileno glicol	10 %
éter nonilfenol polietilenoglicólico (15 mol de óxido de etileno)	6 %
Lignossulfonato de sódio	10 %
carboximetilcelulose	1 %
óleo de silicone (na forma de uma emulsão a 75% em água)	1 %
Água	32 %

[0140] A combinação finamente moída é intimamente misturada com os adjuvantes, dando uma suspensão concentrada a partir da qual suspensões de qualquer diluição desejada podem ser obtidas por diluição com água. Utilizando essas diluições, as plantas vivas bem como o material de propagação de plantas podem ser tratados e protegidos contra infestação por microrganismos, por pulverização, derramamento ou imersão.

Concentrado apto a fluir para o tratamento de sementes

ingredientes ativos	40 %
propileno glicol	5 %
copolímero butanol PO/EO	2 %

Triestirenofenol com 10-20 moles de EO	2 %
1,2-benzisotiazolin-3-ona (na forma de uma solução a 20% em água)	0,5 %
sal de cálcio de pigmento monoazo	5 %
Óleo de silicone (na forma de uma emulsão a 75% em água)	0,2 %
Água	45,3 %

[0141] A combinação finamente moída é intimamente misturada com os adjuvantes, dando uma suspensão concentrada a partir da qual suspensões de qualquer diluição desejada podem ser obtidas por diluição com água. Utilizando essas diluições, as plantas vivas bem como o material de propagação de plantas podem ser tratados e protegidos contra infestação por microrganismos, por pulverização, derramamento ou imersão.

Suspensão de Cápsulas de Liberação Lenta

[0142] 28 partes de uma combinação são misturadas com 2 partes de um solvente aromático e 7 partes da mistura de diisocianato/polimetileno-polifenilisocianato de tolueno (8:1). Esta mistura é emulsificada em uma mistura de 1,2 partes de álcool polivinílico, 0,05 partes de um antiespumante e 51,6 partes de água até ser alcançado o tamanho de partículas desejado. A esta emulsão é adicionada uma mistura de 2,8 partes de 1,6-diamino-hexano em 5,3 partes de água. A mistura é agitada até a reação de polimerização estar completa. A suspensão de cápsulas obtida é estabilizada por adição de 0,25 partes de um espessante e 3 partes de um agente dispersante. A formulação de suspensão para cápsulas contém 28% dos ingredientes ativos. O diâmetro médio das

cápsulas é de 8 a 15 microns. A formulação resultante é aplicada às sementes como uma suspensão aquosa em um aparelho adequado para aquele propósito.

[0143] Os tipos de formulação incluem um concentrado em emulsão (EC), um concentrado em suspensão (SC), uma suspoemulsão (SE), uma suspensão de cápsulas (CS), um grânulo dispersível em água (WG), um grânulo emulsificável (EG), uma emulsão, água em óleo (EO), uma emulsão, óleo em água (EW), uma microemulsão (ME), uma dispersão em óleo (OD), um fluido miscível em óleo (OF), um líquido miscível em óleo (OL), um concentrado solúvel (SL), uma suspensão de volume ultrabaixo (SU), um líquido de volume ultrabaixo (UL), um concentrado técnico (TK), um concentrado dispersível (DC), um pó molhável (WP), um grânulo solúvel (SG) ou qualquer formulação tecnicamente possível em combinação com adjuvantes agricolamente aceitáveis.

Exemplos preparatórios:

[0144] "Pf" significa ponto de fusão em °C. Os radicais livres representam grupos metila. As medições por RMN de ¹ H foram registradas em um espetrômetro Brucker 400MHz, os desvios químicos são fornecidos em ppm em relação a um padrão de TMS. Os espectros foram medidos nos solventes deuterados indicados. Qualquer um dos métodos de LCMS abaixo foi usado para caracterizar os compostos. Os valores característicos de LCMS obtidos para cada composto foram o tempo de retenção ("R_t", registrado em minutos) e o íon molecular medido (M+H)⁺ ou (M-H)⁻.

Métodos de LCMS:

Método 1:

[0145] Os espectros foram registrados em um espectrômetro de massa da Waters (espectrômetro de massa de quadrupolo simples ZQ) equipado com uma fonte de eletropulverização (Polaridade: íons positivos ou negativos, Capilar: 3,00 kV, Gama do cone: 30-60 V, Extrator: 2,00 V, Temperatura da Fonte: 150 °C, Temperatura de Dessolvatação: 350 °C, Fluxo de Gás no Cone: 0 L/Hora, Fluxo de Gás de Dessolvatação: 650 L/Hora, Gama de massas: 100 até 900 Da) e um UPLC Acquity da Waters: Bomba binária, compartimento da coluna aquecido e detector de arranjo de diódos. Desgaseificador de solvente, bomba binária, compartimento da coluna aquecido e detector de arranjo de diódos. Coluna: UPLC HSS T3 da Waters, 1,8 µm, 30 x 2,1 mm, Temp: 60 °C; Gama de comprimentos de onda do DAD (nm): 210 a 500, Gradiente de Solventes: A = água + MeOH 5 % + HCOOH 0,05 %, B= Acetonitrila + HCOOH 0,05 %: gradiente: 0 minutos B 0 %, A 100 %; 1,2-1,5 minutos B 100 %; Fluxo (mL/minuto) 0,85.

Método 2:

[0146] Os espectros foram registrados em um Espectrômetro de Massa ACQUITY SQD da Waters (Espectrômetro de massa com quadrupolo único), Método de Ionização: Eletropulverização; Polaridade: íons positivos; capilar (kV) 3,00, Cone (V) 20,00, Extrator (V) 3,00, Temperatura da Fonte (°C) 150, Temperatura de Dessolvatação (°C) 400, Fluxo de Gás no Cone (L/Hora) 60, Fluxo de Gás de Dessolvatação (L/Hora) 700; Gama de massas: 100 a 800 Da, Gama de comprimentos de onda do DAD (nm): 210 a 400. Método UPLC ACQUITY da Waters com as seguintes condições de gradiente de HPLC (Solvente A:

Água/Metanol 9:1, ácido fórmico a 0,1% e Solvente B:
 Acetonitrila, ácido fórmico a 0,1%)

	Tempo (minutos)	A (%)	B (%)	Taxa de fluxo (mL/min)
	0	100	0	0,75
	2,5	0	100	0,75
	2,8	0	100	0,75
	3,0	100	0	0,75

[0147] Tipo de coluna: UPLC ACQUITY HSS T3 da Waters;
 Comprimento da coluna: 30 mm; Diâmetro interno da coluna:
 2,1 mm; Tamanho das Partículas: 1,8 microns; Temperatura: 60
 °C.

Método 3:

Especrômetro de Massa ACQUITY SQD da Waters (Especrômetro
 de massa de quadrupolo simples)

Método de ionização: Eletropulverização

Polaridade: íons positivos

[0148] Capilar (kV) 3,00, Cone (V) 15,00, Extrator (V)
 3,00, Temperatura da Fonte (°C) 150, Temperatura de
 Dessolvatação (°C) 400, Fluxo de Gás no Cone (L/Hora) 60,
 Fluxo do Gás de Dessolvatação (L/Hora) 700

Gama de massas: 100 a 800 Da

Gama de Comprimentos de onda do DAD (nm): 210 a 400

Método UPLC ACQUITY da Waters com as seguintes condições de
 gradiente de HPLC

(Solvente A: Água/Metanol 9:1, ácido fórmico a 0,1% e
 Solvente B: Acetonitrila, ácido fórmico a 0,1%)

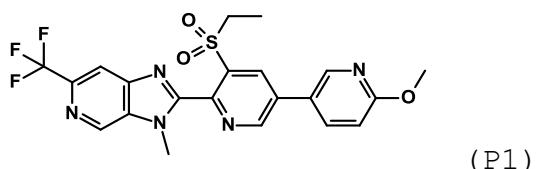
	Tempo (minutos)	A (%)	B (%)	Taxa de fluxo (mL/min)
	0	100	0	0,75
	2,5	0	100	0,75
	2,8	0	100	0,75
	3,0	100	0	0,75

[0149] Tipo de coluna: UPLC ACQUITY HSS T3 da Waters; Comprimento da coluna: 30 mm; Diâmetro interno da coluna: 2,1 mm; Tamanho das Partículas: 1,8 microns; Temperatura: 60 °C.

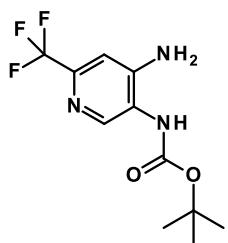
Método 4:

[0150] Os espectros foram registrados em um Espectrômetro de Massa da Waters (Espectrômetro de massa de quadrupolo simples SQD, SQDII) equipado com uma fonte de eletropulverização (Polaridade: ions positivos e negativos), Capilar: 3,00 kV, Gama do cone: 30 V, Extrator: 2,00 V, Temperatura da Fonte: 150 °C, Temperatura de Dessolvatação: 350 °C, Fluxo de Gás no Cone: 50 L/h, Fluxo de Gás de Dessolvatação: 650 L/h, Gama de massas: 100 a 900 Da) e UPLC IClass Acquity da Waters: Bomba binária, compartimento da coluna aquecido, detector de arranjo de diódos e detector ELSD. Coluna: UPLC HSS T3 da Waters, 1,8 µm, 30 x 2,1 mm, Temp: 60 °C; Gama de comprimentos de onda do DAD (nm): 210 a 500, Gradiente de Solventes: A = água + MeOH a 5% + HCOOH a 0,05%, B= Acetonitrila + HCOOH a 0,05%; gradiente: 10 a 100% de B em 1,2 min; Fluxo (ml/min) 0,85.

EXEMPLO P1: Preparação de 2-[3-etilsulfonil-5-(6-metóxi-3-piridil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P1):



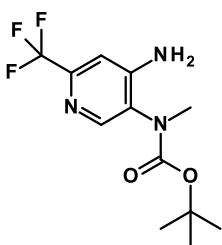
Passo A-1: Preparação de N-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]carbamato de tert-butila



[0151] A uma solução de 6-(trifluorometil)piridina-3,4-diamina (3,140 g, 17,73 mmol) (comercialmente disponível) em tetraidrofurano (50 mL), foi adicionado carbonato de tert-butoxicarbonila e tert-butila (4,643 g, 1,2 equiv.). A mistura reacional foi agitada a 50 °C durante 20 horas, após o que mais carbonato de tert-butoxicarbonila e tert-butila (1,1 g, 0,3 equiv.) foi adicionado. Após 20 horas mais de agitação, a mistura reacional foi evaporada sob pressão reduzida para deixar um resíduo sólido que foi adsorvido em diclorometano, resfriado até 0 °C e a suspensão resultante filtrada. O resíduo cristalino foi N-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]carbamato de tert-butila. LCMS (método 1): 278 (M+H)⁺; tempo de retenção: 0,79 min.

¹H RMN (400 MHz, CD₃CN) δ ppm: 8,28 (s, 1 H); 7,09 (s, 1 H); 6,94 (s 1, 1 H); 5,24 (s 1, 2 H); 1,50 (s, 9H).

Passo A-2: Preparação de N-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]-N-metil-carbamato de tert-butila



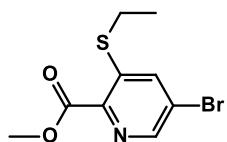
[0152] Uma solução de N-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]carbamato de *tert*-butila (síntese descrita aqui acima) (3,920 g, 14,14 mmol) em N,N-dimetilformamida (20 mL) foi adicionada a uma suspensão agitada de hidreto de sódio (0,648 g, 1,05 equiv.) em N,N-dimetilformamida (30 mL) ao longo de 20 minutos a 20-25 °C. Quinze minutos após a evolução de gás ter cessado, iodometano (2,21 g, 1,1 equiv.) foi adicionado. A temperatura aumentou até 30 °C e foi mantida a este nível durante 30 minutos. A mistura reacional foi depois vertida cuidadosamente em água (200 mL) e o produto foi extraído duas vezes com acetato de etila. A fase orgânica foi lavada com salmoura, seca sobre sulfato de sódio e evaporada sob pressão reduzida. O sólido marrom-pálido obtido foi purificado por cromatografia em coluna sobre sílica gel, eluindo com uma mistura de acetato de etila e heptanos. Após recristalização a partir de acetato de etila-heptanos, o N-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]-N-metil-carbamato de *tert*-butila foi isolado como cristais incolores. LCMS (método 1): 292 ($\text{M}+\text{H})^+$; tempo de retenção: 0,85 min. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,21 (s, 1 H); 7,00 (s, 1 H); 5,58 (s 1, 2 H); 3,18 (s, 3H); 1,43 (s, 9H).

Passo A-3: Preparação de N3-metil-6-(trifluorometil)piridino-3,4-diamina



[0153] Uma solução de N-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]-N-metil-carbamato de tert-butila (3,530 g, 12,12 mmol) (preparação descrita aqui acima) em 1,4-dioxano (50 mL) foi tratada com solução aquosa de HCl a 2 N (18,18 mL, 3 equiv.) e a mistura resultante foi aquecida. A evolução de gás começou em torno de 70 °C até a mistura reacional ter fervido durante 20 minutos. A maioria do dioxano foi depois removida sob pressão reduzida e a solução residual foi tratada com bicarbonato de sódio (3,1 g, 36,9 mmol) após resfriamento até 20 °C. Existiu formação de uma pasta espessa que foi extraída com acetato de etila. A fase orgânica foi lavada com salmoura, seca sobre sulfato de sódio e concentrada sob pressão reduzida. O composto do título foi obtido como cristais incolores. LCMS (método 1): 192 (M+H)⁺; tempo de retenção: 0,25 min. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7,90 (s, 1 H); 6,93 (s, 1 H); 4,09 (s 1, 2 H); 3,40 (s 1, 1H); 2,95 (s, 3 H).

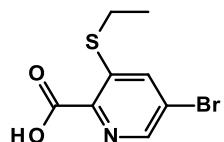
Passo B-1: Preparação de 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carboxilato de metila



[0154] A uma solução de 5-bromo-3-cloro-piridina-2-carboxilato de metila (0,100 g, 0,399 mmol) (produto comercial) em tetraidrofurano, agitada a 0 °C, foi adicionado etilsulfanilsódio (0,034 g, 1 equiv.). Após 1 hora a essa temperatura, o banho de gelo foi removido e a agitação foi

continuada durante 20 horas. A mistura reacional foi depois vertida em água (15 mL) e extraída duas vezes com acetato de etila. As fases orgânicas foram secas sobre sulfato de sódio e o solvente foi removido. O resíduo foi submetido a cromatografia flash sobre sílica gel e as frações selecionadas evaporadas para originar 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carboxilato de metila como um sólido incolor. LCMS (método 1): 276, 278 ($M+H$)⁺; tempo de retenção: 0,92 min. 1H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,46 (s, 1 H); 7,79 (s, 1 H); 4,00 (s, 3 H); 2,94 (q, J = 7,4 Hz, 2H); 1,42 (t, J = 7,4 Hz, 3H).

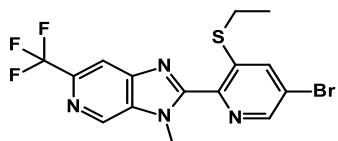
Passo B-2: Preparação de ácido 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carboxílico



[0155] Uma solução de 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carboxilato de metila (3,900 g, 14,12 mmol) (preparação descrita aqui acima) em uma mistura de álcool de metila (75 mL) e água (20 mL) agitada a 20 °C foi tratada com solução aquosa de hidróxido de sódio a 2 N (7,04 mL, 1,05 equiv.). A mistura foi agitada durante duas horas, depois a maioria do álcool foi eliminada sob pressão reduzida. O resíduo foi depois tratado com solução aquosa de HCl a 2 N e o precipitado resultante foi separado por filtração, lavado com água e seco sob vácuo. O composto do título foi obtido como um sólido incolor. LCMS (método 1): 260, 262 ($M-H$)⁻; tempo de retenção: 0,77 min. 1H RMN (400 MHz, d6-DMSO) δ ppm: 13,4 (s

1, 1 H); 8,50 (s, 1 H); 8,07 (s, 1 H); 3,04 (q, $J=7,53$ Hz, 2 H); 1,27 (t, $J=7,53$ Hz, 3 H).

Passo C-1: Preparação de 2-(5-bromo-3-etilsulfanil-2-piridil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina



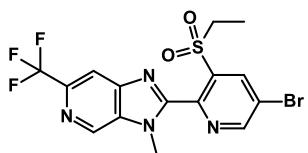
[0156] A uma suspensão de ácido 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carboxílico (2,800 g, 10,68 mmol) em diclorometano (10 mL) foi adicionada uma gota de N,N-dimetilformamida, seguida por cloreto de oxalila (2,034 g, 1,400 mL, 1,5 equiv.). Após o final da evolução de gás, a mistura reacional foi uma solução vermelha-pálida. Esta última foi evaporada sob pressão reduzida a uma temperatura do banho de 60 °C. O resíduo formou cristais vermelho-escuros de cloreto de 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carbonila.

[0157] A uma solução límpida de N3-metil-6-(trifluorometil)piridina-3,4-diamina (2,042 g, 10,68 mmol) em tetraidrofurano (30 mL) foi adicionada uma solução do cloreto de 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carbonila (descrito aqui acima) dissolvida em tetraidrofurano (20 mL). A mistura resultante foi aquecida até à temperatura de refluxo. Se formou um precipitado branco volumoso. Após resfriamento até à 20 °C, a mistura foi filtrada e o filtrado evaporado sob pressão reduzida. O resíduo e o bolo de filtração foram combinados e dissolvidos em água. A solução foi neutralizada por adição de uma solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio e o produto foi extraído duas vezes com acetato de etila. A solução orgânica foi seca sobre

sulfato de sódio e evaporada sob pressão reduzida para originar o produto em bruto como goma marrom-escura. Esta goma foi adsorvida em *meta*-xileno (10 mL), ácido *para*-toluenossulfônico (monoidratado) (2,032 g, 1 equiv.) foi adicionado e a mistura foi aquecida até 150 °C durante 8 horas. A mistura reacional foi depois vertida em água (300 mL) e extraída duas vezes com acetato de etila. O produto marrom-escurinho em bruto, após evaporação do solvente sob pressão reduzida, foi purificado por cromatografia em coluna sobre sílica gel, eluindo com acetato de etila e heptanos. As frações selecionadas foram evaporadas para originar o composto do título como um sólido incolor. LCMS (método 1): 417, 419 ($M+H$)⁺; tempo de retenção: 1,04 min. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,96 (s, 1 H); 8,56 (s, 1 H); 8,20 (s, 1 H); 7,88 (s, 1 H); 4,07 (s, 3 H); 2,98 (q, J= 7,44 Hz, 2 H); 1,38 (t, J= 7,44 Hz, 3H).

[0158] Similarmente, 2-(4-bromo-2-etilsulfanil-fenil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (sólido, mp 113-114 °C) pode ser obtida a partir de ácido 4-bromo-2-etilsulfanil-benzoico e N3-metil-6-(trifluorometil)piridina-3,4-diamina. LCMS (método 1): 416/418 ($M+H$)⁺; tempo de retenção: 1,07 min. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1,26 (t, 3H), 2,89 (q, 2H), 3,80 (s, 3H), 7,31 (d, 1H), 7,50 (dd, 1H), 7,61 (d, 1H), 8,13 (d, 1H), 8,93 (s, 1H).

Passo C-2: Preparação de 2-(5-bromo-3-etilsulfonil-2-piridil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina

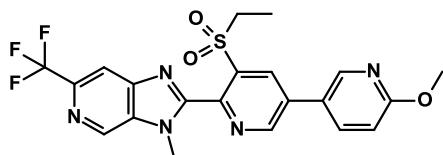


[0159] Uma solução de 2-(5-bromo-3-ethylsulfanil-2-piridil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (2,000 g, 4,79 mmol) em diclorometano (50 mL) foi agitada em um banho de gelo e ácido *meta*-cloroperbenzoico (2,54 g, 70% de pureza, 2,5 equiv.) foi adicionado em porções, de um tal modo que a temperatura da mistura reacional foi mantida abaixo de 10 °C. O banho foi depois removido e a mistura foi agitada 4 horas adicionais a 20 °C. Após completação da reação, a mistura foi agitada com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio. As fases foram separadas e a fase aquosa foi extraída com diclorometano. As camadas orgânicas foram combinadas, secas sobre sulfato de sódio e evaporadas. O resíduo foi sujeito a cromatografia em coluna sobre sílica gel, eluindo com acetato de etila em heptanos. As frações selecionadas foram evaporadas e o resíduo foi triturado com heptanos para originar o composto do título como sólido incolor. LCMS (método 1): 449, 451 ($M+H$)⁺; tempo de retenção: 0,95 min. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 9,06 (s, 1 H); 9,00 (s, 1 H); 8,68 (s, 1 H); 8,11 (s, 1 H); 3,90 (s, 3 H); 3,82 (q, 2 H); 1,38 (t, 3H).

[0160] Similarmente, 2-(4-bromo-2-ethylsulfonil-fenil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (sólido, mp 180-181 °C) pode ser obtida a partir de 2-(4-bromo-2-ethylsulfanil-fenil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina. LCMS (método 1): 448/450 ($M+H$)⁺; tempo de retenção: 0,95 min. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1,27 (t,

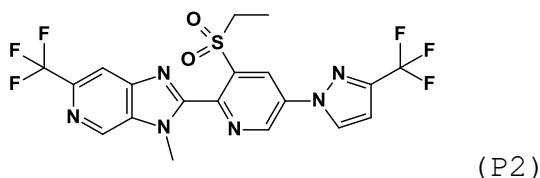
3H), 3,38 (q, 2H), 3,74 (s, 3H), 7,43 (d, 1H), 7,98 (dd, 1H), 8,09 (d, 1H), 8,37 (d, 1H), 8,95 (s, 1H).

Passo C-3: Preparação de 2-[3-etilsulfonil-5-(6-metóxi-3-piridil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P1)



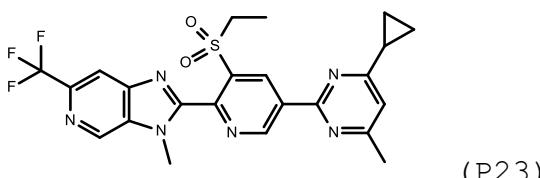
[0161] Uma solução de 2-(5-bromo-3-etilsulfonil-2-piridil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (preparação descrita acima) (0,015 g, 0,035 mmol), carbonato de potássio (2,0 equiv.) e pré-catalisador de cloreto de aminobifenilpaládio X-Phos (0,1 eq) em tetraidrofuran (0,7 mL) e água (0,3 mL) foi purgada com argônio antes de ser adicionada a ácido (6-metóxi-3-piridil)borônico (2,0 equiv.) em um frasco sob atmosfera de argônio. A mistura reacional foi depois aquecida em um forno de micro-ondas a 120 °C durante 15 minutos. A extensão da reação foi medida por UPLC-MS (método 2). Após remoção do solvente, água (2 mL) foi adicionada e a mistura foi extraída três vezes com acetato de etila (2 mL). As fases orgânicas combinadas foram concentradas e o resíduo foi dissolvido em N,N-dimetil-formamida e submetido a cromatografia HPLC acoplada com MS, sendo o fracionamento desencadeado pela ionização, para originar o composto do título P1. LCMS (método 2): 478 (M+H)⁺; tempo de retenção: 1,52 min.

EXEMPLO P2: Preparação de 2-[3-etilsulfonil-5-(3-(trifluorometil)pirazol-1-il)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P2)

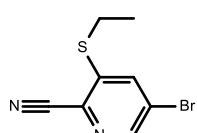


[0162] Uma solução de 2-[3-ethylsulfônio-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (preparação descrita doravante, composto I1) (0,050 g, 0,101 mmol) em piridina (1,0 mL) foram adicionados 3-trifluorometil-1H-pirazol (0,018 g, 1,3 equiv.) e acetato de cobre (II) (0,009 g, 0,5 equiv.). A mistura reacional foi agitada sob uma atmosfera de oxigênio (balão) durante 60 horas, depois foi diluída com água e a mistura foi extraída duas vezes com acetato de etila. O extrato orgânico combinado foi seco sobre sulfato de sódio e evaporado. O resíduo foi submetido a cromatografia flash sobre sílica gel eluindo com misturas de acetato de etila-heptanos. A evaporação das frações selecionadas originou o composto do título P2. LCMS (método 1): 505 ($M+H$)⁺; tempo de retenção: 1,04 min.

EXEMPLO P3: Preparação de 2-[5-(4-ciclopropil-6-metilpirimidin-2-il)-3-ethylsulfônio-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P23)

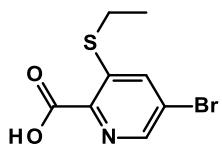


Etapa 1: Preparação de 5-bromo-3-ethylsulfanil-piridina-2-carbonitrila



[0163] A uma solução de 5-bromo-2-ciano-3-nitropiridina (58,0 g, 242 mmol, 1,0 eq.) em 1000 mL de N,N-dimetil-formamida sob argon, etanotiolato de sódio (23,7 g, 254 mmol, 1,05 eq.) foi lentamente adicionado à temperatura entre -40 e -50 °C. Se permitiu que a mistura escura agitasse à rt durante a noite. Após diluição com água, a camada orgânica foi lavada com água e salmoura, seca sobre sulfato de sódio, filtrada e evaporada. O óleo marrom em bruto foi purificado por cromatografia em coluna, eluindo com acetato de etila/ciclohexano para dar um sólido laranja claro. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,50 (s, 1 H); 7,81 (s, 1 H); 3,06 (q, 2 H); 1,40 (t, 3H).

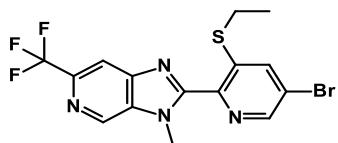
Etapa 2: Preparação de ácido 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carboxílico



[0164] Uma solução de 5-bromo-3-etilsulfanil-piridina-2-carbonitrila (43 g, 170 mmol, 1,0 eq.) em 800 mL de cloreto de hidrogênio HCl aquoso a 32% foi aquecida até 60 °C durante a noite. Dioxano (100 mL) foi adicionado e a mistura foi adicionalmente agitada a 60 °C durante 48 h. A mistura reacional foi resfriada até 0-5 °C, tratados com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH a 30%) até pH 11 e lavada com 2 x 200 mL de *tert*-butilmetyléter. A fase de água foi acidificada com HCl a 10% de volta ao pH 4, o sólido resultante foi filtrado, lavado com água e seco in vacuo. LCMS (método 1): 262, 264 ($\text{M}+\text{H})^+$; tempo de retenção: 0,77

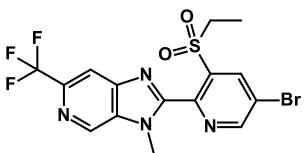
min. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,50 (s, 1 H); 8,06 (s, 1 H); 3,03 (q, 2 H); 1,24 (t, 3H).

Etapa 3: Preparação de 2-(5-bromo-3-etilsulfanil-2-piridil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina



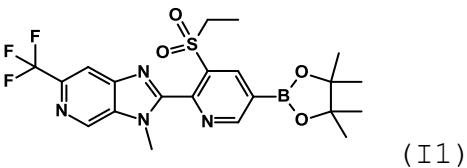
Preparação de acordo com o EXEMPLO P1, passo C-1 acima.

Etapa 4: Preparação de 2-(5-bromo-3-etilsulfonil-2-piridil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina



Preparação de acordo com o EXEMPLO P1, passo C-2 acima.

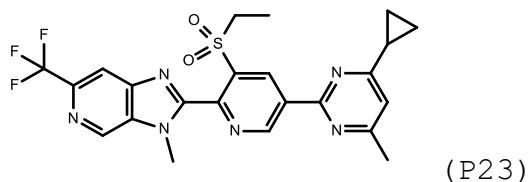
Etapa 5: Preparação de 2-[3-etilsulfonil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto I1)



[0165] Uma mistura de 2-(5-bromo-3-etilsulfonil-2-piridil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (preparação descrita acima) (0,050 g, 0,111 mmol), acetato de potássio (0,027 g, 2,5 equiv.) e 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (0,042 g, 1,5 equiv.) em 1,2-dimetoxietano (3 mL) foi gentilmente purgada com árgon, depois complexo de 1,1'-bis(difenilfosfino)-ferroceno dicloropaládio-diclorometano (1:1) (0,005 g, 0,05 equiv.) foi adicionado e a mistura amarelo-pálida foi agitada sob atmosfera inerte,

enquanto aquecia até 90 °C. Após consumo do brometo de partida, a mistura reacional escura foi diluída com água (20 mL) e extraída duas vezes com acetato de etila. As fases orgânicas combinadas foram secas sobre sulfato de sódio e concentradas sob pressão reduzida. A goma marrom-escura foi adsorvida em éter de dietila e filtrada através de uma almofada de celite®. O filtrado foi extraído com uma mistura de água (5 mL) e hidróxido de sódio aquoso a 1 N (0,2 mL), e depois a fase aquosa foi tratada com ácido clorídrico aquoso a 1 N (0,3 mL). O sólido precipitado foi extraído duas vezes com éter de dietila. A fase orgânica foi lavada com salmoura, seca sobre sulfato de sódio e evaporada sob pressão reduzida para originar o composto do título como um sólido incolor. LCMS (método 1): 413 ($M-H^-$); 827 ($2M-H^-$); 415 ($M+H^+$) para o correspondente ácido borônico; tempo de retenção: 0,77 min (em este caso, M corresponde ao correspondente ácido borônico e não o éster de pinacol, mas a RMN mostra a parte de pinacol). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 9,28 (s, 1 H); 8,99 (s, 1 H); 8,87 (s, 1 H); 8,11 (s, 1 H); 3,88 (s, 3 H); 3,76 (q, $J = 7,4$ Hz, 2 H); 1,41 (s, 12 H); 1,38 (t, $J = 7,4$ Hz, 3 H).

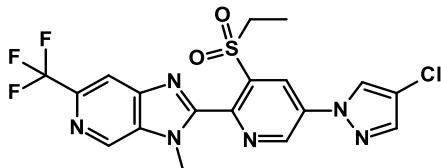
Etapa 6: Preparação de 2-[5-(4-ciclopropil-6-metil-pirimidin-2-il)-3-etilsulfonil-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P23)



[0166] 2-[3-Etilsulfonil-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2-piridil]-3-metil-

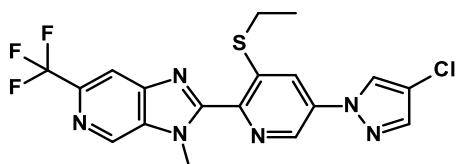
(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (300 mg, 0,544 mmol, 1,0 eq.) foi dissolvida em 4 mL de dioxano em um frasco de micro-ondas seguida por 2-cloro-4-ciclopropil-6-metil-pirimidina (127 mg, 0,725 mmol, 2,0 eq.) e carbonato de sódio (0,54 mL, 1,09 mmol, 3,0 eq.). A mistura foi purgada com árgon durante 10 min. e tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 21 mg, 0,0181 mmol, 5% por mol) foi adicionado. A solução turva, laranja marrom foi irradiada no micro-ondas a 110 °C durante 15 minutos. A mistura foi extinta com 10 mL de água, extraída com 3 x 10 mL de acetato de etila, a fase orgânica foi lavada com salmoura, seca sobre sulfato de sódio, filtrada e evaporada. A resina marrom em bruto foi purificada por cromatografia em coluna sobre sílica gel, eluindo com acetato de etila/ciclohexano. LCMS (método 1): 503 ($\text{M}+\text{H})^+$; tempo de retenção: 1,12 min. Mp: 224-226°C. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,94 (s, 1 H); 9,43 (s, 1 H); 9,00 (s, 1 H); 8,12 (s, 1 H); 7,08 (s, 1 H); 3,91 (s, 3 H), 3,81 (q, 2 H); 2,59 (s, 3 H); 2,06 (m, 1 H); 1,41 (s, 3 H); 1,28 (m, 2 H); 1,14 (m, 2 H).

EXEMPLO P4: Preparação de 2-[5-(4-cloropirazol-1-il)-3-etilsulfanil-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P16)



(P16)

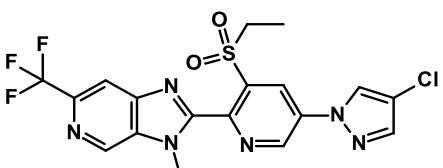
Etapa 1: Preparação de 2-[5-(4-cloropirazol-1-il)-3-etilsulfanil-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P14)



(P14)

[0167] A uma solução de 2-(5-bromo-3-ethylsulfanil-2-piridil)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (300 mg, 0,690 mmol) e 4-cloro-1H-pirazol (84 mg, 0,794 mmol) em N,N-dimetilformamida (2 mL) sob argônio foram adicionados iodeto de cobre (I) (13,2 mg, 0,069 mmol), N,N'-dimetiletilenodiamina (12,3 mg, 14,8 µL, 0,138 mmol) e carbonato de potássio (38,5 mg, 0,276 mmol). A mistura foi aquecida a 125 °C durante a noite. Após resfriamento, a mistura reacional foi diluída com éter de tert-butila e metila e água, as camadas separadas, a fase aquosa extraída duas vezes com éter de tert-butila e metila, as camadas orgânicas combinadas lavadas com água e salmoura, secas sobre sulfato de sódio e evaporadas até à secura. O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de fase reversa C18 (gradiente de acetonitrila em água) para originar 2-[5-(4-cloropirazol-1-il)-3-ethylsulfanil-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P14) como um sólido (160 mg), mp 200-202 °C. LCMS (método 1): 439/441 (M+H)⁺, tempo de retenção 1,07 min.

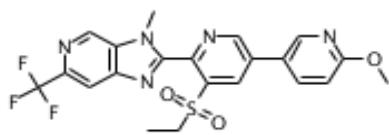
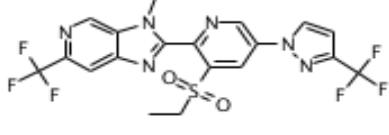
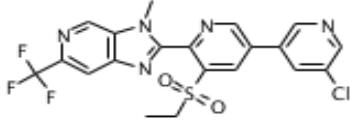
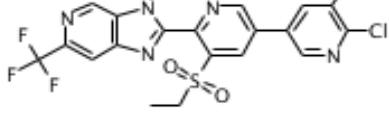
Etapa 2: Preparação de 2-[5-(4-cloropirazol-1-il)-3-ethylsulfonil-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P16)

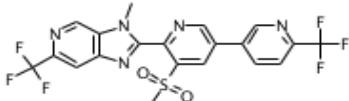
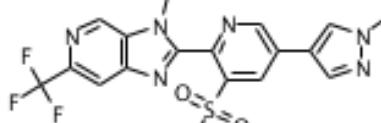
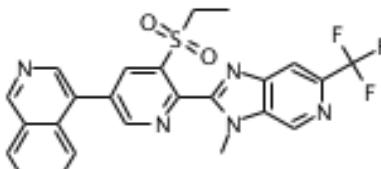
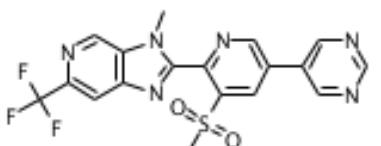
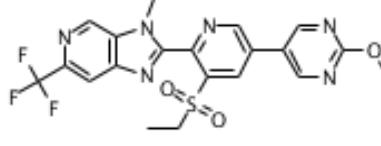
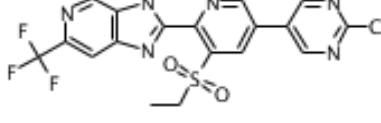
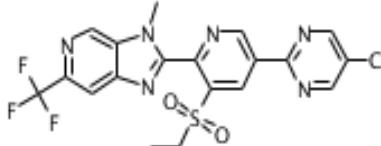
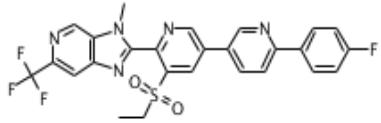
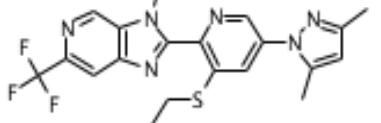


(P16)

[0168] Obtida a partir de 2-[5-(4-cloropirazol-1-il)-3-etilsulfanil-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (146 mg, 0,323 mmol) e ácido *meta*-cloroperbenzoico (199 mg, 0,807 mmol, 70%) em diclorometano (6 mL) de acordo com o procedimento EXEMPLO P1, passo C-2. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 3 horas. A purificação por cromatografia flash (ciclohexano/acetato de etila 3:1) originou 2-[5-(4-cloropirazol-1-il)-3-etilsulfonil-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridina (composto P16) como um sólido (142 mg), mp 207-210 °C. LCMS (método 1): 471/473 ($M+H$)⁺, tempo de retenção 1,01 min. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1,41 (t, 3H), 3,88 (q, 2H), 3,93 (s, 3H), 7,82 (s, 1H), 8,12 (s, 1H), 8,16 (s, 1H), 8,73 (d, 1H), 9,00 (s, 1H), 9,39 (d, 1H).

Tabela P1: Exemplos de compostos da fórmula (I)

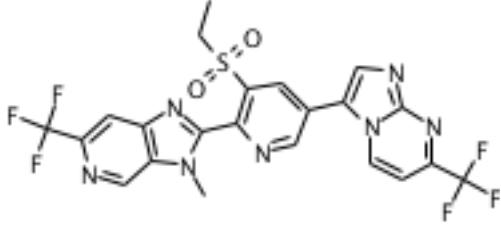
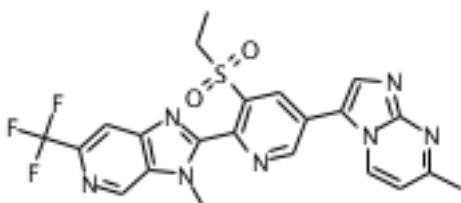
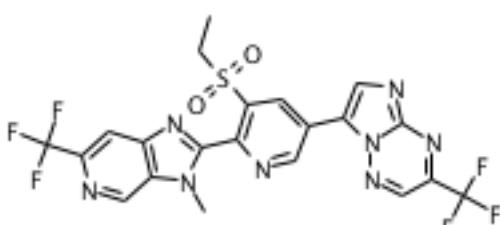
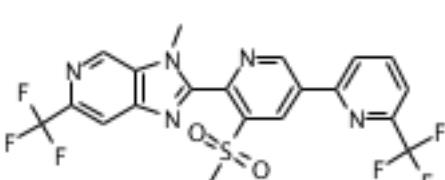
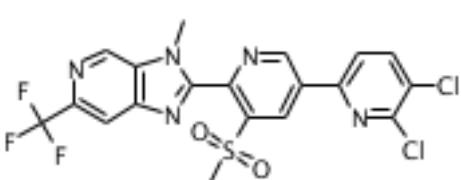
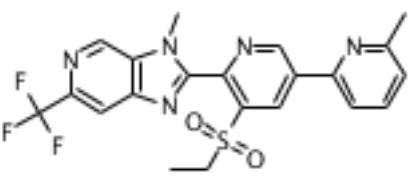
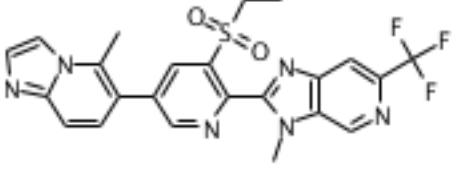
Número do composto	ESTRUTURA	LCMS	LCMS	Método	Mp °C
		Rt	[M+H] ⁺ (min)		
P1		1,52	478	2	
P2		1,04	505	1	118
					122
P3		1,49	482/4	2	
P4		1,61	496/8	2	

Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P5		1,61	516	2	
P6		1,26	451	2	
P7		1,43	498	2	
P8		1,18	449	2	
P9		1,32	479	2	
P10		0,92	483/5	1	202
P11		1,02	483/5	2	204
P12		1,78	542	2	243
P13		1,01	433	1	244
					139
					141

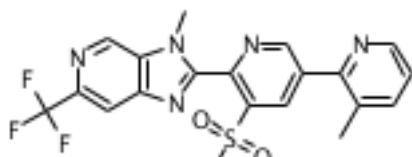
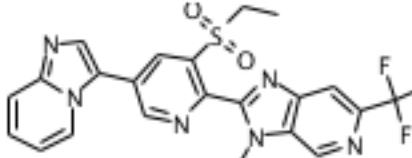
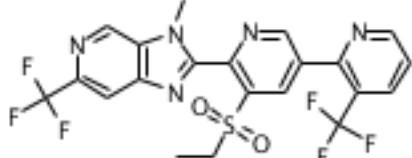
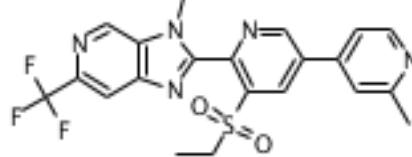
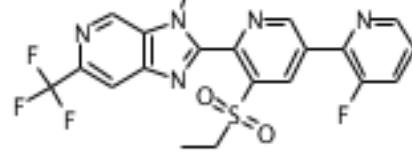
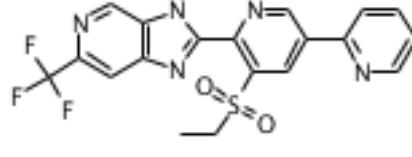
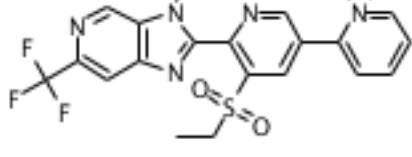
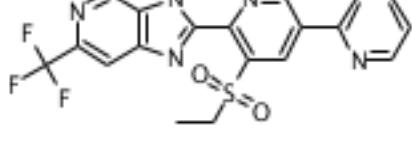
Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P14		1,07	439/441	1	200 -
P15		0,97	465	1	179 182
P16		1,01	471/473	1	207 -
P17		1,02	515/517	1	231 -
P18		0,93	448	1	207 209
P19		1,07	516	1	213 -
P20		1,03	482/4	1	239 242
P21		1,05	516	1	210 211

Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P22		0,98	463	1	217 -
P23		1,12	503	1	221 224 -
P24		1,05	487	1	226 262 -
P25		1,06	517	1	208 209 -
P26		0,79	464	1	259 260 -
P27		0,92	449	1	267 269 -
P28		1,16	599	1	

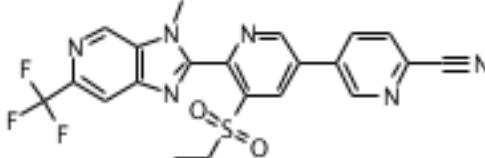
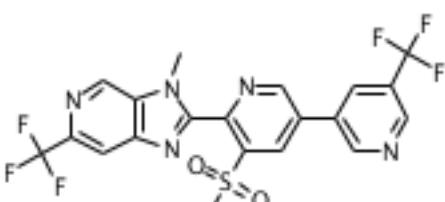
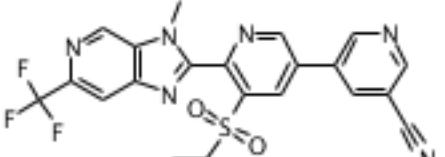
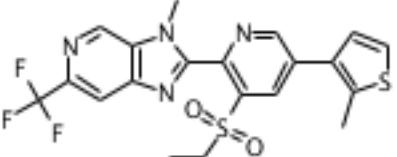
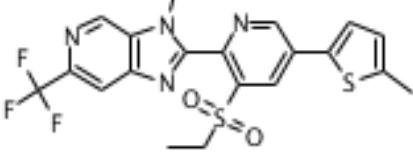
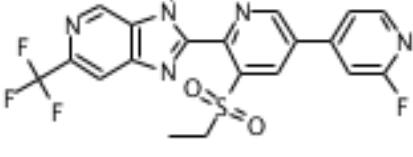
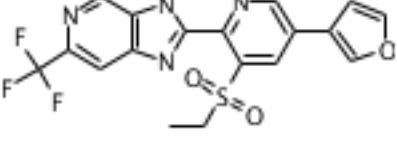
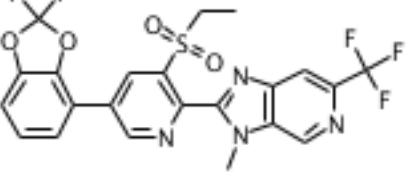
Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P29		1,02	556	1	
P30		1,48	519	3	
P31		1,11	465	3	
P32		1,53	482/4	3	
P33		1,12	449	3	
P34		1,32	488	3	
P35		1,58	484	3	226 228

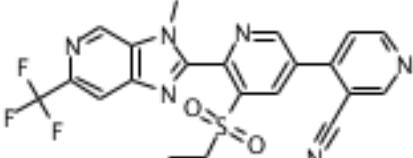
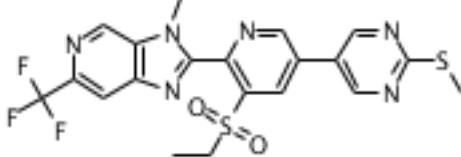
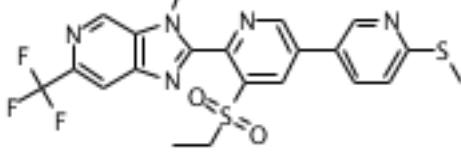
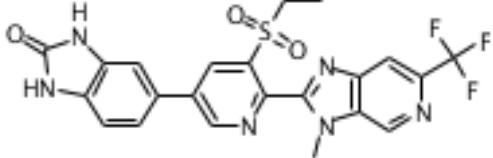
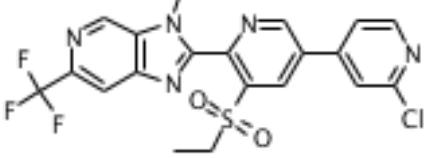
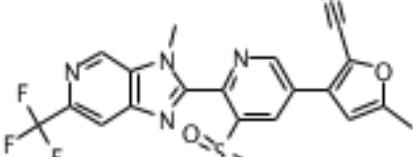
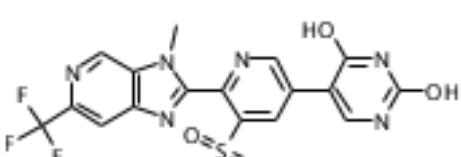
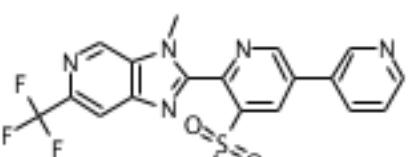
Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P36		1, 5	556	3	
P37		1, 22	502	3	
P38		1, 52	557	3	
P39		1, 71	517	3	
P40		1, 79	516	3	229 231
P41		1, 56	462	3	
P42		0, 91	501	3	

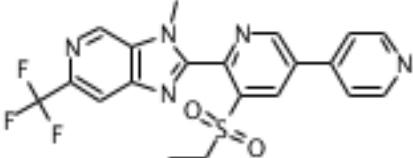
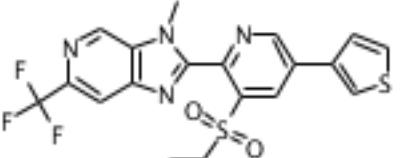
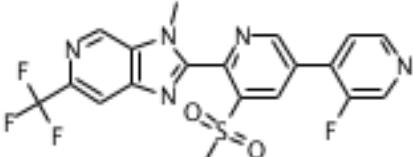
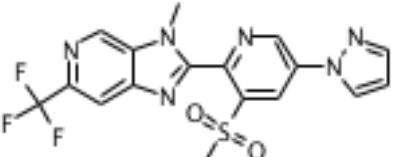
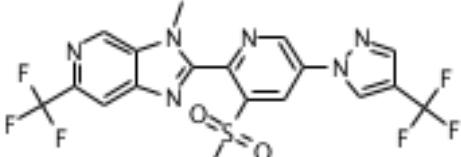
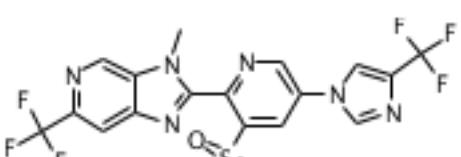
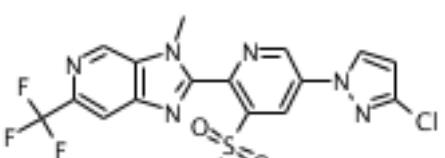
Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P43		1,54	514		3
P44		1,74	516		3
P45		1,28	462		3
P46		1,58	517		3
P47		0,88	504		3
P48		1,7	467		3
P49		1,42	559		3

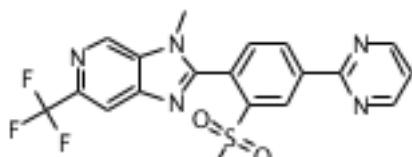
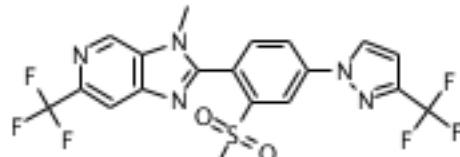
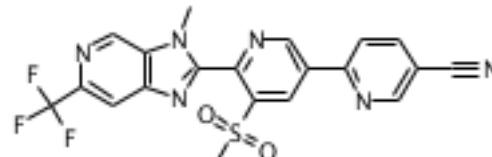
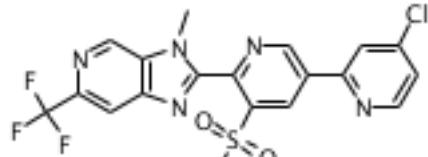
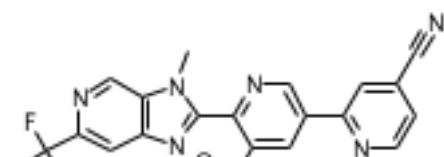
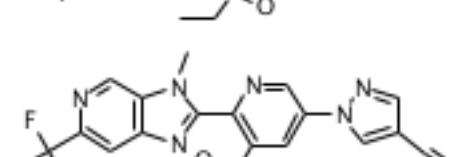
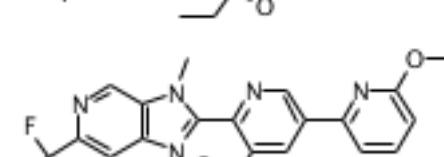
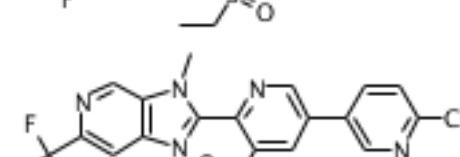
Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P50		1,42	462		3
P51		1	487		3
P52		1,58	516		3
P53		1,06	462		3
P54		1,75	534		3
P55		1,54	462		3
P56		1,06	464		3
P57		1,53	462		3

Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P58		1,15	478	3	
P59		1,63	482/4	3	221 223
P60		1,31	454	3	
P61		1,38	467	3	
P62		1,73	498	3	
P63		1,22	478	3	
P64		1,47	473	3	

Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P65		1,38	473		3
P66		1,56	516		3
P67		1,34	473		3
P68		1,68	467		3
P69		1,73	467		3
P70		1,42	466		3
P71		1,47	437		3
P72		1,8	527		3

Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P73		1,33	473		3
P74		1,49	495		3
P75		1,58	494		3
P76		1,2	503		3
P77		1,49	482/4		3
P78		1,61	476		3
P79		1,02	481		3
P80		1,21	448		3

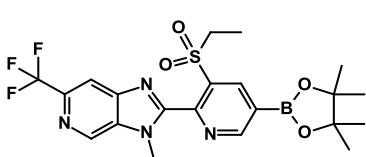
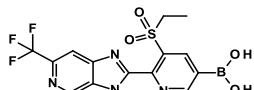
Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P81		1,13	448	3	
P82		1,56	453	3	
P83		1,37	466	3	
P84		0,92	437	1	
P85		1,04	505	1	222 - 224
P86		1,02	505	1	118- 122
P87		0,92	505	1	
P88		1,03	471/3	1	229- 230

Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P89		0,89	448	1	226- 227
P90		1,03	504	1	99- 100
P91		1,00	473	1	285 - 287
P92		1,08	482/484	1	201 - 202
P93		1,01	473	1	192 - 193
P94		0,90	462	4	262 - 265
P95		1,09	478	1	203 - 204
P96		1,02	482/484	1	224 - 226

Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P97		1,03	479	1	220 222
P98		0,93	462	4	
P99		0,97	473	1	252 254
P100		1,12	517	1	222 224
P101		1,02	474	1	230 232
P102		0,94	451	4	
P103		1,05	463	1	189 191
P104		1,07	479	1	234 236

Número do composto	ESTRUTURA	LCMS Rt (min)	LCMS [M+H] ⁺	Método	Mp °C
P105		1,02	483/485	1	229 -
					231
P106		0,91	472/474	4	
P107		1,00	474	1	223 -
					225
P108		1,08	517	1	208 -
					210
P109		0,99	478	1	203 -
					205
P110		0,97	506	4	226 -
					227
P111		1,00	474	1	225 -
					226

Tabela I1: Exemplo de um composto intermediário da fórmula (IV)

Número do compost	Estrutura	Ponto de fusão	MS / RMN
I1			LCMS (método 1): 415 ($M+H$) ⁺ $R_t = 0,77$ min M consistente com o correspondente ácido borônico: 

[0169] A atividade das composições de acordo com a invenção pode ser ampliada consideravelmente, e adaptada a circunstâncias prevalecentes, por adição de outros ingredientes ativos em termos inseticidas, acaricidas e/ou fungicidas. As misturas dos compostos da fórmula I com outros ingredientes ativos do ponto de vista inseticida, acaricida e/ou fungicida podem ter também vantagens surpreendentes adicionais, que podem ser também descritas, em um sentido mais amplo, como atividade sinérgica. Por exemplo, melhor tolerância por plantas, fitotoxicidade reduzida, os insetos podem ser controlados em seus diferentes estágios de desenvolvimento ou melhor comportamento durante sua produção, por exemplo, durante a trituração ou mistura, durante o seu armazenamento ou durante o seu uso.

[0170] Adições adequadas a ingredientes ativos aqui são, por exemplo, representativas das seguintes classes de ingredientes ativos: compostos organofosforados, derivados

de nitrofenol, tioureias, hormônios juvenis, formamidinas, derivados de benzofenona, ureias, derivados de pirrol, carbamatos, piretroides, hidrocarbonetos clorados, acilureias, derivados de piridilmetilenoamino, macrolídeos, neonicotinoides e preparações de *Bacillus thuringiensis*.

[0171] As seguintes misturas dos compostos da fórmula I com ingredientes ativos são preferenciais (a abreviatura "TX" significa "um composto selecionado do grupo consistindo nos compostos descritos nas Tabelas 1 e 6 e P1 da presente invenção") :

um adjuvante selecionado do grupo de substâncias consistindo em óleos de petróleo (nome alternativo) (628) + TX, um acaricida selecionado do grupo de substâncias consistindo em 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (nome IUPAC) (910) + TX, benzenossulfonato de 2,4-diclorofenila (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1059) + TX, 2-fluoro-N-metil-N-1-naftilacetamida (nome IUPAC) (1295) + TX, sulfona de 4-clorofenila e fenila (nome IUPAC) (981) + TX, abamectina (1) + TX, acequinocil (3) + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, aldicarbe (16) + TX, aldoxicarbe (863) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, amidition (870) + TX, amidoflumete [CCN] + TX, amidotioato (872) + TX, amiton (875) + TX, hidrogeno-oxalato de amiton (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramita (881) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, AVI 382 (código do composto) + TX, AZ 60541 (código do composto) + TX, azinfós-etyl (44) + TX, azinfos-metila (45) + TX, azobenzeno (nome IUPAC) (888) + TX, azociclotina (46) + TX, azotoato (889) + TX, benomil (62) + TX, benoxafós (nome alternativo) [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de

benzila (nome IUPAC) [CCN] + TX, bifenazato (74) + TX, bifentrina (76) + TX, binapacril (907) + TX, brofenvalerato (nome alternativo) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etil (921) + TX, bromopropilato (94) + TX, buprofezina (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nome alternativo) + TX, polissulfeto de cálcio (nome IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbaril (115) + TX, carbofuran (118) + TX, carbofenotiona (947) + TX, CGA 50'439 (código de desenvolvimento) (125) + TX, quinometionato (126) + TX, clorbensida (959) + TX, clordimeform (964) + TX, cloridrato de clordimeform (964) + TX, clorfénapir (130) + TX, clorfenetol (968) + TX, clorfenson (970) + TX, clorofensulfeto (971) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorobenzilato (975) + TX, cloromebuform (977) + TX, clorometiuron (978) + TX, cloropropilato (983) + TX, clorpirimifós (145) + TX, clorpirimifos-metila (146) + TX, clortiofos (994) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, clofentezina (158) + TX, closantel (nome alternativo) [CCN] + TX, coumafos (174) + TX, crotamitonina (nome alternativo) [CCN] + TX, crotoxifos (1010) + TX, cufranebe (1013) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciflumetofeno (N.º Reg. CAS: 400882-07-7) + TX, cialotrina (196) + TX, cihexatina (199) + TX, cipermetrina (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demefion (1037) + TX, demefion-O (1037) + TX, demefion-S (1037) + TX, demeton (1038) + TX, demeton-metil (224) + TX, demeton-O (1038) + TX, demeton-O-metil (224) + TX, demeton-S (1038) + TX, demeton-S-metil (224) +

TX, demeton-S-metilssulfona (1039) + TX, diafentiuron (226) + TX, dialifos (1042) + TX, diazinon (227) + TX, diclofluanida (230) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós (nome alternativo) + TX, dicofol (242) + TX, dicrotofós (243) + TX, dienoclor (1071) + TX, dimefox (1081) + TX, dimetoato (262) + TX, dinactina (nome alternativo) (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinobuton (269) + TX, dinocape (270) + TX, dinocape-4 [CCN] + TX, dinocape-6 [CCN] + TX, dinocton (1090) + TX, dinopenton (1092) + TX, dinossulfona (1097) + TX, dinoterbon (1098) + TX, dioxationa (1102) + TX, difenilsulfona (nome IUPAC) (1103) + TX, dissulfiram (nome alternativo) [CCN] + TX, dissulfoton (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapin (1113) + TX, doramectina (nome alternativo) [CCN] + TX, endossulfan (294) + TX, endotion (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectina (nome alternativo) [CCN] + TX, etion (309) + TX, etoato-metil (1134) + TX, etoxazol (320) + TX, etrimfós (1142) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenazaquim (328) + TX, óxido de fenbutatina (330) + TX, fenotiocarbe (337) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nome alternativo) + TX, fenpiroximato (345) + TX, fenson (1157) + TX, fentrifanil (1161) + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronil (354) + TX, fluacripirim (360) + TX, fluazurom (1166) + TX, flubenzimina (1167) + TX, flucicloxuron (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetil (1169) + TX, flufenoxuron (370) + TX, flumetrina (372) + TX, fluorbenside (1174) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desenvolvimento) (1185) + TX, formetanato (405) + TX, cloridrato de formetanato (405) + TX, formotion (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, gama-

HCH (430) + TX, gliodina (1205) + TX, halfenprox (424) + TX, heptenofos (432) + TX, ciclopropanocarboxilato de hexadecila (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1216) + TX, hexitiazox (441) + TX, iodometano (nome IUPAC) (542) + TX, isocarbofos (nome alternativo) (473) + TX, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropila (nome IUPAC) (473) + TX, ivermectina (nome alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, iofdenfos (1248) + TX, lindano (430) + TX, lufenurom (490) + TX, malation (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mecarbam (502) + TX, mefosfolan (1261) + TX, messulfeno (nome alternativo) [CCN] + TX, metacrifos (1266) + TX, metamidofos (527) + TX, metidation (529) + TX, metiocarbe (530) + TX, metomil (531) + TX, brometo de metila (537) + TX, metolcarbe (550) + TX, mevinfos (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, milbemicina oxima (nome alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotofos (561) + TX, morfotion (1300) + TX, moxidectina (nome alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, NC-184 (código do composto) + TX, NC-512 (código do composto) + TX, nifluridida (1309) + TX, nicomicinas (nome alternativo) [CCN] + TX, nitrilacarbe (1313) + TX, complexo de nitrilacarbe 1:1 cloreto de zinco (1313) + TX, NNI-0101 (código do composto) + TX, NNI-0250 (código do composto) + TX, ometoato (594) + TX, oxamil (602) + TX, oxideprofos (1324) + TX, oxidissulfoton (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, paration (615) + TX, permetrina (626) + TX, óleos de petróleo (nome alternativo) (628) + TX, fencapton (1330) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolan

(1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosfamidon (639) + TX, foxim (642) + TX, pirimifós-metil (652) + TX, policloroterpenos (nome tradicional) (1347) + TX, polinactinas (nome alternativo) (653) + TX, proclonol (1350) + TX, profenofos (662) + TX, promacil (1354) + TX, propargita (671) + TX, propetamfos (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidation (1360) + TX, protoato (1362) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridafention (701) + TX, pirimidifen (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, quinalfos (711) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desenvolvimento) (1382) + TX, RA-17 (código de desenvolvimento) (1383) + TX, rotenona (722) + TX, escradano (1389) + TX, sebufós (nome alternativo) + TX, selamectina (nome alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código do composto) + TX, sofamida (1402) + TX, espirodiclofeno (738) + TX, espiromesifeno (739) + TX, SSI-121 (código de desenvolvimento) (1404) + TX, sulfiram (nome alternativo) [CCN] + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, enxofre (754) + TX, SZI-121 (código de desenvolvimento) (757) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tebufenpirade (763) + TX, TEPP (1417) + TX, terbam (nome alternativo) + TX, tetraclorvinfos (777) + TX, tetradifon (786) + TX, tetranactina (nome alternativo) (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, tiafenox (nome alternativo) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometon (801) + TX, tioquinox (1436) + TX, turingiensina (nome alternativo) [CCN] + TX, triamifos (1441) + TX, triarateno (1443) + TX, triazofós (820) + TX, triazuron (nome alternativo) + TX, triclorfon (824) + TX, trifenofos (1455) + TX, trinactina

(nome alternativo) (653) + TX, vamidotion (847) + TX, vaniliprol [CCN] e YI-5302 (código do composto) + TX, um algicida selecionado do grupo de substâncias consistindo em betoxazina [CCN] + TX, dioctanoato de cobre (nome IUPAC) (170) + TX, sulfato de cobre (172) + TX, cibutrina [CCN] + TX, diclona (1052) + TX, diclorofeno (232) + TX, endotal (295) + TX, fentina (347) + TX, cal hidratada [CCN] + TX, nabam (566) + TX, quinoclamina (714) + TX, quinonamida (1379) + TX, simazina (730) + TX, acetato de trifenilestanho (nome IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestanho (nome IUPAC) (347) + TX,

um anti-helmíntico selecionado do grupo de substâncias consistindo em abamectina (1) + TX, crufomato (1011) + TX, doramectina (nome alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nome alternativo) [CCN] + TX, ivermectina (nome alternativo) [CCN] + TX, milbemicina oxima (nome alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nome alternativo) [CCN] + TX, piperazina [CCN] + TX, selamectina (nome alternativo) [CCN] + TX, espinosade (737) e tiofanato (1435) + TX,

um avicida selecionado do grupo de substâncias consistindo em cloralose (127) + TX, endrina (1122) + TX, fention (346) + TX, piridin-4-amina (nome IUPAC) (23) e estricnina (745) + TX,

um bactericida selecionado do grupo de substâncias consistindo em 1-hidroxi-1*H*-piridina-2-tiona (nome IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenossulfonamida (nome IUPAC) (748) + TX, sulfato de 8-hidroxiquinolina (446) + TX, bronopol (97) + TX, dioctanoato de cobre (nome IUPAC)

(170) + TX, hidróxido de cobre (nome IUPAC) (169) + TX, cresol [CCN] + TX, diclorofeno (232) + TX, dipiritiona (1105) + TX, dodicina (1112) + TX, fenaminosulf (1144) + TX, formaldeído (404) + TX, hidrargafeno (nome alternativo) [CCN] + TX, casugamicina (483) + TX, hidrato de cloridrato de casugamicina (483) + TX, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel (nome IUPAC) (1308) + TX, nitrapirina (580) + TX, octilinona (590) + TX, ácido oxolinico (606) + TX, oxitetraciclina (611) + TX, hidroxiquinolina-sulfato de potássio (446) + TX, probenazol (658) + TX, estreptomicina (744) + TX, sesquissulfato de estreptomicina (744) + TX, tecloftalam (766) + TX, e tiomersal (nome alternativo) [CCN] + TX,

um agente biológico selecionado do grupo de substâncias consistindo em *Adoxophyes orana* GV (nome alternativo) (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (nome alternativo) (13) + TX, *Amblyseius* spp. (nome alternativo) (19) + TX, *Anagrapha falcifera* NPV (nome alternativo) (28) + TX, *Anagrus atomus* (nome alternativo) (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (nome alternativo) (33) + TX, *Aphidius colemani* (nome alternativo) (34) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (nome alternativo) (35) + TX, *Autographa californica* NPV (nome alternativo) (38) + TX, *Bacillus firmus* (nome alternativo) (48) + TX, *Bacillus sphaericus* Neide (nome científico) (49) + TX, *Bacillus thuringiensis* Berliner (nome científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai* (nome científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* (nome científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis* (nome científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp.

kurstaki (nome científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis* (nome científico) (51) + TX, *Beauveria bassiana* (nome alternativo) (53) + TX, *Beauveria brongniartii* (nome alternativo) (54) + TX, *Chrysoperla carnea* (nome alternativo) (151) + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (nome alternativo) (178) + TX, *Cydia pomonella* GV (nome alternativo) (191) + TX, *Dacnusa sibirica* (nome alternativo) (212) + TX, *Diglyphus isaea* (nome alternativo) (254) + TX, *Encarsia formosa* (nome científico) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (nome alternativo) (300) + TX, *Helicoverpa zea* NPV (nome alternativo) (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* e *H. megidis* (nome alternativo) (433) + TX, *Hippodamia convergens* (nome alternativo) (442) + TX, *Leptomastix dactylopii* (nome alternativo) (488) + TX, *Macrolophus caliginosus* (nome alternativo) (491) + TX, *Mamestra brassicae* NPV (nome alternativo) (494) + TX, *Metaphycus helvolus* (nome alternativo) (522) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *acridum* (nome científico) (523) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nome científico) (523) + TX, *Neodiprion sertifer* NPV e *N. lecontei* NPV (nome alternativo) (575) + TX, *Orius spp.* (nome alternativo) (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (nome alternativo) (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (nome alternativo) (644) + TX, vírus da poliedrose nuclear multicapsídeo de *Spodoptera exigua* (nome científico) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema feltiae* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema glaseri* (nome alternativo) (742) + TX,

Steinernema riobrave (nome alternativo) (742) + TX,
Steinernema riobravis (nome alternativo) (742) + TX,
Steinernema scapterisci (nome alternativo) (742) + TX,
Steinernema spp. (nome alternativo) (742) + TX, *Trichogramma*
 spp. (nome alternativo) (826) + TX, *Typhlodromus*
occidentalis (nome alternativo) (844) e *Verticillium lecanii*
 (nome alternativo) (848) + TX,
 um esterilizante do solo selecionado do grupo de substâncias
 consistindo em iodometano (nome IUPAC) (542) e brometo de
 metila (537) + TX,
 um quimioesterilizante selecionado do grupo de substâncias
 consistindo em afolato [CCN] + TX, bisazir (nome alternativo)
 [CCN] + TX, bussulfan (nome alternativo) [CCN] + TX,
 diflubenzurom (250) + TX, dimatif (nome alternativo) [CCN]
 + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX,
 metiotepa [CCN] + TX, afolato de metila [CCN] + TX, morzid
 [CCN] + TX, penfluron (nome alternativo) [CCN] + TX, tepa
 [CCN] + TX, tiohempa (nome alternativo) [CCN] + TX, tiotepa
 (nome alternativo) [CCN] + TX, tretamina (nome alternativo)
 [CCN] e uredepa (nome alternativo) [CCN] + TX,
 um feromônio de inseto selecionado do grupo de substâncias
 consistindo em acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ila com (*E*)-dec-5-
 en-1-ol (nome IUPAC) (222) + TX, acetato de (*E*)-tridec-4-en-
 1-ila (nome IUPAC) (829) + TX, (*E*)-6-metil-hept-2-en-4-ol
 (nome IUPAC) (541) + TX, acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-
 dien-1-ila (nome IUPAC) (779) + TX, acetato de (*Z*)-dodec-7-
 en-1-ila (nome IUPAC) (285) + TX, (*Z*)-hexadec-11-enal (nome
 IUPAC) (436) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ila (nome
 IUPAC) (437) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-in-1-ila

(nome IUPAC) (438) + TX, (Z)-icos-13-en-10-ona (nome IUPAC) (448) + TX, (Z)-tetradec-7-en-1-al (nome IUPAC) (782) + TX, (Z)-tetradec-9-en-1-ol (nome IUPAC) (783) + TX, acetato de (Z)-tetradec-9-en-1-ila (nome IUPAC) (784) + TX, acetato de (7E,9Z)-dodeca-7,9-dien-1-ila (nome IUPAC) (283) + TX, acetato de (9Z,11E)-tetradeca-9,11-dien-1-ila (nome IUPAC) (780) + TX, acetato de (9Z,12E)-tetradeca-9,12-dien-1-ila (nome IUPAC) (781) + TX, 14-metiloctadec-1-eno (nome IUPAC) (545) + TX, 4-metilnonan-5-ol com 4-metilnonan-5-ona (nome IUPAC) (544) + TX, alfa-multistriatina (nome alternativo) [CCN] + TX, brevicomina (nome alternativo) [CCN] + TX, codlelure (nome alternativo) [CCN] + TX, codlemona (nome alternativo) (167) + TX, cuelure (nome alternativo) (179) + TX, disparlure (277) + TX, acetato de dodec-8-en-1-ila (nome IUPAC) (286) + TX, acetato de dodec-9-en-1-ila (nome IUPAC) (287) + TX, dodeca-8 + TX, acetato de 10-dien-1-ila (nome IUPAC) (284) + TX, dominicalure (nome alternativo) [CCN] + TX, 4-metiloctanoato de etila (nome IUPAC) (317) + TX, eugenol (nome alternativo) [CCN] + TX, frontalina (nome alternativo) [CCN] + TX, gossiplure (nome alternativo) (420) + TX, grandlure (421) + TX, grandlure I (nome alternativo) (421) + TX, grandlure II (nome alternativo) (421) + TX, grandlure III (nome alternativo) (421) + TX, grandlure IV (nome alternativo) (421) + TX, hexalure [CCN] + TX, ipsdienol (nome alternativo) [CCN] + TX, ipsenol (nome alternativo) [CCN] + TX, japonilure (nome alternativo) (481) + TX, lineatina (nome alternativo) [CCN] + TX, litlure (nome alternativo) [CCN] + TX, looplure (nome alternativo) [CCN] + TX, medlure [CCN] + TX, ácido megatomoico (nome

alternativo) [CCN] + TX, metil-eugenol (nome alternativo) (540) + TX, muscalure (563) + TX, acetato de octadeca-2,13-dien-1-ila (nome IUPAC) (588) + TX, acetato de octadeca-3,13-dien-1-ila (nome IUPAC) (589) + TX, orfralure (nome alternativo) [CCN] + TX, orictalure (nome alternativo) (317) + TX, ostramona (nome alternativo) [CCN] + TX, siglure [CCN] + TX, sordidina (nome alternativo) (736) + TX, sulcatol (nome alternativo) [CCN] + TX, acetato de tetradec-11-en-1-ila (nome IUPAC) (785) + TX, trimedlure (839) + TX, trimedlure A (nome alternativo) (839) + TX, trimedlure B₁ (nome alternativo) (839) + TX, trimedlure B₂ (nome alternativo) (839) + TX, trimedlure C (nome alternativo) (839) e trunc-call (nome alternativo) [CCN] + TX,
 um repelente de insetos selecionado do grupo de substâncias consistindo em 2-(octiltio)etanol (nome IUPAC) (591) + TX, butopironoxil (933) + TX, butoxi (polipropilenoglicol) (936) + TX, adipato de dibutila (nome IUPAC) (1046) + TX, ftalato de dibutila (1047) + TX, succinato de dibutila (nome IUPAC) (1048) + TX, dietiltoluamida [CCN] + TX, carbato de dimetila [CCN] + TX, ftalato de dimetila [CCN] + TX, etil-hexanodiol (1137) + TX, hexamida [CCN] + TX, metoquina-butil (1276) + TX, metilneodecanamida [CCN] + TX, oxamato [CCN] e picaridina [CCN] + TX,
 um inseticida selecionado do grupo de substâncias consistindo em 1-dicloro-1-nitroetano (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1058) + TX, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano (nome IUPAC) (1056), + TX, 1,2-dicloropropano (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano com 1,3-dicloropropeno (nome IUPAC)

(1063) + TX, 1-bromo-2-cloroetano (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + TX, acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etila (nome IUPAC) (1451) + TX, fosfato de 2,2-diclorovinil 2-etilsulfiniletil metila (nome IUPAC) (1066) + TX, dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenila (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1109) + TX, tiocianato de 2-(2-butoxietoxi)etila (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (935) + TX, metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenila (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1084) + TX, 2-(4-cloro-3,5-xililoxi)etanol (nome IUPAC) (986) + TX, fosfato de 2-clorovinila dietila (nome IUPAC) (984) + TX, 2-imidazolidona (nome IUPAC) (1225) + TX, 2-isovalerilindan-1,3-diona (nome IUPAC) (1246) + TX, metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenila (nome IUPAC) (1284) + TX, laurato de 2-tiocianatoetila (nome IUPAC) (1433) + TX, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (nome IUPAC) (917) + TX, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ila (nome IUPAC) (1283) + TX, metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xilila (nome IUPAC) (1285) + TX, dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enila (nome IUPAC) (1085) + TX, abamectina (1) + TX, acefato (2) + TX, acetamiprida (4) + TX, acetion (nome alternativo) [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, acrilonitrila (nome IUPAC) (861) + TX, alanicarbe (15) + TX, aldicarbe (16) + TX, aldoxicarbe (863) + TX, aldrina (864) + TX, aletrina (17) + TX, alosamidina (nome alternativo) [CCN] + TX, alixicarbe (866) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, alfa-ecdisona (nome alternativo) [CCN] + TX, fosfeto de alumínio (640) + TX, amidition (870) + TX, amidotioato (872)

+ TX, aminocarbe (873) + TX, amiton (875) + TX, hidrogeno-oxalato de amiton (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasina (877) + TX, atidation (883) + TX, AVI 382 (código do composto) + TX, AZ 60541 (código do composto) + TX, azadiractina (nome alternativo) (41) + TX, azametifos (42) + TX, azinfós-etil (44) + TX, azinfos-metila (45) + TX, azotoato (889) + TX, delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis* (nome alternativo) (52) + TX, hexafluorossilicato de bário (nome alternativo) [CCN] + TX, polissulfeto de bário (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + TX, bartrina [CCN] + TX, Bayer 22/190 (código de desenvolvimento) (893) + TX, Bayer 22408 (código de desenvolvimento) (894) + TX, bendiocarbe (58) + TX, benfuracarbe (60) + TX, bensultape (66) + TX, beta-ciflutrina (194) + TX, beta-cipermetrina (203) + TX, bifentrina (76) + TX, bioaletrina (78) + TX, isômero *S*-ciclopentenil de bioaletrina (nome alternativo) (79) + TX, bioetanometrina [CCN] + TX, biopermetrina (908) + TX, bioresmetrina (80) + TX, éter de bis(2-cloroetila) (nome IUPAC) (909) + TX, bistrifluron (83) + TX, bórax (86) + TX, brofenvalerato (nome alternativo) + TX, bromfenvinfos (914) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromo-DDT (nome alternativo) [CCN] + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etil (921) + TX, bufencarbe (924) + TX, buprofezina (99) + TX, butacarbe (926) + TX, butatiofos (927) + TX, butocarboxim (103) + TX, butonato (932) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nome alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, arseniato de cálcio [CCN] + TX, cianeto de cálcio (444) + TX, polissulfeto de cálcio (nome IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX,

carbanolato (943) + TX, carbaril (115) + TX, carbofuran (118) + TX, dissulfeto de carbono (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + TX, tetracloreto de carbono (nome IUPAC) (946) + TX, carbofenotiona (947) + TX, carbosulfano (119) + TX, cartap (123) + TX, cloridrato de cartap (123) + TX, cevadina (nome alternativo) (725) + TX, clorbicicleno (960) + TX, clordano (128) + TX, clordecona (963) + TX, clordimeform (964) + TX, cloridrato de clordimeform (964) + TX, cloretoxifos (129) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorfluazurom (132) + TX, clormefos (136) + TX, clorofórmio [CCN] + TX, cloropicrina (141) + TX, clorfoxim (989) + TX, clorprazofos (990) + TX, clorpirifós (145) + TX, clorpirifos-metila (146) + TX, clortiofos (994) + TX, cromafenozida (150) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, cis-resmetrina (nome alternativo) + TX, cismetrina (80) + TX, cloctrina (nome alternativo) + TX, cloetocarbe (999) + TX, closantel (nome alternativo) [CCN] + TX, clotianidina (165) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, arseniato de cobre [CCN] + TX, oleato de cobre [CCN] + TX, coumafos (174) + TX, coumitoato (1006) + TX, crotamitona (nome alternativo) [CCN] + TX, crotoxifos (1010) + TX, crufomato (1011) + TX, criolita (nome alternativo) (177) + TX, CS 708 (código de desenvolvimento) (1012) + TX, cianofenfos (1019) + TX, cianofos (184) + TX, ciantoato (1020) + TX, cicletrina [CCN] + TX, cicloprotrina (188) + TX, ciflutrina (193) + TX, cialotrina (196) + TX, cipermetrina (201) + TX, cifenotrina (206) + TX, ciromazina (209) + TX, citioato (nome alternativo) [CCN] + TX, d-limoneno (nome alternativo) [CCN] + TX, d-tetrametrina (nome

alternativo) (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomete (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofuran (1034) + TX, deltametrina (223) + TX, demefion (1037) + TX, demefion-O (1037) + TX, demefion-S (1037) + TX, demeton (1038) + TX, demeton-metil (224) + TX, demeton-O (1038) + TX, demeton-O-metil (224) + TX, demeton-S (1038) + TX, demeton-S-metil (224) + TX, demeton-S-metilsulfona (1039) + TX, diafentiuron (226) + TX, dialifos (1042) + TX, diamidafós (1044) + TX, diazinon (227) + TX, dicapton (1050) + TX, diclofention (1051) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós (nome alternativo) + TX, dicresil (nome alternativo) [CCN] + TX, dicrotofós (243) + TX, diciclanil (244) + TX, dielrina (1070) + TX, fosfato de dietil 5-metilpirazol-3-ila (nome IUPAC) (1076) + TX, diflubenzurom (250) + TX, dilor (nome alternativo) [CCN] + TX, dimeflutrina [CCN] + TX, dimefox (1081) + TX, dimetan (1085) + TX, dimetoato (262) + TX, dimetrina (1083) + TX, dimetilvinfos (265) + TX, dimetilan (1086) + TX, dinax (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinoprop (1093) + TX, dinosam (1094) + TX, dinoseb (1095) + TX, dinotefuran (271) + TX, diofenolan (1099) + TX, dioxabenzofos (1100) + TX, dioxacarbe (1101) + TX, dioxationa (1102) + TX, dissulfoton (278) + TX, diticrofos (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina (nome alternativo) [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona (nome alternativo) [CCN] + TX, EI 1642 (código de desenvolvimento) (1118) + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, EMPC (1120) + TX, empentrina (292) + TX, endossulfan (294) + TX, endotion (1121) + TX, endrina (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonano (1124) + TX, eprinomectina (nome

alternativo) [CCN] + TX, esfenvalerato (302) + TX, etafós (nome alternativo) [CCN] + TX, etiofencarbe (308) + TX, etion (309) + TX, etiprol (310) + TX, etoato-metil (1134) + TX, etoporfós (312) + TX, formato de etila (nome IUPAC) [CCN] + TX, etil-DDD (nome alternativo) (1056) + TX, dibrometo de etileno (316) + TX, dicloreto de etileno (nome químico) (1136) + TX, óxido de etileno [CCN] + TX, etofenprox (319) + TX, etrimfós (1142) + TX, EXD (1143) + TX, famfur (323) + TX, fenamifós (326) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenclorfos (1148) + TX, fenetacarb (1149) + TX, fenflutrina (1150) + TX, fenitrotion (335) + TX, fenobucarbe (336) + TX, fenoxacrim (1153) + TX, fenoxicarbe (340) + TX, fenpiritrina (1155) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nome alternativo) + TX, fensulfotion (1158) + TX, fention (346) + TX, fention-etil [CCN] + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronil (354) + TX, flonicamida (358) + TX, flubendiamida (No. Reg. CAS.: 272451-65-7) + TX, flucofurón (1168) + TX, flucicloxon (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetil (1169) + TX, flufenorim [CCN] + TX, flufenoxuron (370) + TX, flufenprox (1171) + TX, flumetrina (372) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desenvolvimento) (1185) + TX, fonofos (1191) + TX, formetanato (405) + TX, cloridrato de formetanato (405) + TX, formotion (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, fosmetilan (1194) + TX, fospirato (1195) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietano (1196) + TX, furatiocarbe (412) + TX, furetrina (1200) + TX, gama-cialotrina (197) + TX, gama-HCH (430) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, GY-81 (código de desenvolvimento) (423) + TX, halfenprox (424) + TX,

halofenozida (425) + TX, HCH (430) + TX, HEOD (1070) + TX, heptaclor (1211) + TX, heptenofos (432) + TX, heterofós [CCN] + TX, hexaflumurom (439) + TX, HHDN (864) + TX, hidrametilnona (443) + TX, cianeto de hidrogênio (444) + TX, hidropreno (445) + TX, hiquincarb (1223) + TX, imidacloprida (458) + TX, imiprotrina (460) + TX, indoxacarbe (465) + TX, iodometano (nome IUPAC) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofós (1231) + TX, isobenzano (1232) + TX, isocarbofos (nome alternativo) (473) + TX, isodrina (1235) + TX, isofenfos (1236) + TX, isolano (1237) + TX, isoprocarbe (472) + TX, *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropila (nome IUPAC) (473) + TX, isoprotiolano (474) + TX, isotioato (1244) + TX, isoxation (480) + TX, ivermectina (nome alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, iodfenfos (1248) + TX, hormônio juvenil I (nome alternativo) [CCN] + TX, hormônio juvenil II (nome alternativo) [CCN] + TX, hormônio juvenil III (nome alternativo) [CCN] + TX, celevan (1249) + TX, quinopreno (484) + TX, lambda-cialotrina (198) + TX, arseniato de chumbo [CCN] + TX, lepimectina (CCN) + TX, leptofos (1250) + TX, lindano (430) + TX, lirimfos (1251) + TX, lufenurom (490) + TX, litidation (1253) + TX, metilcarbamato de *m*-cumenila (nome IUPAC) (1014) + TX, fosfeto de magnésio (nome IUPAC) (640) + TX, malation (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mazidox (1255) + TX, mecarbam (502) + TX, mecarfon (1258) + TX, menazona (1260) + TX, mefosfolan (1261) + TX, cloreto mercuroso (513) + TX, mosulfenfos (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potássio (nome alternativo) (519) + TX, metam-sódio (519) + TX, metacrifos

(1266) + TX, metamidofos (527) + TX, fluoreto de metanossulfonila (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + TX, metidation (529) + TX, metiocarbe (530) + TX, metocrotofos (1273) + TX, metomil (531) + TX, metopreno (532) + TX, metoquina-butil (1276) + TX, metotrina (nome alternativo) (533) + TX, metoxicloro (534) + TX, metoxifenozida (535) + TX, brometo de metila (537) + TX, isotiocianato de metila (543) + TX, metil-clorofórmio (nome alternativo) [CCN] + TX, cloreto de metileno [CCN] + TX, metoflutrina [CCN] + TX, metolcarbe (550) + TX, metoxadiaazona (1288) + TX, mevinfos (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, milbemicina oxima (nome alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotofos (561) + TX, morfotion (1300) + TX, moxidectina (nome alternativo) [CCN] + TX, naftalofós (nome alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, naftaleno (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1303) + TX, NC-170 (código de desenvolvimento) (1306) + TX, NC-184 (código do composto) + TX, nicotina (578) + TX, sulfato de nicotina (578) + TX, nifluridida (1309) + TX, nitenpiram (579) + TX, nitiazina (1311) + TX, nitrilacarbe (1313) + TX, complexo de nitrilacarbe 1:1 cloreto de zinco (1313) + TX, NNI-0101 (código do composto) + TX, NNI-0250 (código do composto) + TX, nornicotina (nome tradicional) (1319) + TX, novaluron (585) + TX, noviflumuron (586) + TX, etilfosfonotioato de O-5-dicloro-4-iodofenil O-etila (nome IUPAC) (1057) + TX, fosforotioato de O,O-dietil O-4-metil-2-oxo-2H-cromen-7-ila (nome IUPAC) (1074) + TX, fosforotioato de O,O-dietil O-6-metil-2-propilpirimidin-4-ila (nome IUPAC) (1075) + TX,

ditiopirofosfato de O,O,O',O' -tetrapropila (nome IUPAC) (1424) + TX, ácido oleico (nome IUPAC) (593) + TX, ometoato (594) + TX, oxamil (602) + TX, oxidemeton-metil (609) + TX, oxideprofos (1324) + TX, oxidissulfoton (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, para-diclorobenzeno [CCN] + TX, paration (615) + TX, paration-metil (616) + TX, penfluron (nome alternativo) [CCN] + TX, pentaclorofenol (623) + TX, laurato de pentaclorofenila (nome IUPAC) (623) + TX, permetrina (626) + TX, óleos de petróleo (nome alternativo) (628) + TX, PH 60-38 (código de desenvolvimento) (1328) + TX, fencapton (1330) + TX, fenotrina (630) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolan (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosnicloro (1339) + TX, fosfamidon (639) + TX, fosfina (nome IUPAC) (640) + TX, foxim (642) + TX, foxim-metil (1340) + TX, pirimetafos (1344) + TX, pirimicarbe (651) + TX, pirimifos-etila (1345) + TX, pirimifós-metil (652) + TX, isômeros de policlorodiclopentadieno (nome IUPAC) (1346) + TX, policloroterpenos (nome tradicional) (1347) + TX, arsenito de potássio [CCN] + TX, tiocianato de potássio [CCN] + TX, praletrina (655) + TX, precoceno I (nome alternativo) [CCN] + TX, precoceno II (nome alternativo) [CCN] + TX, precoceno III (nome alternativo) [CCN] + TX, primidofos (1349) + TX, profenofos (662) + TX, proflutrina [CCN] + TX, promacil (1354) + TX, promecarbe (1355) + TX, propafos (1356) + TX, propetamfos (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidation (1360) + TX, protiofos (686) + TX, protoato (1362) + TX, protrifenbuto [CCN] + TX, pimetrozina (688) + TX, piraclofos (689) + TX, pirazofos (693) + TX, piresmetrina (1367) + TX,

piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridalil (700) + TX, piridafention (701) + TX, pirimidifen (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, piriproxifen (708) + TX, quássia (nome alternativo) [CCN] + TX, quinalfos (711) + TX, quinalfос-metil (1376) + TX, quinotion (1380) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desenvolvimento) (1382) + TX, rafoxanida (nome alternativo) [CCN] + TX, resmetrina (719) + TX, rotenona (722) + TX, RU 15525 (código de desenvolvimento) (723) + TX, RU 25475 (código de desenvolvimento) (1386) + TX, riania (nome alternativo) (1387) + TX, rianodina (nome tradicional) (1387) + TX, sabadila (nome alternativo) (725) + TX, escradano (1389) + TX, sebufós (nome alternativo) + TX, selamectina (nome alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código do composto) + TX, SI-0205 (código do composto) + TX, SI-0404 (código do composto) + TX, SI-0405 (código do composto) + TX, silafluoфено (728) + TX, SN 72129 (código de desenvolvimento) (1397) + TX, arsenito de sódio [CCN] + TX, cianeto de sódio (444) + TX, fluoreto de sódio (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1399) + TX, hexafluorossilicato de sódio (1400) + TX, pentaclorofenóxido de sódio (623) + TX, selenato de sódio (nome IUPAC) (1401) + TX, tiocianato de sódio [CCN] + TX, sofamida (1402) + TX, espinosade (737) + TX, espiromesifeno (739) + TX, espirotetramate [CCN] + TX, sulcofuron (746) + TX, sulcofuron-sódio (746) + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, fluoreto de sulfurila (756) + TX, sulprofós (1408) + TX, óleos de alcatrão (nome alternativo) (758) + TX, tau-fluvalinato

(398) + TX, tazimcarbe (1412) + TX, TDE (1414) + TX, tebufenozida (762) + TX, tebufenpirade (763) + TX, tebupirimfos (764) + TX, teflubenzurom (768) + TX, teflutrina (769) + TX, temefós (770) + TX, TEPP (1417) + TX, teraletrina (1418) + TX, terbam (nome alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetracloroetano [CCN] + TX, tetraclorvinfos (777) + TX, tetrametrina (787) + TX, teta-cipermetrina (204) + TX, tiacloprida (791) + TX, tiafenox (nome alternativo) + TX, tiame toxam (792) + TX, ticrofos (1428) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiociclam (798) + TX, hidrogeniooxalato de tiociclam (798) + TX, tiodicarbe (799) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometon (801) + TX, tionazina (1434) + TX, tiosultap (803) + TX, tiosultap-sódio (803) + TX, turingiensina (nome alternativo) [CCN] + TX, tolfenpirade (809) + TX, tralometrina (812) + TX, transflutrina (813) + TX, transpermetrina (1440) + TX, triamifos (1441) + TX, triazamato (818) + TX, triazofós (820) + TX, triazuron (nome alternativo) + TX, triclorfon (824) + TX, triclormetafos-3 (nome alternativo) [CCN] + TX, tricloronat (1452) + TX, trifenofofos (1455) + TX, triflumuron (835) + TX, trimetacarbe (840) + TX, tripreno (1459) + TX, vamidotion (847) + TX, vaniliprol [CCN] + TX, veratridina (nome alternativo) (725) + TX, veratrina (nome alternativo) (725) + TX, XMC (853) + TX, xililcarbe (854) + TX, YI-5302 (código do composto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina (nome alternativo) + TX, fosfeto de zinco (640) + TX, zolaprofos (1469) e ZXI 8901 (código de desenvolvimento) (858) + TX, ciantraniliprol [736994-63-19] + TX, clorantraniliprole [500008-45-7] + TX, cienopirafeno [560121-52-0] + TX,

ciflumetofeno [400882-07-7] + TX, pirifluquinazon [337458-27-2] + TX, espinetoram [187166-40-1 + 187166-15-0] + TX, espirotetramat [203313-25-1] + TX, sulfoxaflor [946578-00-3] + TX, flufiprol [704886-18-0] + TX, meperflutrina [915288-13-0] + TX, tetrametilflutrina [84937-88-2] + TX, triflumezopirim (divulgado em WO 2012/092115) + TX, fluxametamida (WO 2007/026965) + TX, epsilon-metoflutrina [240494-71-7] + TX, epsilon-momfluorotrina [1065124-65-3] + TX, fluazaindolizina [1254304-22-7] + TX, cloropraletrina [399572-87-3] + TX, fluxametamida [928783-29-3] + TX, cihalodiamida [1262605-53-7] + TX, tioxazafeno [330459-31-9] + TX, broflanilida [1207727-04-5] + TX, flufiprol [704886-18-0] + TX, ciclaniliprol [1031756-98-5] + TX, tetraniliprol [1229654-66-3] + TX, guadipir (descrito em WO2010/060231) + TX, ciclozapride (descrito em WO2005/077934) + TX, um moluscicida selecionado do grupo de substâncias consistindo em óxido de bis(tributilestanho) (nome IUPAC) (913) + TX, bromoacetamida [CCN] + TX, arseniato de cálcio [CCN] + TX, cloetocarbe (999) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, sulfato de cobre (172) + TX, fentina (347) + TX, fosfato férrico (nome IUPAC) (352) + TX, metaldeído (518) + TX, metiocarbe (530) + TX, niclosamida (576) + TX, niclosamida-olamina (576) + TX, pentaclorofenol (623) + TX, pentaclorofenóxido de sódio (623) + TX, tazimcarbe (1412) + TX, tiodicarbe (799) + TX, óxido de tributilestanho (913) + TX, trifénimorf (1454) + TX, trimetacarbe (840) + TX, acetato de trifénilestanho (nome IUPAC) (347) e hidróxido de trifénilestanho (nome IUPAC) (347) + TX, piriprole [394730-71-3] + TX,

um nematicida selecionado do grupo de substâncias consistindo em AKD-3088 (código do composto) + TX, 1,2-dibromo-3-cloropropano (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + TX, 1,2-dicloropropano (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano com 1,3-dicloropropeno (nome IUPAC) (1063) + TX, 1,3-dicloropropeno (233) + TX, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetraidrotiofeno (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1065) + TX, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (nome IUPAC) (980) + TX, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-тиадиазинан-3-илакетico (nome IUPAC) (1286) + TX, 6-isopentenilaminopurina (nome alternativo) (210) + TX, abamectina (1) + TX, acetoprol [CCN] + TX, alanicarbe (15) + TX, aldicarbe (16) + TX, aldoxicarbe (863) + TX, AZ 60541 (código do composto) + TX, benclotiaz [CCN] + TX, benomil (62) + TX, butilpiridabeno (nome alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, carbofuran (118) + TX, dissulfeto de carbono (945) + TX, carbosulfano (119) + TX, cloropicrina (141) + TX, clorpirimifós (145) + TX, cloetocarbe (999) + TX, citocininas (nome alternativo) (210) + TX, dazomete (216) + TX, DBCP (1045) + TX, DCIP (218) + TX, diamidafós (1044) + TX, diclofention (1051) + TX, diclifós (nome alternativo) + TX, dimetoato (262) + TX, doramectina (nome alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nome alternativo) [CCN] + TX, etoporfós (312) + TX, dibrometo de etileno (316) + TX, fenamifós (326) + TX, fenpirad (nome alternativo) + TX, fensulfotion (1158) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietano (1196) + TX, furfural (nome alternativo) [CCN] + TX, GY-81 (código de desenvolvimento) (423) + TX, heterofós [CCN] +

TX, iodometano (nome IUPAC) (542) + TX, isamidofós (1230) + TX, isazofós (1231) + TX, ivermectina (nome alternativo) [CCN] + TX, cinetina (nome alternativo) (210) + TX, mecarfon (1258) + TX, metam (519) + TX, metam-potássio (nome alternativo) (519) + TX, metam-sódio (519) + TX, brometo de metila (537) + TX, isotiocianato de metila (543) + TX, milbemicina oxima (nome alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nome alternativo) [CCN] + TX, composição de *Myrothecium verrucaria* (nome alternativo) (565) + TX, NC-184 (código do composto) + TX, oxamil (602) + TX, forato (636) + TX, fosfamidon (639) + TX, fosfocarb [CCN] + TX, sebufós (nome alternativo) + TX, selamectina (nome alternativo) [CCN] + TX, espinosade (737) + TX, terbam (nome alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetraclorotiofeno (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1422) + TX, tiafenox (nome alternativo) + TX, tionazina (1434) + TX, triazofós (820) + TX, triazuron (nome alternativo) + TX, xilenóis [CCN] + TX, YI-5302 (código do composto) e zeatina (nome alternativo) (210) + TX, fluensulfona [318290-98-1] + TX,
 um inibidor de nitrificação selecionado do grupo de substâncias consistindo em etilxantato de potássio [CCN] e nitrapirina (580) + TX,
 um ativador de plantas selecionado do grupo de substâncias consistindo em acibenzolar (6) + TX, acibenzolar-*S*-metil (6) + TX, probenazol (658) e extrato de *Reynoutria sachalinensis* (nome alternativo) (720) + TX,
 um rodenticida selecionado do grupo de substâncias consistindo em 2-isovalerilindan-1,3-diona (nome IUPAC) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenossulfonamida

(nome IUPAC) (748) + TX, alfa-cloridrina [CCN] + TX, fosfeto de alumínio (640) + TX, antu (880) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, carbonato de bário (891) + TX, bistiosemi (912) + TX, brodifacoum (89) + TX, bromadiolona (91) + TX, brometalina (92) + TX, cianeto de cálcio (444) + TX, cloralose (127) + TX, clorofacinona (140) + TX, colecalciferol (nome alternativo) (850) + TX, coumaclor (1004) + TX, coumafuril (1005) + TX, coumatetralil (175) + TX, crimidina (1009) + TX, difenacoum (246) + TX, difetialona (249) + TX, difacinona (273) + TX, ergocalciferol (301) + TX, flocoumafeno (357) + TX, fluoroacetamida (379) + TX, flupropadina (1183) + TX, cloridrato de flupropadina (1183) + TX, gama-HCH (430) + TX, HCH (430) + TX, cianeto de hidrogênio (444) + TX, iodometano (nome IUPAC) (542) + TX, lindano (430) + TX, fosfeto de magnésio (nome IUPAC) (640) + TX, brometo de metila (537) + TX, norbormida (1318) + TX, fosacetim (1336) + TX, fosfina (nome IUPAC) (640) + TX, fósforo [CCN] + TX, pindona (1341) + TX, arsenito de potássio [CCN] + TX, pirinuron (1371) + TX, scilirosida (1390) + TX, arsenito de sódio [CCN] + TX, cianeto de sódio (444) + TX, fluoroacetato de sódio (735) + TX, estricnina (745) + TX, sulfato de tálio [CCN] + TX, warfarina (851) e fosfeto de zinco (640) + TX,

um agente sinérgico selecionado do grupo de substâncias consistindo em piperonilato de 2-(2-butoxietoxi)etila (nome IUPAC) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona (nome IUPAC) (903) + TX, farnesol com nerolidol (nome alternativo) (324) + TX, MB-599 (código de desenvolvimento) (498) + TX, MGK 264 (código de desenvolvimento) (296) + TX,

butóxido de piperonila (649) + TX, piprotal (1343) + TX, isômero de propila (1358) + TX, S421 (código de desenvolvimento) (724) + TX, sesamex (1393) + TX, sesasmolina (1394) e sulfóxido (1406) + TX,
um repelente animal selecionado do grupo de substâncias consistindo em antraquinona (32) + TX, cloralose (127) + TX, naftenato de cobre [CCN] + TX, oxicloreto de cobre (171) + TX, diazinon (227) + TX, diciclopentadieno (nome químico) (1069) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, metiocarbe (530) + TX, piridin-4-amina (nome IUPAC) (23) + TX, tiram (804) + TX, trimetacarbe (840) + TX, naftenato de zinco [CCN] e ziram (856) + TX,
um virucida selecionado do grupo de substâncias consistindo em imanina (nome alternativo) [CCN] e ribavirina (nome alternativo) [CCN] + TX,
um protetor de feridas selecionado do grupo de substâncias consistindo em óxido mercúrico (512) + TX, octilinona (590) e tiofanato-metil (802) + TX,
e compostos biologicamente ativos selecionados do grupo consistindo em azaconazol [60207-31-0] + TX, bitertanol [70585-36-3] + TX, bromuconazol [116255-48-2] + TX, ciproconazol [94361-06-5] + TX, difenoconazol [119446-68-3] + TX, diniconazol [83657-24-3] + TX, epoxiconazol [106325-08-0] + TX, fenbuconazol [114369-43-6] + TX, fluquinconazol [136426-54-5] + TX, flusilazol [85509-19-9] + TX, flutriafol [76674-21-0] + TX, hexaconazol [79983-71-4] + TX, imazalil [35554-44-0] + TX, imibenconazol [86598-92-7] + TX, ipconazol [125225-28-7] + TX, metconazol [125116-23-6] + TX, miclobutanol [88671-89-0] + TX, pefurazoato [101903-30-4] +

TX, penconazol [66246-88-6] + TX, protoconazol [178928-70-6] + TX, pirifenox [88283-41-4] + TX, procloraz [67747-09-5] + TX, propiconazol [60207-90-1] + TX, simeconazol [149508-90-7] + TX, tebuconazol [107534-96-3] + TX, tетraconazol [112281-77-3] + TX, triadimefon [43121-43-3] + TX, triadimenol [55219-65-3] + TX, triflumizol [99387-89-0] + TX, triticonazol [131983-72-7] + TX, ancimidol [12771-68-5] + TX, fenarimol [60168-88-9] + TX, nuarimol [63284-71-9] + TX, bupirimato [41483-43-6] + TX, dimetirimol [5221-53-4] + TX, etirimol [23947-60-6] + TX, dodemorfē [1593-77-7] + TX, fenpropidina [67306-00-7] + TX, fenpropimorfē [67564-91-4] + TX, espiroxamina [118134-30-8] + TX, tridemorfē [81412-43-3] + TX, ciprodinil [121552-61-2] + TX, mepanipirim [110235-47-7] + TX, pirimetanil [53112-28-0] + TX, fenpiclonil [74738-17-3] + TX, fludioxonil [131341-86-1] + TX, benalaxil [71626-11-4] + TX, furalaxil [57646-30-7] + TX, metalaxil [57837-19-1] + TX, R-metalaxil [70630-17-0] + TX, ofurace [58810-48-3] + TX, oxadixil [77732-09-3] + TX, benomil [17804-35-2] + TX, carbendazim [10605-21-7] + TX, debacarbe [62732-91-6] + TX, fuberidazol [3878-19-1] + TX, tiabendazol [148-79-8] + TX, clozolinato [84332-86-5] + TX, diclozolina [24201-58-9] + TX, iprodiona [36734-19-7] + TX, miclozolina [54864-61-8] + TX, procimidona [32809-16-8] + TX, vinclozolina [50471-44-8] + TX, boscalida [188425-85-6] + TX, carboxina [5234-68-4] + TX, fenfuram [24691-80-3] + TX, flutolanil [66332-96-5] + TX, mepronil [55814-41-0] + TX, oxicarboxina [5259-88-1] + TX, pentiopirade [183675-82-3] + TX, tifluzamida [130000-40-7] + TX, guazatina [108173-90-6] + TX, dodina [2439-10-3] [112-65-2] (base livre) + TX,

iminoctadina [13516-27-3] + TX, azoxistrobina [131860-33-8] + TX, dimoxistrobina [149961-52-4] + TX, enestroburina {Proc. BCPC, Int. Congr., Glasgow, 2003, 1, 93} + TX, fluoxastrobina [361377-29-9] + TX, cresoxim-metil [143390-89-0] + TX, metominostrobina [133408-50-1] + TX, trifloxistrobina [141517-21-7] + TX, orizastrobina [248593-16-0] + TX, picoxistrobina [117428-22-5] + TX, piraclostrobina [175013-18-0] + TX, ferbam [14484-64-1] + TX, mancozebe [8018-01-7] + TX, manebe [12427-38-2] + TX, metiram [9006-42-2] + TX, propinebe [12071-83-9] + TX, tiram [137-26-8] + TX, zinebe [12122-67-7] + TX, ziram [137-30-4] + TX, captafol [2425-06-1] + TX, captana [133-06-2] + TX, diclofluanida [1085-98-9] + TX, fluoroimida [41205-21-4] + TX, folpet [133-07-3] + TX, tolilfluanida [731-27-1] + TX, mistura de bordeaux [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxicloreto de cobre [1332-40-7] + TX, sulfato de cobre [7758-98-7] + TX, óxido de cobre [1317-39-1] + TX, mancobre [53988-93-5] + TX, oxina-cobre [10380-28-6] + TX, dinocape [131-72-6] + TX, nitrotal-isopropil [10552-74-6] + TX, edifenfós [17109-49-8] + TX, iprobenfós [26087-47-8] + TX, isoprotiolano [50512-35-1] + TX, fosdifeno [36519-00-3] + TX, pirazofós [13457-18-6] + TX, tolclofós-metil [57018-04-9] + TX, acibenzolar-S-metil [135158-54-2] + TX, anilazina [101-05-3] + TX, bentiavalicarbe [413615-35-7] + TX, blasticidina-S [2079-00-7] + TX, quinometionato [2439-01-2] + TX, cloronebe [2675-77-6] + TX, clorotalonil [1897-45-6] + TX, ciflufenamida [180409-60-3] + TX, cimoxanil [57966-95-7] + TX, diclona [117-80-6] + TX, diclocimet [139920-32-4] + TX, diclomezina [62865-36-5] +

TX, dicloran [99-30-9] + TX, dietofencarbe [87130-20-9] + TX, dimetomorfe [110488-70-5] + TX, SYP-LI90 (Flumorf) [211867-47-9] + TX, ditianon [3347-22-6] + TX, etaboxam [162650-77-3] + TX, etridiazol [2593-15-9] + TX, famoxadona [131807-57-3] + TX, fenamidona [161326-34-7] + TX, fenoxyanil [115852-48-7] + TX, fentina [668-34-8] + TX, ferimzona [89269-64-7] + TX, fluazinam [79622-59-6] + TX, fluopicolida [239110-15-7] + TX, flusulfamida [106917-52-6] + TX, fenhexamida [126833-17-8] + TX, fosetyl-alumínio [39148-24-8] + TX, himexazol [10004-44-1] + TX, iprovalicarbe [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Ciazofamida) [120116-88-3] + TX, casugamicina [6980-18-3] + TX, metassulfocarb [66952-49-6] + TX, metrafenona [220899-03-6] + TX, pencicuron [66063-05-6] + TX, ftalida [27355-22-2] + TX, polioxinas [11113-80-7] + TX, probenazol [27605-76-1] + TX, propamocarbe [25606-41-1] + TX, proquinazida [189278-12-4] + TX, piroquilon [57369-32-1] + TX, quinoxifeno [124495-18-7] + TX, quintozeno [82-68-8] + TX, enxofre [7704-34-9] + TX, tiadinil [223580-51-6] + TX, triazóxido [72459-58-6] + TX, triciclazol [41814-78-2] + TX, triforina [26644-46-2] + TX, validamicina [37248-47-8] + TX, zoxamida (RH7281) [156052-68-5] + TX, mandipropamida [374726-62-2] + TX, isopirazam [881685-58-1] + TX, sedaxano [874967-67-6] + TX, (9-diclorometileno-1,2,3,4-tetraidro-1,4-metano-naftalen-5-il)-amida do ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (divulgada em WO 2007/048556) + TX, (3',4',5'-trifluoro-bifenil-2-il)-amida do ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (divulgada em WO 2006/087343) + TX, [(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-3-

[(ciclopropilcarbonil)oxi]- 1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-6,12-dihidroxi-4,6a,12b-trimetil-11-oxo-9-(3-piridinil)-2H,11Hnafto[2,1-b]pirano[3,4-e]piran-4-il]metil-ciclopropanocarboxilato [915972-17-7] + TX e 1,3,5-trimetil-N-(2-metil-1-oxopropil)-N-[3-(2-metilpropil)-4-[2,2,2-trifluoro-1-metoxi-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1H-pirazolo-4-carboxamida [926914-55-8] + TX, e
 microbianos incluindo: *Acinetobacter lwoffii* + TX, *Acremonium alternatum* + TX + TX, *Acremonium cephalosporium* + TX + TX, *Acremonium diospyri* + TX, *Acremonium obclavatum* + TX, *Adoxophyes orana granulovirus* (AdoxGV) (Capex®) + TX, estirpe de *Agrobacterium radiobacter* K84 (Galltrol-A®) + TX, *Alternaria alternate* + TX, *Alternaria cassia* + TX, *Alternaria destruens* (Smolder®) + TX, *Ampelomyces quisqualis* (AQ10®) + TX, *Aspergillus flavus* AF36 (AF36®) + TX, *Aspergillus flavus* NRRL 21882 (Aflaguard®) + TX, *Aspergillus* spp. + TX, *Aureobasidium pullulans* + TX, *Azospirillum* + TX, (MicroAZ® + TX, TAZO B®) + TX, *Azotobacter* + TX, *Azotobacter chroococcum* (Azotomeal®) + TX, *Azotobacter* cysts (Bionatural Blooming Blossoms®) + TX, *Bacillus amyloliquefaciens* + TX, *Bacillus cereus* + TX, estirpe de *Bacillus chitinosporus* CM-1 + TX, estirpe de *Bacillus chitinosporus* AQ746 + TX, estirpe de *Bacillus licheniformis* HB-2 (Biostart™ Rhizoboost®) + TX, estirpe de *Bacillus licheniformis* 3086 (EcoGuard® + TX, Green Releaf®) + TX, *Bacillus circulans* + TX, *Bacillus firmus* (BioSafe® + TX, BioNem-WP® + TX, VOTIVO®) + TX, estirpe de *Bacillus firmus* I-1582 + TX, *Bacillus macerans* + TX, *Bacillus marismortui* + TX, *Bacillus megaterium* + TX, estirpe de *Bacillus mycoides* AQ726 + TX, *Bacillus papillae* (Milky Spore

Powder®) + TX, *Bacillus pumilus* spp. + TX, estirpe de *Bacillus pumilus* GB34 (Yield Shield®) + TX, estirpe de *Bacillus pumilus* AQ717 + TX, estirpe de *Bacillus pumilus* QST 2808 (Sonata® + TX, Ballad Plus®) + TX, *Bacillus sphaericus* (VectoLex®) + TX, *Bacillus* spp. + TX, estirpe de *Bacillus* spp. AQ175 + TX, estirpe de *Bacillus* spp. AQ177 + TX, estirpe de *Bacillus* spp. AQ178 + TX, estirpe de *Bacillus subtilis* QST 713 (CEASE® + TX, Serenade® + TX, Rhapsody®) + TX, estirpe de *Bacillus subtilis* QST 714 (JAZZ®) + TX, estirpe de *Bacillus subtilis* AQ153 + TX, estirpe de *Bacillus subtilis* AQ743 + TX, estirpe de *Bacillus subtilis* QST3002 + TX, estirpe de *Bacillus subtilis* QST3004 + TX, estirpe de *Bacillus subtilis* var. *amyloliquefaciens* FZB24 (Taegro® + TX, Rhizopro®) + TX, *Bacillus thuringiensis* Cry 2Ae + TX, *Bacillus thuringiensis* Cry1Ab + TX, *Bacillus thuringiensis* aizawai GC 91 (Agree®) + TX, *Bacillus thuringiensis* israelensis (BMP123® + TX, Aquabac® + TX, VectoBac®) + TX, *Bacillus thuringiensis* kurstaki (Javelin® + TX, Deliver® + TX, CryMax® + TX, Bonide® + TX, Scutella WP® + TX, Turilav WP® + TX, Astuto® + TX, Dipel WP® + TX, Biobit® + TX, Foray®) + TX, *Bacillus thuringiensis* kurstaki BMP 123 (Baritone®) + TX, *Bacillus thuringiensis* kurstaki HD-1 (Bioprotec-CAF / 3P®) + TX, estirpe de *Bacillus thuringiensis* BD#32 + TX, estirpe de *Bacillus thuringiensis* AQ52 + TX, *Bacillus thuringiensis* var. aizawai (XenTari® + TX, DiPel®) + TX, bacteria spp. (GROWMEND® + TX, GROWSWEET® + TX, Shootup®) + TX, bacteriófago de *Clavigralla michiganensis* (AgriPhage®) + TX, Bakflor® + TX, *Beauveria bassiana* (Beaugenic® + TX, Brocaril WP®) + TX, *Beauveria bassiana* GHA (Mycotrol ES® +

TX, Mycotrol O® + TX, BotaniGuard® + TX, Beauveria brongniartii (Engerlingspilz® + TX, Schweizer Beauveria® + TX, Melocont®) + TX, Beauveria spp. + TX, Botrytis cinerea + TX, Bradyrhizobium japonicum (TerraMax®) + TX, Brevibacillus brevis + TX, Bacillus thuringiensis tenebrionis (Novodor®) + TX, BtBooster + TX, Burkholderia cepacia (Deny® + TX, Intercept® + TX, Blue Circle®) + TX, Burkholderia gladii + TX, Burkholderia gladioli + TX, Burkholderia spp. + TX, fungo de cardo canadense (CBH Canadian Bioherbicide®) + TX, Candida butyri + TX, Candida famata + TX, Candida fructus + TX, Candida glabrata + TX, Candida guilliermondii + TX, Candida melibiosica + TX, estirpe de Candida oleophila O + TX, Candida parapsilosis + TX, Candida pelliculosa + TX, Candida pulcherrima + TX, Candida reukaufii + TX, Candida saitoana (Bio-Coat® + TX, Biocure®) + TX, Candida sake + TX, Candida spp. + TX, Candida tenius + TX, Cedecea dravisa + TX, Cellulomonas flavigena + TX, Chaetomium cochlioides (Nova-Cide®) + TX, Chaetomium globosum (Nova-Cide®) + TX, estirpe de Chromobacterium subtsugae PRAA4-1T (Grandevó®) + TX, Cladosporium cladosporioides + TX, Cladosporium oxysporum + TX, Cladosporium chlorocephalum + TX, Cladosporium spp. + TX, Cladosporium tenuissimum + TX, Clonostachys rosea (EndoFine®) + TX, Colletotrichum acutatum + TX, Coniothyrium minitans (Cotans WG®) + TX, Coniothyrium spp. + TX, Cryptococcus albidus (YIELDPLUS®) + TX, Cryptococcus humicola + TX, Cryptococcus infirmo-miniatus + TX, Cryptococcus laurentii + TX, Cryptophlebia leucotreta granulovirus (Cryptex®) + TX, Cupriavidus campinensis + TX,

Cydia pomonella granulovirus (CYD-X®) + TX, *Cydia pomonella granulovirus* (Madex® + TX, Madex Plus® + TX, Madex Max/Carpovirusine®) + TX, *Cylindrobasidium laeve* (Stumpout®) + TX, *Cylindrocladium* + TX, *Debaryomyces hansenii* + TX, *Drechslera hawaiiensis* + TX, *Enterobacter cloacae* + TX, *Enterobacteriaceae* + TX, *Entomophthora virulenta* (Vektor®) + TX, *Epicoccum nigrum* + TX, *Epicoccum purpurascens* + TX, *Epicoccum* spp. + TX, *Filobasidium floriforme* + TX, *Fusarium acuminatum* + TX, *Fusarium chlamydosporum* + TX, *Fusarium oxysporum* (Fusaclean® / Biofox C®) + TX, *Fusarium proliferatum* + TX, *Fusarium* spp. + TX, *Galactomyces geotrichum* + TX, *Gliocladium catenulatum* (Primastop® + TX, Prestop®) + TX, *Gliocladium roseum* + TX, *Gliocladium* spp. (SoilGard®) + TX, *Gliocladium virens* (Soilgard®) + TX, *Granulovirus* (Granupom®) + TX, *Halobacillus halophilus* + TX, *Halobacillus litoralis* + TX, *Halobacillus trueperi* + TX, *Halomonas* spp. + TX, *Halomonas subglaciescola* + TX, *Halovibrio variabilis* + TX, *Hanseniaspora uvarum* + TX, *Helicoverpa armigera nucleopolyhedrovirus* (Helicovex®) + TX, *Helicoverpa zea nuclear polyhedrosis virus* (Gemstar®) + TX, *Isoflavona - formononetina* (Myconate®) + TX, *Kloeckera apiculata* + TX, *Kloeckera* spp. + TX, *Lagenidium giganteum* (Laginex®) + TX, *Lecanicillium longisporum* (Vertiblast®) + TX, *Lecanicillium muscarium* (Vertikil®) + TX, *Lymantria Dispar nucleopolyhedrosis virus* (Disparvirus®) + TX, *Marinococcus halophilus* + TX, *Meira geulakonigii* + TX, *Metarhizium anisopliae* (Met52®) + TX, *Metarhizium anisopliae* (Destruxin WP®) + TX, *Metschnikowia fruticola* (Shemer®) + TX, *Metschnikowia pulcherrima* + TX, *Microdochium dimerum*

(Antibot®) + TX, *Micromonospora coerulea* + TX,
Microsphaeropsis ochracea + TX, *Muscodor albus* 620
 (Muscudor®) + TX, estirpe de *Muscodor roseus* A3-5 + TX,
Mycorrhizae spp. (AMykor® + TX, Root Maximizer®) + TX,
 estirpe de *Myrothecium verrucaria* AARC-0255 (DiTera®) + TX,
 BROS PLUS® + TX, estirpe de *Ophiostoma piliferum* D97
 (Sylvanex®) + TX, *Paecilomyces farinosus* + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (PFR-97® + TX, PreFeRal®) + TX, *Paecilomyces linacinus* (Biostat WP®) + TX, estirpe de *Paecilomyces lilacinus* 251 (MeloCon WG®) + TX, *Paenibacillus polymyxa* + TX, *Pantoea agglomerans* (BlightBan C9-1®) + TX, *Pantoea* spp. + TX, *Pasteuria* spp. (Econem®) + TX, *Pasteuria nishizawae* + TX, *Penicillium aurantiogriseum* + TX, *Penicillium billai* (Jumpstart® + TX, TagTeam®) + TX, *Penicillium brevicompactum* + TX, *Penicillium frequentans* + TX, *Penicillium griseofulvum* + TX, *Penicillium purpurogenum* + TX, *Penicillium* spp. + TX, *Penicillium viridicatum* + TX, *Phlebiopsis gigantean* (Rotstop®) + TX, bactérias solubilizantes de fosfato (Phosphomeal®) + TX, *Phytophthora cryptogea* + TX, *Phytophthora palmivora* (Devine®) + TX, *Pichia anomala* + TX, *Pichia guillermondii* + TX, *Pichia membranaefaciens* + TX, *Pichia onychis* + TX, *Pichia stipites* + TX, *Pseudomonas aeruginosa* + TX, *Pseudomonas aureofasciens* (Spot-Less Biofungicide®) + TX, *Pseudomonas cepacia* + TX, *Pseudomonas chlororaphis* (AtEze®) + TX, *Pseudomonas corrugate* + TX, estirpe de *Pseudomonas fluorescens* A506 (BlightBan A506®) + TX, *Pseudomonas putida* + TX, *Pseudomonas reactans* + TX, *Pseudomonas* spp. + TX, *Pseudomonas syringae* (Bio-Save®) + TX, *Pseudomonas viridiflava* + TX, *Pseudomonas fluorescens*

(Zequanox®) + TX, estirpe de *Pseudozyma flocculosa* PF-A22 UL (Sporodex L®) + TX, *Puccinia canaliculata* + TX, *Puccinia thlaspeos* (Wood Warrior®) + TX, *Pythium paroecandrum* + TX, *Pythium oligandrum* (Polygandron® + TX, Polyversum®) + TX, *Pythium periplocum* + TX, *Rhanella aquatilis* + TX, *Rhanella* spp. + TX, *Rhizobia* (Dormal® + TX, Vault®) + TX, *Rhizoctonia* + TX, estirpe de *Rhodococcus globerulus* AQ719 + TX, *Rhodosporidium diobovatum* + TX, *Rhodosporidium toruloides* + TX, *Rhodotorula* spp. + TX, *Rhodotorula glutinis* + TX, *Rhodotorula graminis* + TX, *Rhodotorula mucilagnosa* + TX, *Rhodotorula rubra* + TX, *Saccharomyces cerevisiae* + TX, *Salinococcus roseus* + TX, *Sclerotinia minor* + TX, *Sclerotinia minor* (SARRITOR®) + TX, *Scytalidium* spp. + TX, *Scytalidium uredinicola* + TX, *Spodoptera exigua nuclear polyhedrosis virus* (Spod-X® + TX, Spexit®) + TX, *Serratia marcescens* + TX, *Serratia plymuthica* + TX, *Serratia* spp. + TX, *Sordaria fimicola* + TX, *Spodoptera littoralis nucleopolyhedrovirus* (Littovir®) + TX, *Sporobolomyces roseus* + TX, *Stenotrophomonas maltophilia* + TX, *Streptomyces ahygroscopicus* + TX, *Streptomyces albaduncus* + TX, *Streptomyces exfoliates* + TX, *Streptomyces galbus* + TX, *Streptomyces griseoplanus* + TX, *Streptomyces griseoviridis* (Mycostop®) + TX, *Streptomyces lydicus* (Actinovate®) + TX, *Streptomyces lydicus* WYEC-108 (ActinoGrow®) + TX, *Streptomyces violaceus* + TX, *Tilletiopsis minor* + TX, *Tilletiopsis* spp. + TX, *Trichoderma asperellum* (T34 Biocontrol®) + TX, *Trichoderma gamsii* (Tenet®) + TX, *Trichoderma atroviride* (Plantmate®) + TX, *Trichoderma hamatum* TH 382 + TX, *Trichoderma harzianum rifai* (Mycostar®)

+ TX, *Trichoderma harzianum* T-22 (Trianum-P® + TX, PlantShield HC® + TX, RootShield® + TX, Trianum-G®) + TX, *Trichoderma harzianum* T-39 (Trichodex®) + TX, *Trichoderma inhamatum* + TX, *Trichoderma koningii* + TX, *Trichoderma* spp. LC 52 (Sentinel®) + TX, *Trichoderma lignorum* + TX, *Trichoderma longibrachiatum* + TX, *Trichoderma polysporum* (Binab T®) + TX, *Trichoderma taxi* + TX, *Trichoderma virens* + TX, *Trichoderma virens* (anteriormente Gliocladium virens GL-21) (SoilGuard®) + TX, *Trichoderma viride* + TX, estirpe de *Trichoderma viride* ICC 080 (Remedier®) + TX, *Trichosporon pullulans* + TX, *Trichosporon* spp. + TX, *Trichothecium* spp. + TX, *Trichothecium roseum* + TX, estirpe de *Typhula phacorrhiza* 94670 + TX, estirpe de *Typhula phacorrhiza* 94671 + TX, *Ulocladium atrum* + TX, *Ulocladium oudemansii* (Botry-Zen®) + TX, *Ustilago maydis* + TX, várias bactérias e micronutrientes suplementares (Natural II®) + TX, vários fungos (Millennium Microbes®) + TX, *Verticillium chlamydosporium* + TX, *Verticillium lecanii* (Mycotal® + TX, Vertalec®) + TX, Vip3Aa20 (VIPtera®) + TX, *Virgibacillus marismortui* + TX, *Xanthomonas campestris* pv. *Poae* (Camperico®) + TX, *Xenorhabdus bovienii* + TX, *Xenorhabdus nematophilus*; e

Extractos vegetais incluindo: óleo de pinheiro (Retenol®) + TX, azadirahina (Plasma Neem Oil® + TX, AzaGuard® + TX, MeemAzal® + TX, Molt-X® + TX, Botanical IGR (Neemazad® + TX, Neemix®) + TX, óleo de canola (Lilly Miller Vegol®) + TX, *Chenopodium ambrosioides* near *ambrosioides* (Requiem®) + TX, extrato de *Chrysanthemum* (Crisant®) + TX, extrato de óleo de nim (Trilogy®) + TX, óleos essenciais de *Labiatae* (Botania®)

+ TX, extratos de óleo de cravo, alecrim, hortelã-pimenta e tomilho (Garden insect killer®) + TX, Glicinabetaína (Greenstim®) + TX, alho + TX, óleo de capim-limão (GreenMatch®) + TX, óleo de nim + TX, *Nepeta cataria* (Óleo de nepenta) + TX, *Nepeta catarina* + TX, nicotina + TX, óleo de orégano (MossBuster®) + TX, óleo de *Pedaliaceae* (Nematon®) + TX, piretro + TX, *Quillaja saponaria* (NemaQ®) + TX, *Reynoutria sachalinensis* (Regalia® + TX, Sakalia®) + TX, rotenona (Eco Roten®) + TX, extrato vegetal de *Rutaceae* (Soleo®) + TX, óleo de soja (Ortho ecosense®) + TX, óleo da árvora do chá (Timorex Gold®) + TX, óleo de tomilho + TX, AGNIQUE® MMF + TX, BugOil® + TX, mistura de extratos de alecrim, sésamo, hortelã-pimenta, tomilho e canela (EF 300®) + TX, mistura de extrato de cravo, alecrim e hortelã-pimenta (EF 400®) + TX, mistura de óleo de cravo, hortelã-pimenta e alho e hortelã (Soil Shot®) + TX, caulim (Screen®) + TX, glucama de armazenamento de algas marrons (Laminarin®); e feromônios incluindo: feromônio do verme do fogo de cabeça negra (3M Sprayable Blackheaded Fireworm Pheromone®) + TX, Feromônio da mariposa (Paramount dispenser-(CM) / Isomate C-Plus®) + TX, Feromônio da traça das bagas da uva (3M MEC-GBM Sprayable Pheromone®) + TX, Feromônio de enrolador de folhas (3M MEC - LR Sprayable Pheromone®) + TX, Muscamona (Snip7 Fly Bait® + TX, Starbar Premium Fly Bait®) + TX, Feromônio da traça oriental da fruta (3M oriental fruit moth sprayable pheromone®) + TX, Feromônio da broca do pessegueiro (Isomate-P®) + TX, Feromônio do verme do tomate (3M Sprayable pheromone®) + TX, Pó de entostat (extrato da palmeira) (Exosex CM®) + TX, (E + TX, Z + TX, Z)-3 + TX, 8 + TX, Acetato

de 11-tetradecatrienila + TX, (Z + TX, Z + TX, E)-7 + TX, 11 + TX, 13-Hexadecatrienal + TX, (E + TX, Z)-7 + TX, Acetato de 9-dodecadien-1-ila + TX, 2-Metil-1-butanol + TX, Acetato de cálcio + TX, Scenturion® + TX, Biolure® + TX, Check-Mate® + TX, Senecioato de lavandulila; e

Macrobianos incluindo: *Aphelinus abdominalis* + TX, *Aphidius ervi* (*Aphelinus*-System®) + TX, *Acerophagus papaya* + TX, *Adalia bipunctata* (*Adalia*-System®) + TX, *Adalia bipunctata* (*Adaline*®) + TX, *Adalia bipunctata* (*Aphidalia*®) + TX, *Ageniaspis citricola* + TX, *Ageniaspis fuscicollis* + TX, *Amblyseius andersoni* (*Anderline*® + TX, *Andersoni*-System®) + TX, *Amblyseius californicus* (*Amblyline*® + TX, *Spical*®) + TX, *Amblyseius cucumeris* (*Thripex*® + TX, *Bugline cucumeris*®) + TX, *Amblyseius fallacis* (*Fallacis*®) + TX, *Amblyseius swirskii* (*Bugline swirskii*® + TX, *Swirskii-Mite*®) + TX, *Amblyseius womersleyi* (*WomerMite*®) + TX, *Amitus hesperidum* + TX, *Anagrus atomus* + TX, *Anagyrus fusciventris* + TX, *Anagyrus kamali* + TX, *Anagyrus loecki* + TX, *Anagyrus pseudococcii* (*Citripar*®) + TX, *Anicetus benefices* + TX, *Anisopteromalus calandrae* + TX, *Anthocoris nemoralis* (*Anthocoris*-System®) + TX, *Aphelinus abdominalis* (*Apheline*® + TX, *Aphiline*®) + TX, *Aphelinus asychis* + TX, *Aphidius colemani* (*Ahipar*®) + TX, *Aphidius ervi* (*Ervipar*®) + TX, *Aphidius gifuensis* + TX, *Aphidius matricariae* (*Ahipar-M*®) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (*Aphidend*®) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (*Aphidoline*®) + TX, *Aphytis lingnanensis* + TX, *Aphytis melinus* + TX, *Aprostocetus hagenowii* + TX, *Atheta coriaria* (*Staphyline*®) + TX, *Bombus* spp. + TX, *Bombus terrestris* (*Natupol Beehive*®) + TX, *Bombus terrestris*

(Beeline® + TX, Tripol®) + TX, *Cephalonomia stephanoderis* + TX, *Chilocorus nigritus* + TX, *Chrysoperla carnea* (Chrysoline®) + TX, *Chrysoperla carnea* (Chrysopa®) + TX, *Chrysoperla rufilabris* + TX, *Cirrospilus ingenuus* + TX, *Cirrospilus quadristriatus* + TX, *Citrostichus phyllocnistoides* + TX, *Closterocerus chamaeleon* + TX, *Closterocerus* spp. + TX, *Coccidoxenoides perminutus* (Planopar®) + TX, *Coccophagus cowperi* + TX, *Coccophagus lycimnia* + TX, *Cotesia flavipes* + TX, *Cotesia plutellae* + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (Cryptobug® + TX, Cryptoline®) + TX, *Cybocephalus nipponicus* + TX, *Dacnusa sibirica* + TX, *Dacnusa sibirica* (Minusa®) + TX, *Diglyphus isaea* (Diminex®) + TX, *Delphastus catalinae* (Delphastus®) + TX, *Delphastus pusillus* + TX, *Diachasmimorpha krausii* + TX, *Diachasmimorpha longicaudata* + TX, *Diaparsis jucunda* + TX, *Diaphorencyrtus aligarhensis* + TX, *Diglyphus isaea* + TX, *Diglyphus isaea* (Miglyphus® + TX, Digline®) + TX, *Dacnusa sibirica* (DacDigline® + TX, Minex®) + TX, *Diversinervus* spp. + TX, *Encarsia citrina* + TX, *Encarsia formosa* (Encarsia max® + TX, Encarline® + TX, En-Strip®) + TX, *Eretmocerus eremicus* (Enermix®) + TX, *Encarsia guadeloupae* + TX, *Encarsia haitiensis* + TX, *Episyrphus balteatus* (Syrphidend®) + TX, *Eretmoceris siphonini* + TX, *Eretmocerus californicus* + TX, *Eretmocerus eremicus* (Ercal® + TX, Eretline e®) + TX, *Eretmocerus eremicus* (Bemimix®) + TX, *Eretmocerus hayati* + TX, *Eretmocerus mundus* (Bemipar® + TX, Eretline m®) + TX, *Eretmocerus siphonini* + TX, *Exochomus quadripustulatus* + TX, *Feltiella acarisuga* (Spidend®) + TX, *Feltiella acarisuga* (Feltiline®) + TX, *Fopius arisanus* + TX, *Fopius ceratitivorus*

+ TX, *Formononetina* (Wirless Beehome®) + TX, *Franklinothrips vespiformis* (Vespop®) + TX, *Galendromus occidentalis* + TX, *Goniozus legneri* + TX, *Habrobracon hebetor* + TX, *Harmonia axyridis* (HarmoBeetle®) + TX, *Heterorhabditis* spp. (Lawn Patrol®) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* (NemaShield HB® + TX, Nemaseek® + TX, Terranem-Nam® + TX, Terranem® + TX, Larvanem® + TX, B-Green® + TX, NemAttack ® + TX, Nematop®) + TX, *Heterorhabditis megidis* (Nemasys H® + TX, BioNem H® + TX, Exhibitline hm® + TX, Larvanem-M®) + TX, *Hippodamia convergens* + TX, *Hypoaspis aculeifer* (Aculeifer-System® + TX, Entomite-A®) + TX, *Hypoaspis miles* (Hypoline m® + TX, Entomite-M®) + TX, *Lbalia leucospoides* + TX, *Lecanoideus floccissimus* + TX, *Lemophagus errabundus* + TX, *Leptomastidea abnormis* + TX, *Leptomastix dactylopii* (Leptopar®) + TX, *Leptomastix epona* + TX, *Lindorus lophanthae* + TX, *Lipolexis oregmae* + TX, *Lucilia caesar* (Natufly®) + TX, *Lysiphlebus testaceipes* + TX, *Macrolophus caliginosus* (Mirical-N® + TX, Macroline c® + TX, Mirical®) + TX, *Mesoseiulus longipes* + TX, *Metaphycus flavus* + TX, *Metaphycus lounsburyi* + TX, *Micromus angulatus* (Milacewing®) + TX, *Microterys flavus* + TX, *Muscidifurax raptorellus* e *Spalangia cameroni* (Biopar®) + TX, *Neodryinus typhlocybae* + TX, *Neoseiulus californicus* + TX, *Neoseiulus cucumeris* (THRYPEX®) + TX, *Neoseiulus fallacis* + TX, *Nesideocoris tenuis* (NesidioBug® + TX, Nesibug®) + TX, *Ophyra aenescens* (Biofly®) + TX, *Orius insidiosus* (Thripor-I® + TX, Oriline i®) + TX, *Orius laevigatus* (Thripor-L® + TX, Oriline l®) + TX, *Orius majusculus* (Oriline m®) + TX, *Orius strigicollis* (Thripor-S®) + TX, *Pauesia juniperorum* + TX, *Pediobius foveolatus* +

TX, *Phasmarhabditis hermaphrodita* (Nemaslug®) + TX,
Phymastichus coffea + TX, *Phytoseiulus macropilus* + TX,
Phytoseiulus persimilis (Spidex® + TX, Phytoline p®) + TX,
Podisus maculiventris (Podisus®) + TX, *Pseudacteon curvatus*
+ TX, *Pseudacteon obtusus* + TX, *Pseudacteon tricuspis* + TX,
Pseudaphycus maculipennis + TX, *Pseudoleptomastix mexicana* +
TX, *Psyllaephagus pilosus* + TX, *Psyttalia concolor*
(complexo) + TX, *Quadrastichus* spp. + TX, *Rhyzobius*
lophanthae + TX, *Rodolia cardinalis* + TX, *Rumina decollata*
+ TX, *Semielacher petiolatus* + TX, *Sitobion avenae*
(Ervibank®) + TX, *Steinernema carpocapsae* (Nematac C® + TX,
Millenium® + TX, BioNem C® + TX, NemAttack® + TX, Nemastar®
+ TX, Capsanem®) + TX, *Steinernema feltiae* (NemaShield® +
TX, Nemasys F® + TX, BioNem F® + TX, Steinernema-System® +
TX, NemAttack® + TX, Nemaplus® + TX, Exhibitline sf® + TX,
Scia-rid® + TX, Entonem®) + TX, *Steinernema kraussei* (Nemasys
L® + TX, BioNem L® + TX, Exhibitline srb®) + TX, *Steinernema*
riobrave (BioVector® + TX, BioVektor®) + TX, *Steinernema*
scapterisci (Nematac S®) + TX, *Steinernema* spp. + TX,
Steinernematid spp. (Guardian Nematodes®) + TX, *Stethorus*
punctillum (Stethorus®) + TX, *Tamarixia radiate* + TX,
Tetrastichus setifer + TX, *Thripobius semiluteus* + TX,
Torymus sinensis + TX, *Trichogramma brassicae* (Tricholine
b®) + TX, *Trichogramma brassicae* (Tricho-Strip®) + TX,
Trichogramma evanescens + TX, *Trichogramma minutum* + TX,
Trichogramma ostriniae + TX, *Trichogramma platneri* + TX,
Trichogramma pretiosum + TX, *Xanthopimpla stemmator*; e
outros biológicos incluindo: ácido abscísico + TX, bioSea®
+ TX, *Chondrostereum purpureum* (Chontrol Paste®) + TX,

Colletotrichum gloeosporioides (Collego®) + TX, Octanoato de Cobre (Cueva®) + TX, Armadilhas Delta (Trapline d®) + TX, *Erwinia amylovora* (Harpina) (ProAct® + TX, Ni-HIBIT Gold CST®) + TX, Ferri-fosfato (Ferramol®) + TX, Armadilhas de funil (Trapline y®) + TX, Gallex® + TX, Grower's Secret® + TX, Homo-brassonolida + TX, Fosfato de Ferro (Lilly Miller Worry Free Ferramol Slug & Snail Bait®) + TX, Armadilha de granizo MCP (Trapline f®) + TX, *Microctonus hyperodae* + TX, *Mycoleptodiscus terrestris* (Des-X®) + TX, BioGain® + TX, Aminomite® + TX, Zenox® + TX, Armadilha de feromônios (Thripline ams®) + TX, bicarbonato de potássio (MilStop®) + TX, sais de potássio de ácidos graxos (Sanova®) + TX, solução de silicato de potássio (Sil-Matrix®) + TX, iodeto de potássio + tiocinato de potássio (Enzicur®) + TX, SuffOil-X® + TX, Veneno de aranha + TX, *Nosema locustae* (Semaspore Organic Grasshopper Control®) + TX, Armadilhas pegajosas (Trapline YF® + TX, Rebell Amarillo®) + TX e Armadilhas (Takitrapline y + b®) + TX.

[0172] As referências entre parênteses após os ingredientes ativos, por exemplo, [3878-19-1] referem-se ao Número de Registro do Chemical Abstracts. Os parceiros de mistura acima descritos são conhecidos. Quando os ingredientes ativos estão incluídos no "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; Décima Terceira Edição; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council], são descritos aí com o número de entrada dado entre parênteses curvos aqui acima para o composto particular; por exemplo, o composto "abamectina" é descrito sob o número de entrada (1). Quando "[CCN]" é adicionado

acima neste documento ao composto particular, o composto em questão está incluído no "Compendium of Pesticide Common Names", que é acessado pela internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright © 1995-2004]; por exemplo, o composto "acetoprol" está descrito no endereço da internet <http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>.

[0173] No presente documento, a maioria dos ingredientes ativos descritos acima são denominados por um dito "nome comum", o "nome comum ISO" relevante ou um outro "nome comum" que é usado em casos particulares. Se a designação não for um "nome comum", a natureza da designação alternativa usada é dada entre parênteses para o composto particular; neste caso, é usado o nome IUPAC, o nome IUPAC/do Chemical Abstracts, um "nome químico", um "nome tradicional", um "nome do composto" ou um "código de desenvolvimento" ou, se nenhuma dessas designações nem um "nome comum" for usado, é usado um "nome alternativo". "Nº Reg. CAS" designa o Número de Registro do Chemical Abstracts.

[0174] A mistura de ingredientes ativos dos compostos da fórmula I selecionados das Tabelas 1 a 6 e P1 com ingredientes ativos descritos acima compreende um composto selecionado das Tabelas 1 a 6 e P1 e um ingrediente ativo como descrito acima preferencialmente em uma razão de mistura de 100:1 a 1:6000, especialmente de 50:1 a 1:50, mais especialmente em uma razão de 20:1 a 1:20, ainda mais especialmente de 10:1 a 1:10, muito especialmente de 5:1 e 1:5, sendo dada especial preferência a uma razão de 2:1 a 1:2, e sendo do mesmo modo preferencial uma razão de 4:1 a 2:1, acima de tudo uma razão de 1:1, ou 5:1, ou 5:2, ou 5:3,

ou 5:4, ou 4:1, ou 4:2, ou 4:3, ou 3:1, ou 3:2, ou 2:1, ou 1:5, ou 2:5, ou 3:5, ou 4:5, ou 1:4, ou 2:4, ou 3:4, ou 1:3, ou 2:3, ou 1:2, ou 1:600, ou 1:300, ou 1:150, ou 1:35, ou 2:35, ou 4:35, ou 1:75, ou 2:75, ou 4:75, ou 1:6000, ou 1:3000, ou 1:1500, ou 1:350, ou 2:350, ou 4:350, ou 1:750, ou 2:750, ou 4:750. Essas razões de mistura são em peso.

[0175] As misturas como descritas acima podem ser usadas em um método para controlar pragas, que compreende a aplicação de uma composição compreendendo uma mistura como descrita acima às pragas ou seu ambiente, com a exceção de um método de tratamento cirúrgico ou terapêutico do corpo humano ou animal e métodos diagnósticos praticados no corpo humano ou animal.

[0176] As misturas compreendendo um composto de fórmula I selecionado das Tabelas 1 a 6 e P1 e um ou mais ingredientes como descrito acima podem ser aplicadas, por exemplo, em uma única forma "pronta-a-misturar", em uma mistura para pulverização combinada composta por formulações separadas dos componentes dos ingredientes ativos individuais, tais como um "tanque de mistura", e em um uso combinado dos ingredientes ativos individuais quando aplicados de maneira sequencial, isto é, um a seguir ao outro, dentro de um período razoavelmente curto, tal como algumas horas ou dias. A ordem de aplicação dos compostos da fórmula I selecionados a partir das tabelas 1 a 6 e P1 e dos ingredientes ativos como descritos acima não é essencial para a realização da presente invenção.

[0177] As composições de acordo com a invenção podem também compreender outros auxiliares sólidos ou líquidos,

tais como estabilizadores, por exemplo óleos vegetais não epoxidados ou epoxidados (por exemplo, óleo de soja, óleo de colza ou óleo de coco epoxidado), antiespumas, por exemplo óleo de silicone, conservantes, reguladores da viscosidade, aglutinantes e/ou agentes de aderência, fertilizantes ou outros ingredientes ativos para se alcançarem efeitos específicos, por exemplo bactericidas, fungicidas, nematocidas, ativadores das plantas, moluscicidas ou herbicidas.

[0178] As composições de acordo com a invenção são preparadas de um modo conhecido *per se*, na ausência de auxiliares, por exemplo, por trituração, crivagem e/ou compressão de um ingrediente ativo sólido e na presença de pelo menos um auxiliar, por exemplo, por mistura íntima e/ou trituração do ingrediente ativo com o auxiliar (auxiliares). Estes processos para a preparação das composições e o uso dos compostos I para a preparação destas composições são também um objeto da invenção.

[0179] Os métodos de aplicação para as composições, isto é, os métodos de controle de pragas do tipo acima mencionado, tais como pulverização, atomização, empoeiramento, pincelamento, cobertura, dispersão ou derramamento - que devem ser selecionados para se adequarem aos objetivos desejados das circunstâncias prevalecentes - e o uso das composições para o controle de pragas do tipo acima mencionado, são outros objetos da invenção. Taxas típicas de concentração se encontram entre 0,1 e 1000 ppm, preferencialmente entre 0,1 e 500 ppm, de ingrediente ativo. A taxa de aplicação por hectare é geralmente de 1 a 2000 g

de ingrediente ativo por hectare, em particular de 10 a 1000 g/ha, preferencialmente de 10 a 600 g/ha.

[0180] Um método preferencial de aplicação na área de proteção de culturas é a aplicação à folhagem das plantas (aplicação foliar), sendo possível selecionar a frequência e taxa de aplicação para atender ao perigo de infestação com a praga em questão. Alternativamente, o ingrediente ativo pode alcançar as plantas através do sistema radicular (ação sistêmica), por encharcamento do local das plantas com uma composição líquida ou por incorporação do ingrediente ativo na forma sólida no local das plantas, por exemplo no solo, por exemplo na forma de grânulos (aplicação no solo). No caso de culturas de arrozais, tais grânulos podem ser calibrados no arrozal inundado.

[0181] Os compostos da invenção e suas composições são também apropriados para a proteção de material de propagação das plantas, por exemplo sementes, tais como frutos, tubérculos ou grãos, ou plantas de viveiro, contra pragas do tipo acima mencionado. O material de propagação pode ser tratado com o composto antes do plantio, por exemplo, uma semente pode ser tratada antes da semeadura. Alternativamente, o composto pode ser aplicado aos grãos de sementes (revestimento), ou por embebição dos grãos em uma composição líquida ou por aplicação de uma camada de uma composição sólida. É também possível aplicar as composições quando o material de propagação é plantado no local da aplicação, por exemplo no sulco da semente durante o processo de formação de fileiras. Estes métodos de tratamento para o material de propagação de plantas e o material de propagação

de plantas assim tratado são objetos adicionais da invenção. As taxas de tratamento típicas dependem da planta e praga/fungos a serem controlados e se encontram, em geral, entre 1 e 200 gramas por 100 kg de sementes, preferencialmente entre 5 e 150 gramas por 100 kg de sementes, tal como entre 10 e 100 gramas por 100 kg de sementes.

[0182] O termo semente abrange sementes e propágulos de plantas de todos os tipos incluindo mas não se limitando a sementes verdadeiras, pedaços de sementes, rebentos, calos, bulbos, frutos, tubérculos, grãos, rizomas, estacas, brotos de estacas e similares e significa em uma modalidade preferencial sementes verdadeiras.

[0183] A presente invenção comprehende também sementes revestidas ou tratadas com ou contendo um composto da fórmula I. O termo "revestidas ou tratadas com e/ou contendo" significa geralmente que o ingrediente ativo está majoritariamente na superfície da semente aquando da aplicação, embora uma parte maior ou menor do ingrediente possa penetrar no material de semente, dependendo do método de aplicação. Quando o referido produto de semente é (re)plantado, pode absorver o ingrediente ativo. Em uma modalidade, a presente invenção torna disponível um material de propagação de plantas ao qual está aderido um composto da fórmula (I). Adicionalmente, é por este meio tornada disponível uma composição comprehendendo um material de propagação de plantas tratado com um composto da fórmula (I).

[0184] O tratamento de sementes compreende todas as técnicas de tratamento de sementes adequadas conhecidas na técnica, tais como tratamento de sementes, revestimento de sementes, empoeiramento de sementes, embebição de sementes e peletização de sementes. A aplicação do tratamento de sementes com o composto da fórmula (I) pode ser realizada por quaisquer métodos conhecidos, tais como pulverização ou polvilhamento das sementes antes da semeadura ou durante a semeadura/plantação das sementes.

Exemplos Biológicos:

Exemplo B1: *Bemisia tabaci* (Mosca branca do algodão)

[0185] Discos de folhas de algodão foram colocados em ágar em placas de microtitulação de 24 poços e pulverizados com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm. Após secagem, os discos de folhas foram infestados com moscas brancas adultas. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 6 dias após incubação.

[0186] Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm:
P2, P5, P6, P8, P10, P11, P16, P17, P19, P20, P21, P22, P25, P27, P33, P35, P39, P40, P45, P46, P59, P64, P66, P67, P70, P77, P80, P81, P85, P86, P88, P90, P91, P94, P96, P100, P103, P106, P108 e P111.

Exemplo B2: *Diabrotica balteata* (Lagarta da raiz do milho)

[0187] Rebentos de milho, colocados em uma camada de ágar em placas de microtitulação de 24 poços, foram tratados com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm por pulverização. Após a

secagem, as placas foram infestadas com larvas L2 (6 a 10 por poço). As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade e à inibição do crescimento, em comparação com amostras não tratadas 4 dias após a infestação.

[0188] Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm:
P1, P2, P3, P5, P6, P7, P11, P12, P13, P14, P15, P16, P17, P18, P19, P20, P21, P22, P23, P25, P26, P27, P28, P29, P30, P32, P33, P34, P35, P36, P37, P38, P39, P40, P41, P43, P44, P45, P46, P48, P50, P52, P54, P55, P56, P58, P59, P60, P61, P64, P65, P66, P67, P70, P71, P72, P73, P75, P76, P77, P78, P82, P84, P85, P86, P87, P88, P89, P90, P91, P92, P93, P94, P95, P96, P98, P99, P100, P101, P102, P103, P104, P105, P106, P107, P108, P109, P110 e P111.

Exemplo B3: *Euschistus heros* (Percevejo marrom neotropical)

[0189] Pulverizaram-se folhas de soja em ágar, em placas de microtitulação de 24 poços, com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm. Após secagem, as folhas foram infestadas com ninfas N-2. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade em comparação com amostras não tratadas 5 dias após infestação.

[0190] Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm:

P4, P2, P3, P5, P6, P8, P11, P12, P15, P16, P18, P19, P20, P21, P22, P23, P25, P26, P27, P30, P32, P33, P34, 3P5, P36, P37, P38, P39, P40, P41, P42, P43, P44, P45, P46, P49, P50, P51, P52, P53, P54, P55, P56, P57, P58, P59, P60, P61, P62, P63, P64, P65, P66, P67, P68, P69, P70, P71, P72, P73, P75, P77, P81, P84, P85, P86, P88, P89, P90, P91, P92, P93, P94,

P95, P96, P97, P98, P99, P100, P101, P102, P103, P104, P106, P108, P109, P110 e P111.

Exemplo B4: *Myzus persicae* (Afídeo de pêssego verde)

[0191] Discos de folhas de girassol foram colocados em ágar em uma placa de microtitulação de 24 poços e pulverizados com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm. Após secagem, os discos de folhas foram infestados com uma população de afídeos de idades mistas. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 6 dias após a infestação.

[0192] Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm:

P1, P2, P3, P4, P5, P6, P8, P9, P11, P12, P15, P16, P18, P19, P20, P21, P22, P23, P25, P26, P27, P30, P32, P33, P34, P35, P36, P37, P39, P40, P41, P42, P43, P44, P45, P46, P49, P50, P51, P52, P53, P54, P55, P56, P57, P58, P59, P60, P61, P62, P63, P64, P65, P66, P67, P69, P70, P71, P72, P73, P75, P77, P78, P80, P81, P82, P84, P85, P86, P87, P88, P89, P90, P91, P92, P93, P94, P95, P96, P97, P98, P100, P101, P102, P103, P104, P105, P106, P108, P109, P110 e P111.

Exemplo B5: *Myzus persicae* (Afídeo de pêssego verde)

[0193] Raízes de plântulas de ervilha, infestadas com uma população de afídeos de idades mistas, foram colocadas diretamente nas soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 6 dias após a colocação das plântulas nas soluções de teste.

[0194] Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de teste de 24 ppm:

P3, P5, P6, P8, P9, P18, P22, P26, P27, P33, P34, P35, P37, P49, P53, P56, P58, P60, P61, P67, P70, P84, P87, P94, P102, P106, P109, P110 e P111.

Exemplo B6: *Plutella xylostella* (Traça das crucíferas)

[0195] Placas de microtitulação de 24 poços com dieta artificial foram tratadas com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm por pipetagem. Após a secagem, as placas foram infestadas com larvas L2 (10 a 15 por poço). As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade e à inibição do crescimento, em comparação com amostras não tratadas 5 dias após a infestação.

[0196] Os seguintes compostos deram um efeito de pelo menos 80% em pelo menos uma das duas categorias (mortalidade ou inibição do crescimento) a uma taxa de aplicação de 200 ppm:

P1, P2, P3, P4, P6, P7, P8, P9, P11, P12, P18, P26, P27, P32, P37, P43, P45, P51, P52, P53, P55, P56, P57, P58, P60, P61, P62, P63, P65, P69, P71, P72, P73, P75, P77, P80, P82, P84, P2, P5, P14, P15, P16, P17, P19, P20, P21, P22, P23, P24, P25, P28, P29, P34, P35, P36, P38, P39, P40, P41, P44, P46, P48, P50, P54, P59, P64, P66, P67, P70, P79, P81, P85, P86, P88, P89, P90, P91, P92, P93, P94, P95, P96, P97, P98, P99, P100, P101, P102, P103, P104, P105, P106, P107, P108, P109, P110 e P111.

Exemplo B7: *Spodoptera littoralis* (curuquerê do algodoeiro egípcio)

[0197] Discos de folhas de algodão foram colocados em ágar em placas de microtitulação de 24 poços e pulverizados

com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm. Após secagem, os discos de folhas foram infestados com cinco larvas L1. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade, efeito antialimentar e inibição do crescimento, em comparação com amostras não tratadas 3 dias após a infestação. O controle de *Spodoptera littoralis* por uma amostra de teste ocorre quando pelo menos um de entre mortalidade, efeito antialimentar e inibição do crescimento for superior à amostra não tratada.

[0198] Os seguintes compostos resultaram em um controle de pelo menos 80% a uma taxa de aplicação de 200 ppm:

P1, P2, P4, P5, P6, P7, P8, P11, P12, P14, P15, P16, P17, P18, P19, P20, P21, P22, P23, P24, P25, P27, P28, P29, P32, P34, P35, P36, P38, P39, P40, P41, P43, P44, P45, P46, P48, P50, P51, P52, P53, P54, P55, P56, P57, P59, P60, P61, P63, P64, P65, P66, P68, P69, P70, 71, P72, P77, P80, P82, P84, P85, P9, P86, P88, P89, P90, P91, P92, P93, P94, P95, P96, P97, P98, P100, P101, P102, P103, P104, P105, P106, P107, P108, P109, P110 e P111.

Exemplo B8: *Spodoptera littoralis* (curuquerê do algodoeiro egípcio)

[0199] Os compostos de teste foram aplicados com uma pipeta a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm em placas de 24 poços e foram misturados com ágar. Colocou-se sementes de alface no ágar e se fechou a placa de múltiplos poços com outra placa que também contém ágar. Passados 7 dias, as raízes absorveram o composto e a alface cresceu para a placa de tampa. As folhas de alface foram então cortadas para a placa de tampa. Ovos de *Spodoptera* foram

pipetados com um estêncil de plástico em um papel de *blotting* de gel úmido e a placa foi fechada com o mesmo. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade, efeito antialimentar e inibição do crescimento, em comparação com amostras não tratadas 6 dias após a infestação.

[0200] Os seguintes compostos deram um efeito de pelo menos 80% em pelo menos uma das três categorias (mortalidade, antialimentação ou inibição do crescimento) a uma taxa de teste de 12,5 ppm:

P2, P5, P6, P11, P16, P18, P19, P20, P21, P22, P25, P27, P32, P35, P39, P40, P41, P44, P46, P50, P52, P53, P54, P56, P57, P59, P61, 66, P70, P71, P72, P77, P82, P84, P85, P64, P86, P88, P89, P90, P91, P92, P93, P96, P100, P103, P104, P105 e P108.

Exemplo B9: *Tetranychus urticae* (ácaro-aranha de duas manchas)

[0201] Pulverizaram-se discos de folhas de feijoeiro em ágar, em placas de microtitulação de 24 poços, com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm. Após secagem, os discos de folhas foram infestados com uma população de ácaros de idades mistas. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade em uma população mista (estágios móveis) 8 dias após a infestação.

[0202] Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm:
P21, P25, P27, P35, P64, P71 e P110.

Exemplo B10: *Thrips tabaci* (Tripes da cebola)

[0203] Discos de folhas de girassol foram colocados em ágar em placas de microtitulação de 24 poços e pulverizados

com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm. Após secagem os discos de folhas foram infestados com uma população de tripes de idades mistas. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 6 dias após a infestação.

[0204] Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: P8, P11, P16, P17, P20, P21, P25, P85, P91, P94, P100, P106, P110 e P111.

Exemplo B11: *Frankliniella occidentalis* (Tripes de flores ocidentais)

[0205] Discos de folhas de girassol foram colocados em ágar em placas de microtitulação de 24 poços e pulverizados com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm. Após secagem, os discos de folhas foram infestados com uma população de *Frankliniella* de idades mistas. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 7 dias após a infestação.

[0206] Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: P5, P8, P11, P16, P17, P18, P19, P20, P21, P25, P27, P32, P35, P56, P70, P85, P89, P91, P92, P93, P94, P96, P100, P104, P106, P110 e P111.

Exemplo B12: Atividade contra *Aedes aegypti* (Mosquito da febre amarela)

[0207] Soluções de teste, a uma taxa de aplicação de 200 ppm em etanol, foram aplicadas a placas de cultura de tecidos de 12 poços. Logo que os depósitos estivessem secos, cinco *Aedes aegypti* fêmeas adultos com dois a cinco dias de idade

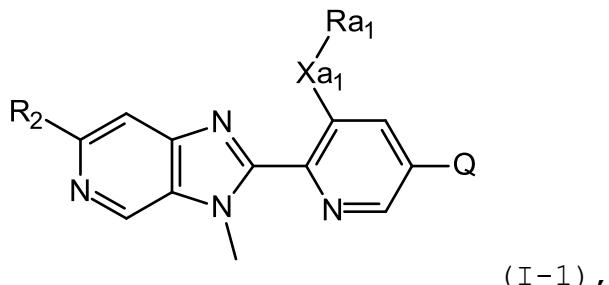
foram adicionados a cada poço, e sustentados com uma solução de sacarose a 10% em um plugue de algodão bruto. A avaliação da inativação foi feita uma hora após introdução, e a mortalidade foi avaliada às 24 e 48 horas após introdução.

[0208] Os seguintes compostos proporcionaram pelo menos 80% de controle de *Aedes aegypti* após 48h:

P2, P11, P16, P17, P18, P19, P20, P21, P25, P85, P86, P88, P89, P90, P92, P93, P94, P100, P101, P108, P110 e P111.

REIVINDICAÇÕES:

1. Composto da fórmula I-1



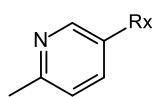
caracterizado pelo fato de que:

R₂ é haloalquilaC₁-C₄;

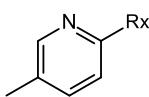
Xa₁ é S, SO ou SO₂;

Ra₁ é metila, etila, n-propila, i-propila ou ciclopropilmetila;

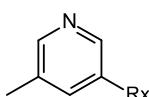
Q é selecionado do grupo consistindo nos heterociclos



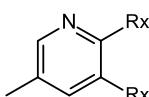
J-1a



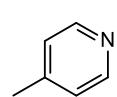
J-2a



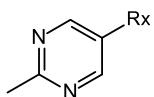
J-2b



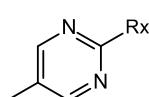
J-2c



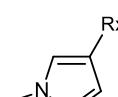
J-3



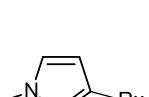
J-5a



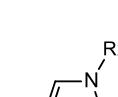
J-6a



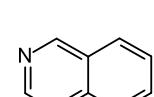
J-30a



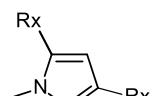
J-30b



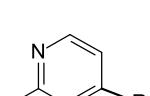
J-33a



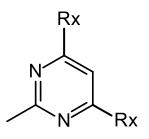
J-36



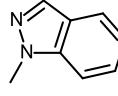
J-30c,



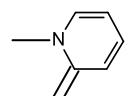
J-1b,



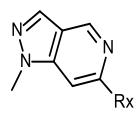
J-5b



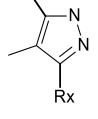
J-52



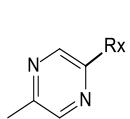
J-42,



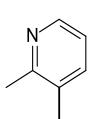
J-53



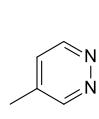
J-33b,



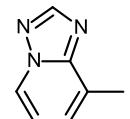
J-10a



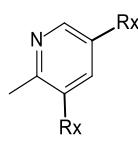
J-1c,



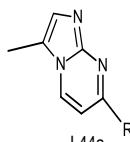
J-12



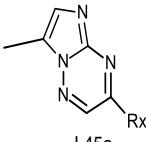
J-55



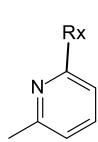
J-1d,



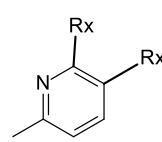
J-44a



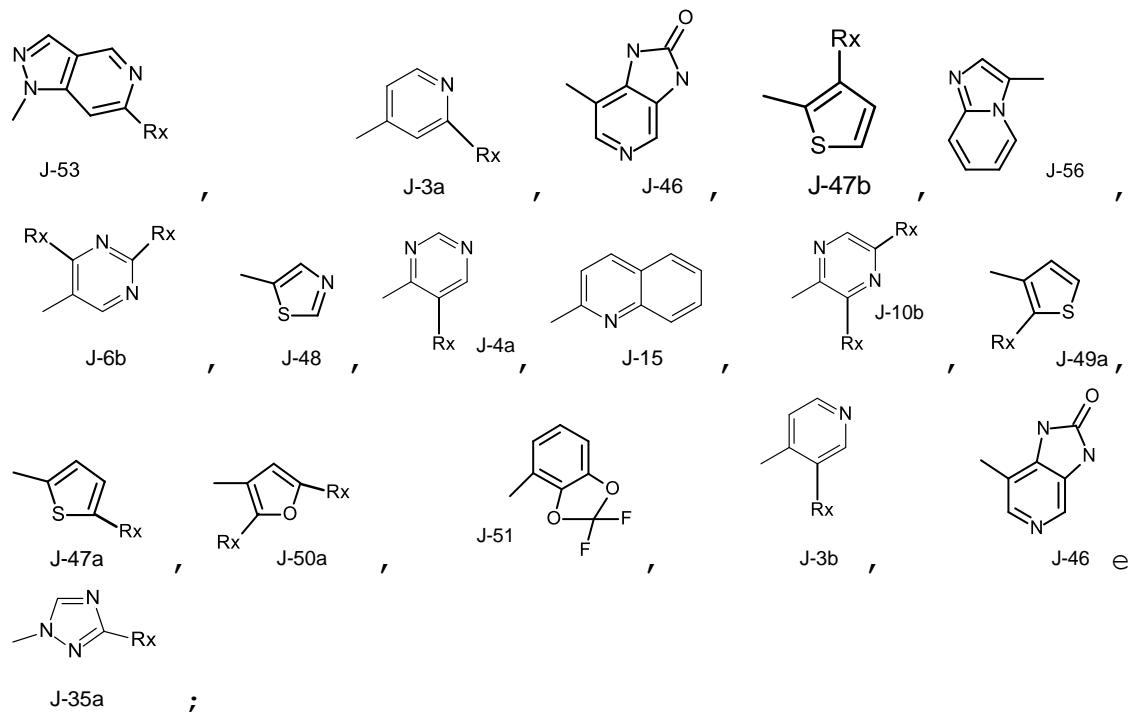
J-45a



J-1e,

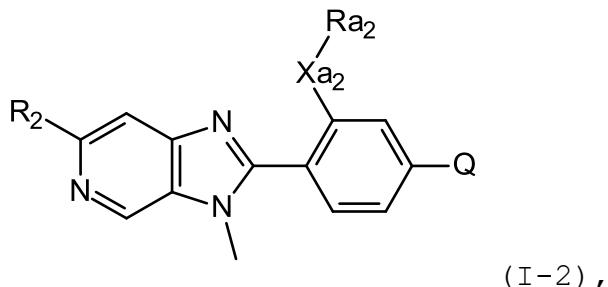


J-1f,



em que Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, amino, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, cicloalquilaC₃-C₆ e fenil, referido fenil pode ser mono- ou polissubstituído por halogênio; ou um sal ou N-óxido agroquimicamente aceitável de um composto de fórmula I-1.

2. Composto de fórmula I-2



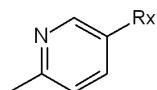
caracterizado pelo fato de que:

R_2 é haloalquila C_1-C_4 ;

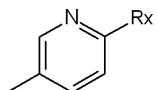
Xa₂ é S, SO ou SO₂; e

Ra₂ é metila, etila, n-propila, i-propila ou ciclopropilmetila

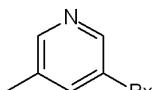
Q é selecionado do grupo consistindo nos heterociclos



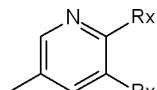
J-1a



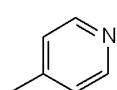
J-2a



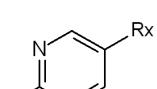
J-2b



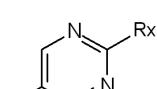
J-2c



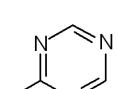
J-3



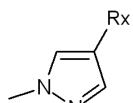
J-5a



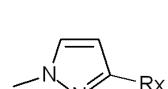
J-6a



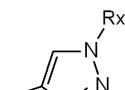
J-7



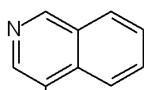
J-30a



J-30b



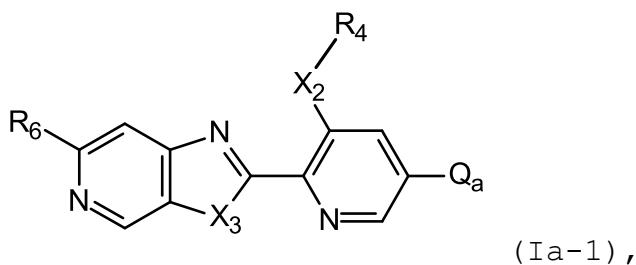
e



J-36

em que Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, amino, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, cicloalquilaC₃-C₆ e fenil, referido fenil pode ser mono- ou polissubstituído por halogênio; ou um sal ou N-óxido agroquimicamente aceitável de um composto de fórmula I-2.

3. Composto da fórmula Ia-1



caracterizado pelo fato de que:

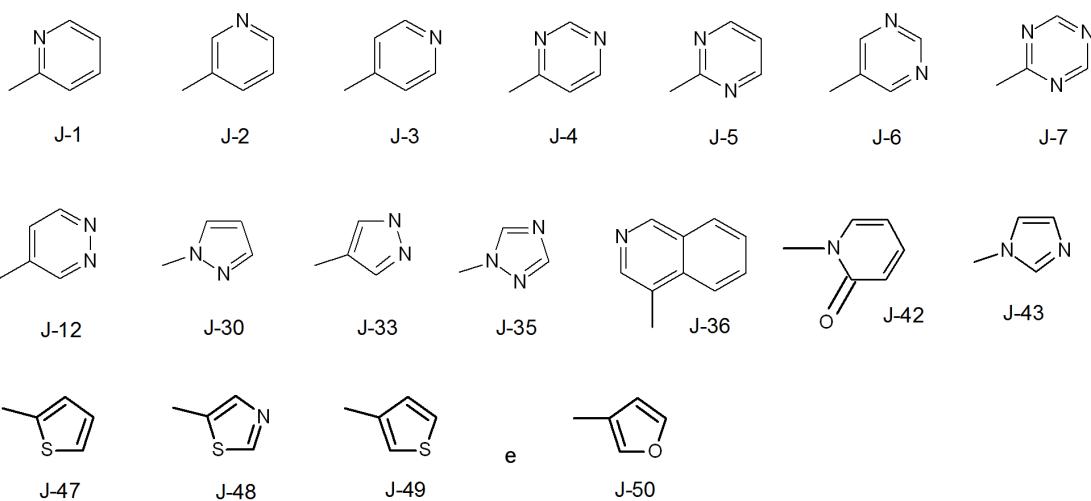
X₂ é S ou SO₂;

X₃ é N-(alquilaC₁-C₄);

R₄ é alquilaC₁-C₄;

R₆ é haloalquilaC₁-C₄; e

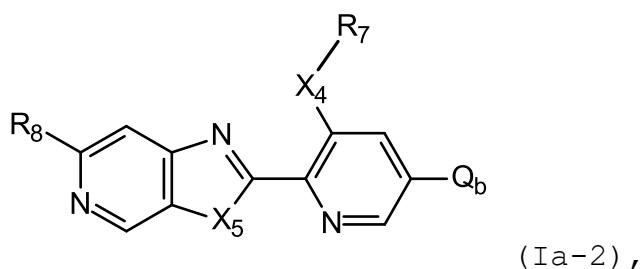
Q_a é selecionado do grupo consistindo nos heterociclos



em que cada grupo preferencial Q_a está mono-, di- ou trissubstituído por Rx, em que

cada Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, amino, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, cicloalquilaC₃-C₆ e fenil, referido fenil pode ser mono- ou polissubstituído por halogênio; ou um sal ou N-óxido agroquimicamente aceitável de um composto de fórmula Ia-1.

4. Composto da fórmula Ia-2



caracterizado pelo fato de que:

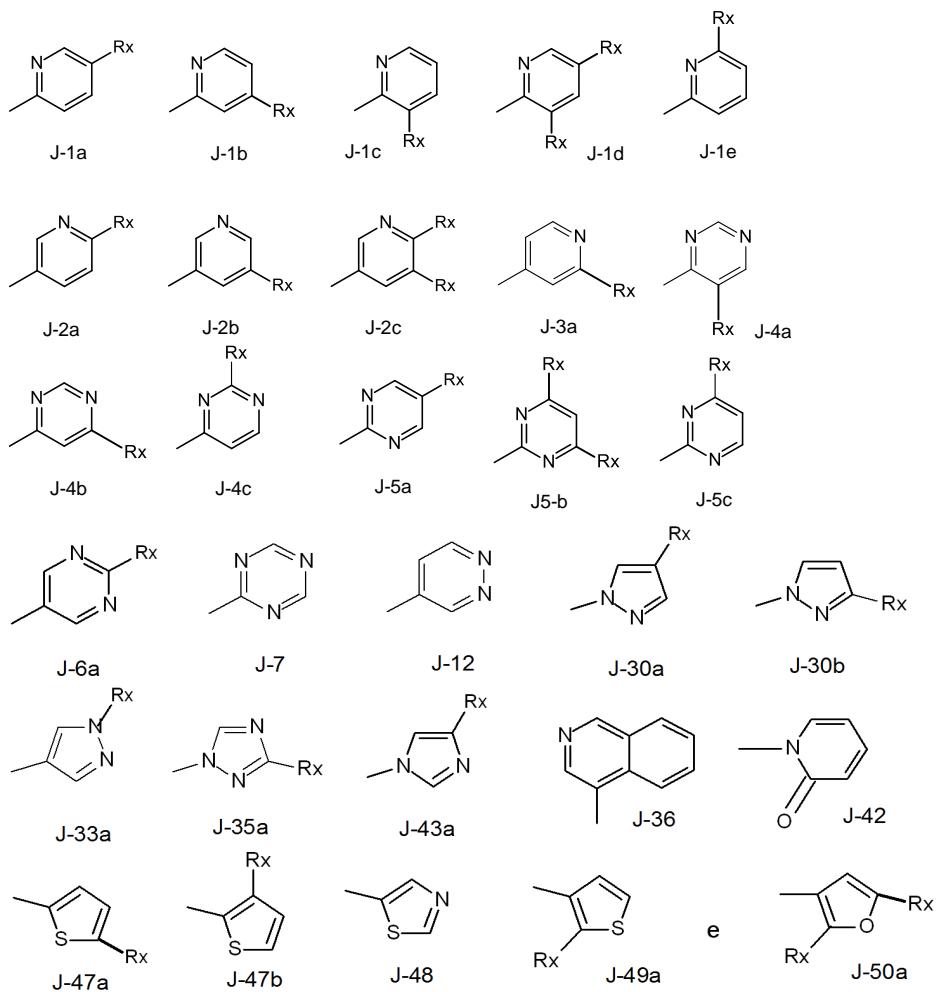
X₄ é SO₂;

X₅ é N-(alquilaC₁-C₄);

R₇ é alquilaC₁-C₄;

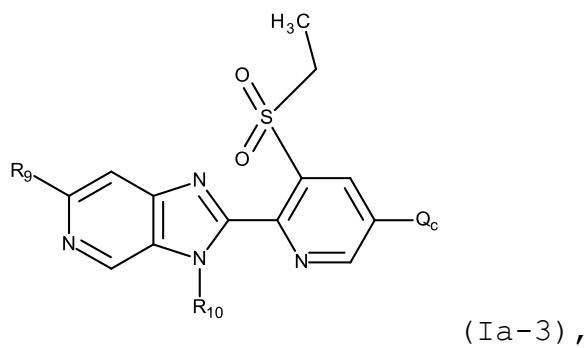
R₈ é haloalquilaC₁-C₄; e

Q_b é preferencialmente selecionado do grupo consistindo nos heterociclos



em que cada Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, ciano, amino, alquilaC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, cicloalquilaC₃-C₆, e fenil, referido fenil pode ser mono- ou polissubstituído por halogênio; ou um sal ou N-óxido agroquimicamente aceitável de um composto de fórmula Ia-2.

5. Composto da fórmula Ia-3

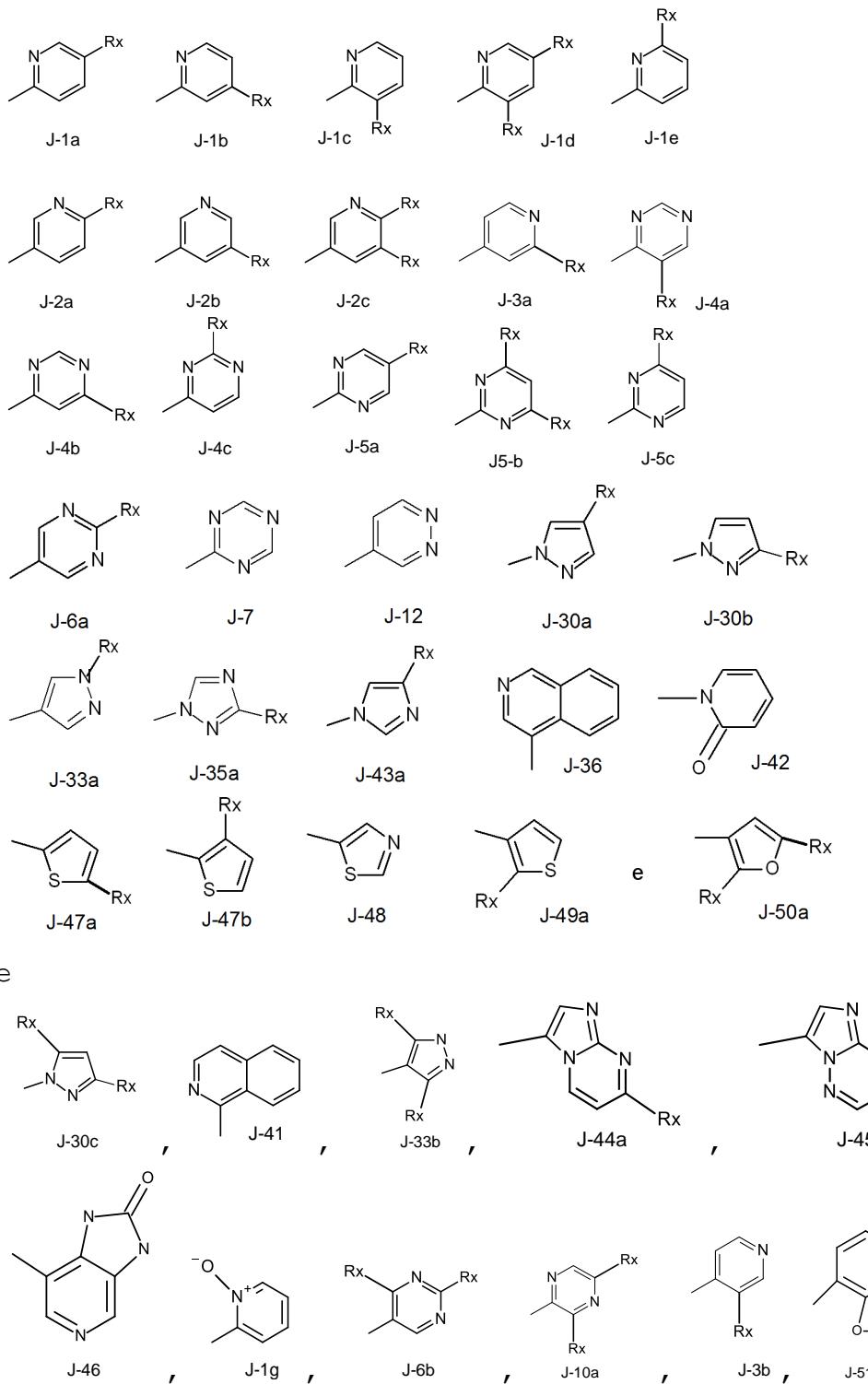


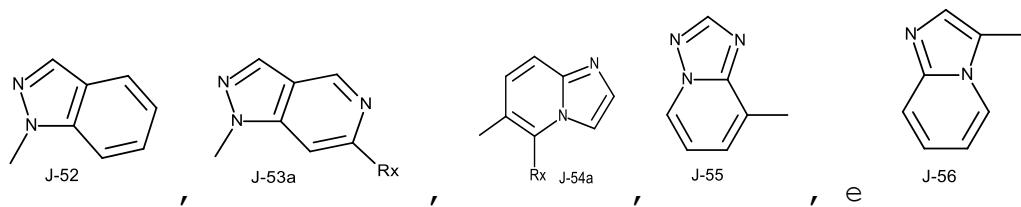
caracterizado pelo fato de que:

R₉ é haloalquilaC₁-C₄;

R₁₀ é alquilaC₁-C₄; e

Qc é selecionado de





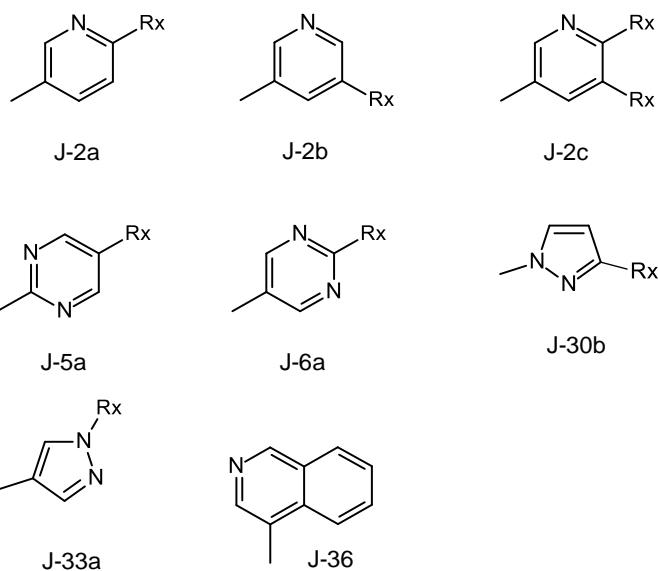
em que cada Rx é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, hidróxi, alquilaC₁-C₆, alcoxiC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₆, haloalcoxiC₁-C₆, haloalquilaC₁-C₄carbonilamino, halogênio, amino, ciano, alquilaC₁-C₆sulfanila e fenila, referida fenila pode estar substituída por halogênio; ou um sal ou N-óxido agroquimicamente aceitável de um composto de fórmula Ia-3.

6. Composto da fórmula Ia-3, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que:

R₉ é haloalquila C₁-C₄;

R₁₀ é alquila C₁-C₄; e

Qc é



em que Rx é alquilaC₁-C₄, alcoxiC₁-C₄, haloalquilaC₁-C₄ ou halogênio.

7. Composição pesticida **caracterizada** pelo fato de compreender pelo menos um composto da fórmula I-1 como definido na reivindicação 1, da fórmula I-2 como definido na reivindicação 2, da fórmula Ia-1 como definido na reivindicação 3, da fórmula Ia-2 como definido na reivindicação 4, da fórmula Ia-3 como definido na reivindicação 5, ou, onde apropriado, em cada caso em forma livre ou em forma de sal agroquimicamente utilizável, como ingrediente ativo e pelo menos um auxiliar.

8. Método para controle de pragas, **caracterizado** por compreender a aplicação de uma composição conforme definida na reivindicação 7 às pragas ou ao seu ambiente, com exceção de um método para tratamento do corpo humano ou animal por cirurgia ou terapia, e métodos de diagnóstico praticados no corpo humano ou animal.

9. Método para a proteção de material de propagação de plantas do ataque por pragas, **caracterizado** por compreender o tratamento do material de propagação ou do sítio onde o material de propagação é plantado, com uma composição conforme definida na reivindicação 7.