

(11) *Número de Publicação:* **PT 93063 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C07D213/61 A

A01N047/44 B

C07D333/28 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1990.02.05

(30) *Prioridade:* 1989.02.13 JP 64/311145

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.08.31

(45) *Data e BPI da concessão:*
06/96 1996.06.18

(73) *Titular(es):*

NIHON BAYER AGROCHEM K.K.
7-1, NIHONBASHI HONCHO 2-CHONE CHUO-KU,
TÓQUIO JP

(72) *Inventor(es):*

(74) *Mandatário(s):*

AMÉRICO DA SILVA CARVALHO
RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA
PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA COMPOSIÇÃO INSECTICIDA CONTENDO COMPOSTOS ORGÂNICOS COM GRUPOS NITRO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 93 063

REQUERENTE: NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K., japonesa, industrial, com sede em 8, 2-chome, Nihonbashi, Muromachi, Chuo-ku, Tóquio, Japão.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA COMPOSIÇÃO INSECTICIDA CONTENDO COMPOSTOS ORGANICOS COM GRUPOS NITRO "

INVENTORES: Kozo Shiokawa, Shinichi Tsuboi, Koichi Moriya, Yumi Hattoya, Ikuro Honda, Katsuhiko Shibuya.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Japão em 13 de Fevereiro de 1989, sob o nº. Hei 1-311145.

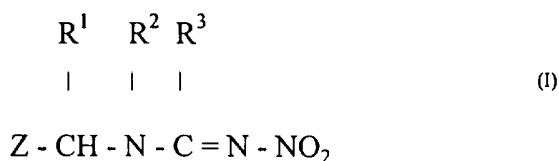
DESCRIÇÃO

“COMPOSTOS NITRO INSECTICIDAMENTE ACTIVOS”

A presente invenção refere-se a novos compostos nitro, a processos para a sua preparação e ao seu uso como insecticidas.

Já foi revelado que um certo grupo de 2-nitro-1,1-etenodiaminas é útil como medicamentos que influenciam a circulação, em especial como agentes hipotensivos (ver a US-A-4 567 188 que corresponde a EP-A-104423), um certo grupo de N-ciano-iso-tio-ureias é útil como medicamentos para o tratamento de úlceras (ver patente japonesa publicada Nº 234 064/1987), as N-ciano-iso-tio-ureias reveladas no pedido de patente japonesa acima citado têm também uma função no controlo de insectos e de nemátodos destruidores de plantas (ver patente japonesa publicada Nº 233 903 e EP-A 303 570), e que um certo grupo de aminas alfa-insaturadas têm actividade insecticida/nitricida (ver EP-A 0302389), EP-A-375 907 é um pedido anterior a que se referem as matérias reivindicadas nas reivindicações 1 a 5.

Descobriram-se agora novos compostos nitro da fórmula (I)



em que

R^1 é hidrogénio, metilo, etilo ou n-propilo;

R^2 é hidrogénio, alquilo em C_1 - C_4 , alilo, propargilo, cicloalquilo em C_3 - C_6 opcionalmente substituído por metilo, fenilo opcionalmente substituído por halogéneo, benzilo opcionalmente substituído por halogéneo, alcoxi em C_1 - C_3 ou $-\text{CH}_2-\text{Z}^1$, em que Z^1 é piridilo opcionalmente substituído por halogéneo;

*Wifan*³

R⁵

|

R³ é -O-R⁴, -S-R⁴ ou -N-R⁶,

em que

R⁴ é alquilo em C₁-C₄, alilo, cicloalquilo em C₃-C₆, fenilo opcionalmente substituído por halogéneo, benzilo opcionalmente substituído por halogéneo ou -CH₂-Z¹; em que Z¹ tem os mesmos significados que se referiram acima;

R⁵ e R⁶ são hidrogénio, alquilo em C₁-C₆ opcionalmente substituído por pelo menos um substituinte escolhido de um grupo que consiste em mercapto, metoxí, ciclo-hexilo, amino, metilamino, dimetilamino, metoxycarbonilo e ciano, alilo opcionalmente substituído por cloro, propargilo, fenilo opcionalmente substituído por cloro, benzilo opcionalmente substituído por cloro, alcoxi em C₁-C₃, hidroxí, formilo, alquilamino em C₁-C₃, dimetilamino, amino, acietilo, benzoilo, 6-cloronicotinoilo, piridilo opcionalmente substituído por cloro ou metilo, ou -CH₂-Z², em que Z² representa as definições de Z¹ anteriormente referidas na presente memória descritiva e 5-tiazolilo opcionalmente substituído por cloro, além disso, R⁵ e R⁶ podem formar, juntamente com o átomo adjacente, um grupo cíclico triangular, quadrangular, pentagonal ou hexagonal o qual pode ser substituído por metilo e pode ter um átomo de N, O ou S, como elemento do citado anel. além do átomo de nitrogénio adjacente; e

Z é um grupo heterocíclico pentagonal, opcionalmente substituído, que tem pelo menos um ou dois átomos de nitrogénio, ou um átomo de nitrogénio e ou um átomo de oxigénio ou um átomo de enxofre e pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C₁-C₄ ou um grupo heterocíclico hexagonal que tem um ou dois átomos de nitrogénio e pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C₁-C₄ opcionalmente substituído por halogéneo, com a excepção do caso em que R¹ é hidrogénio, metilo, etilo ou n-propilo, R² é hidrogénio ou alquilo em C₁-C₄,

R³ é -S-R⁴ ou

R⁵

|

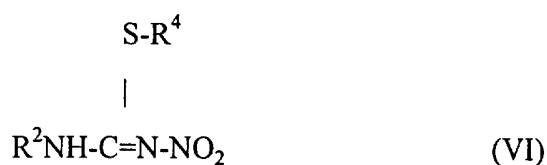
-N - R⁶

*W. J. P.*⁴

em que R^4 é alquilo em C_1-C_4 , R^5 e R^6 são hidrogénio ou alquilo em C_1-C_4 e Z é um grupo heterocíclico pentagonal ou hexagonal que tem pelo menos um átomo de azoto, o qual pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C_1-C_4 , opcionalmente substituído por halogéneo.

Os compostos da formula (I) podem ser obtidos por um processo em que

a) (no caso em que R^3 é $-S-R^4$), se fazem reagir compostos da fórmula (VI)

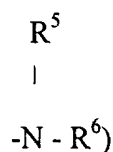


na qual R^2 e R^4 tem os mesmos significados acima indicados, com compostos da fórmula (VII)

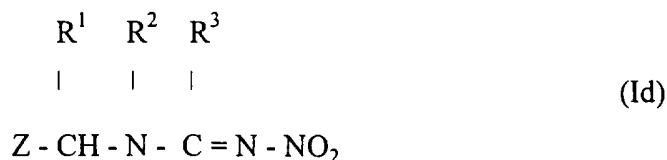


na qual R^1 e Z têm os mesmos significados acima referidos, e M é halogéneo, metanosulfoniloxi ou tosiloxi, na presença de dissolventes inertes, e se for apropriado na presença de agentes de ligação de ácido, ou

b) (no caso em que R^3 é

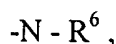


se fazem reagir compostos da fórmula (Id)



na qual R^1 , R^2 , R^4 e Z têm os mesmos significados acima mencionados, com compostos da fórmula (IV)

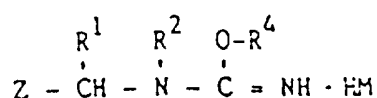
W. J. P. J.



na qual R^5 e R^6 têm os mesmos significados acima citados, na presença de dissolventes inertes,

ou $-O-R^4$), se fazem

c) (no caso em que R^3 é $-O-R^4$), se fazem reagir compostos da fórmula



(VIII)

na qual R^1 , R^2 , R^4 , Z e M têm os mesmos significados citados acima, com ácido nítrico fumante na presença de ácido sulfúrico concentrado, e, se for adequado, na presença de dissolventes inertes.

Os novos compostos nitro apresentam poderosas propriedades insecticidas.

Surpreendentemente, os compostos nitro de acordo com a invenção têm uma acção insecticida substancialmente mais intensa que os compostos insecticidas já conhecidos no estado da técnica acima citado.

Os compostos nitro da fórmula (I) preferidos são aqueles em que

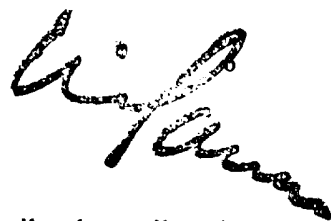
R^1 é hidrogénio, metilo ou etilo;

R^2 é hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, alilo, propargilo, ciclo-hexilo, fenilo opcionalmente substituído por cloro, benzilo opcionalmente substituído por cloro, alcoxi em C_1 - C_2 , 2-cloro-5-piridilmetilo;

R^3 é

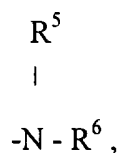


em que R^5 e R^6 são hidrogénio, alquilo em C_1 - C_4 opcionalmente substituído por pelo menos um substituinte escolhido de um grupo que consiste em mercapto, metoxi, ciclo-hexilo, amino, metilamino, dimetilamino, metoxicarbonilo e ciano, alilo opcionalmente substituído por cloro, benzilo opcionalmente substituído por cloro, alcoxi e, C_1 - C_2 ,



hidroxi, formilo, alquilamino em C₁-C₂, dimetilamino, amino, acetilo, benzoilo, 6-cloronicotinoílo, 2-cloro-5-piridilo, 2-cloro-5-piridilmetilo ou 2-cloro-5-tiazolilo; além disso, R⁵ e R⁶ podem representar em conjunto com o átomo de nitrogénio adjacente, pirrolidino, piperidino, 2-metilpiperidino, morfolino, piperazino ou 1-isoxazolilo; e Z é um grupo heterocíclico pentagonal, que tem um ou dois átomos de nitrogénio, ou um átomo de nitrogénio e ou um átomo de oxigénio ou um átomo de enxofre; e pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C₁-C₂, opcionalmente substituído por flúor, ou um grupo heterocíclico hexagonal que tem um ou dois átomos de nitrogénio e pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C₁-C₂ opcionalmente substituído por flúor com a excepção do caso em que R¹ é hidrogénio, metilo ou etilo, R² é hidrogénio, metilo, etilo ou n-propilo,

R³ é



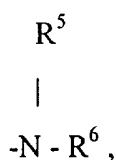
em que R⁵ e R⁶ são hidrogénio ou alquilo em C₁-C₄, e Z é um grupo heterocíclico pentagonal ou hexagonal que tem pelo menos um átomo de nitrogénio o qual pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C₁-C₂ opcionalmente substituído por flúor.

Compostos nitro da fórmula (I) muito particularmente preferidos são aqueles em que

R¹ é hidrogénio ou metilo;

R² é hidrogénio, metilo, etilo, alilo, propargilo ou 2-cloro-5-piridilmetilo;

R³ é



em que R⁵ e R⁶ são hidrogénio, alquilo em C₁-C₂ opcionalmente substituído por pelo menos um substituinte escolhido do grupo que consiste em mercapto, metoxi, ciclohexilo, amino, metilamino, dimetilamino, metoxicarbonilo e ciano, alilo, 2-cloroalilo, benzilo, 3-clorobenzilo ou 4-clorobenzilo, metoxi, hidroxi, formilo, metilamino, dimeti-

Handwritten signature

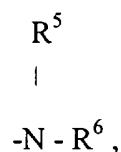
lamino, amino, acetilo, benzoilo, 6-cloronicotinoilo, 2-cloro-5-piridilo ou 2-cloro-5-piridilmetilo;

Z é 2-cloro-5-piridilo,

com a excepção dos casos em que R^1 é hidrogénio ou metilo;

R^2 é hidrogénio, metilo ou etilo;

R^3 é



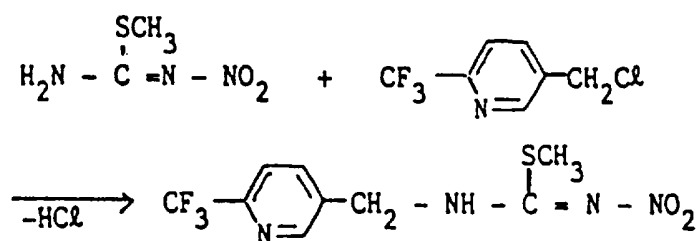
em que R^5 e R^6 são hidrogénio; ou alquilo em C_1-C_2 ; Y é N e Z é 2-cloro-5-piridilo.

Especificamente, podem mencionar-se os seguintes compostos:

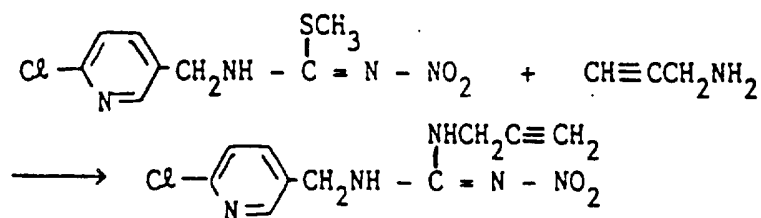
1-alil-3-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-nitroguanidina, e

1,3-bis-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-nitroguanidina.

Se, por exemplo, no processo a) acima, forem utilizados como materiais de partida, 3-nitro-2-metil-iso-tio-ureia e 5-clorometil-2-trifluormetilpiridina, o curso da reacção pode ser representado pela seguinte equação:

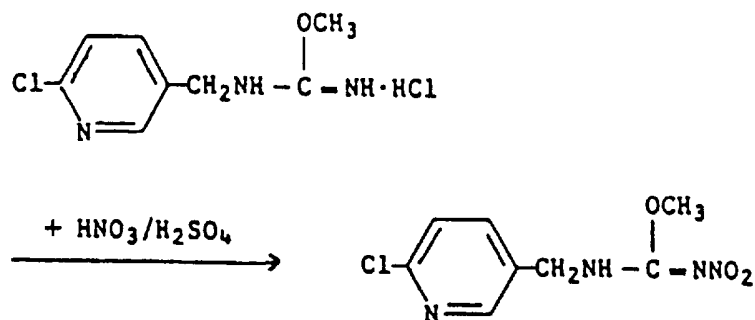


Se, por exemplo, no processo b) acima, foram utilizados como materiais de partida, 1-(2--cloro-5-piridilmetilo-3-nitro-2-metil-iso-tio-ureia e propargilamina, o curso da reacção pode ser representado pela seguinte equação:



Handwritten signature

Se, por exemplo, no processo c) acima, for utilizada como material de partida, 1-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-metil-iso-tio-ureia partida, o curso da reacção pode ser representado pela seguinte equação:



No processo a), os compostos da fórmula (VI) usados como material de partida são os baseados nas definições de R^2 e R^4 acima indicadas.

Na fórmula (VI), R^2 e R^4 têm preferivelmente os significados já dados acima.

Os compostos da fórmula (VI) são conhecidos (Ver, por exemplo, J. Am. Chem. Soc., Volume 76, páginas 1877-1879, 1954) e, como exemplos, podem ser mencionados: 3-nitro-2-metil-iso-tio-ureia, 1,2-dimetil-3-nitro-iso-tio-ureia, 1,1,2-trimetil-3-nitro-iso-tio-ureia e outros.

Os compostos da fórmula (VII), como material de partida, são os compostos baseados nas definições para R^1 , Z e M.

Na fórmula (VII), R^1 e Z têm os significados já indicados acima, e M representa cloro, bromo ou toxiloxi.

Os compostos da fórmula (VII) incluem compostos conhecidos (vide patentes japonesas publicadas N°s 178 981/1986. 178982/1986 ou 183 271 (1986), e como exemplos podem citar-se:

2-cloro-5-clorometilpiridina, 2-cloro-5-clorometiltiazol ou 5-clorometil-2-trifluormetilpiridina e outros.

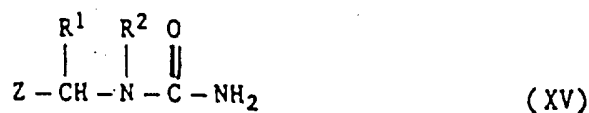
No processo b), os compostos da fórmula (Ib) são uma parte dos compostos da fórmula (I), que podem ser preparados pelo processo a) acima referido.

No processo c), os compostos da fórmula (VIII), como material de partida, significa os compostos baseados nas definições acima mencionadas para R^1 , R^2 , R^4 , Z e M.

Na fórmula (VIII), R^1 , R^2 , R^4 , Z e M têm os significados já acima mencionados.

W. J. P. 9

Os compostos da fórmula (VIII) são novos e, em geral, podem ser obtidos quando compostos da fórmula (XV)



na qual R^1 , R^2 e Z têm as significações acima referidas, são feitos reagir com compostos de fórmula (XIV)



na qual R^4 e M têm os significados já mencionados acima.

Os compostos acima citados da fórmula (XV) em geral podem ser obtidos quando os mencionados compostos da fórmula (III) são feitos reagir com ureia.

Os acima referidos compostos da fórmula (XVI) são bem conhecidos no campo da química orgânica e como exemplos podem ser mencionados os seguintes:

ésteres de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo e 3-piridilmetilo do ácido do p-tolueno-sulfônico, e monocloretos de metano, etano e propano.

Como exemplos dos compostos de fórmula (XV) podem mencionar-se 1-(2-cloro-5-piridilmetil)-ureia, 1-(cloro-5-tiazolil)-ureia, se 1-(2-cloro-5-piridil)-1-metil-ureia, 1-[1-(2-cloro-5-piridil)-etil]-ureia.

Como exemplos dos compostos da fórmula (VIII) podem citar-se:

cloridrato ou p-toluenossulfonato de 1-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-metil-iso-ureia;

cloridrato de 1-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-metil-iso-ureia;

ou o respectivo p-toluenossulfonato;

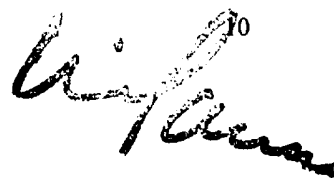
cloridrato de 1-(2-cloro-5-tiazolilmetil)-2-metil-iso-ureia;

ou respectivo p-toluenossulfonato.

Os diluentes adequados para o processo a) são todos dissolventes inertes.

Estes dissolventes inertes incluem preferencialmente água;

hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos, opcionalmente clorados, tais como hexano, ciclo-hexano, éter de petróleo, ligroína, benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, cloreto de etileno, tricloroetileno ou



clorobenzeno; éteres tais como éter dietílico, éter metil-etílico, éter di-isopropílico, éter dibutílico, óxido de propileno, dioxano ou tetra-hidrofurano; cetonas; tais como, acetona, metil etil--cetona, metil-isopropil-cetona, metil-isobutil-cetona; nitrilos, tais como acetonitrilo; propionitrilo ou acrilonitrilo; álcoois, tais como metanol, etanol, isopropanol, butanol ou etilenoglicol; ésteres tais como acetato de etilo, acetato de amilo; amidas de ácidos, tais como dimetilformamida ou dimetil-acetamida; e sulfonas e sulfóxidos, tais como sulfóxido de dimetilo ou sulfolano; e bases, por exemplo, piridina.

O processo a) pode realizar-se na presença de agentes de ligação de ácido tais como hidróxido, hidreto, carbonato, bicarbonato e alcoolato de metal alcalino e aminas terciárias por exemplo, trielamina e dietilanilina e pirideno.

No processo a), a temperatura da reacção pode variar dentro de um largo intervalo. Por exemplo, a reacção é realizada a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 0°C e o ponto de ebulição da mistura reaccional, preferivelmente entre 0°C e 80°C.

Em geral, a reacção é realizada preferivelmente sob a pressão normal; e também sob pressão elevada ou reduzida.

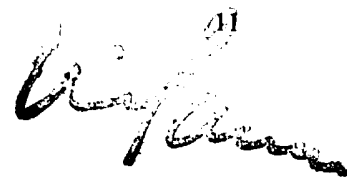
Na realização do processo a), por exemplo, pode ser empregada uma quantidade equimolar até cerca de 1,2 moles, preferivelmente equimolar até 1,1 moles dos compostos da fórmula (VII), por cada mole dos compostos da fórmula (VI) e a mistura é feita reagir na presença de dissolventes inertes, por exemplo, sulfóxido de dimetilo e na presença de uma base, por exemplo, hidreto de sódio, de modo que se possam obter os compostos pretendidos de fórmula (I).

Na realização do processo b), os diluentes apropriados incluem os mesmos dissolventes que são exemplificados para o processo a).

No processo b), a temperatura reaccional pode variar dentro de um largo intervalo. Por exemplo, a reacção é realizada a uma temperatura dentro do intervalo de 0° a 150°C, preferivelmente, de 20°C a cerca de 90°C.

Em geral, a reacção é preferivelmente efectuada sob a pressão normal, e também a pressão elevada ou reduzida.

Na realização do processo b), por exemplo, pode ser empregada uma quantidade desde equimolar até ligeiramente em excesso dos compostos da fórmula (IV), por mole dos



compostos da fórmula (Id), e a mistura é feita reagir na presença de dissolventes inertes, de forma que se possam obter os compostos pretendidos de fórmula (I).

Na realização do processo c), por exemplo, os compostos da fórmula (VIII), que são dissolvidos em ácido sulfúrico concentrado, são feitos reagir com ácido nítrico fumante que tem um grau de pureza superior a 98% a uma temperatura baixa, preferivelmente a 0°C ou inferior a 0°C, de forma que se possam obter os compostos pretendidos de fórmula (I).

Os compostos são bem tolerados pelas plantas, têm um nível favorável de toxicidade em relação a animais de sangue quente e podem ser usados para combater parasitas artrópodes, em especial, insectos encontrados na agricultura, nas florestas, na protecção de produtos armazenados e de materiais, e no sector da higiene. Eles são activos contra espécies normalmente sensíveis e resistentes e contra todas ou algumas fases de desenvolvimento. Os parasitas acima referidos incluem:

da classe dos Isopoda, por exemplo Oniscus Asellus, Armadillium vulgare e Porcellio scaber;

da classe dos Diplopoda, por exemplo Blaniulus guttulatus;

da classe dos Chilopoda, por exemplo Geophilus carpophagus e Scutigera spec.;

da classe dos Symphyla, por exemplo Scutigera immaculata;

da ordem dos Thysanura, por exemplo Lepisma saccharina;

da ordem dos Collembola, por exemplo Onychirus armatus;

da ordem dos Orthoptera, por exemplo Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica,

Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis e Schistocerca gregaria;

da ordem dos Dermaptera, por exemplo Forficula auricularia;

da ordem dos Isoptera, por exemplo Reticulitermes spp.,

da ordem dos Anoplura, por exemplo Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp. e Linognathus spp.;

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

da ordem dos Thysanoptera, por exemplo, Hercinothrips, femoralis e Thrips tabaci;

da ordem dos Heteroptera, por exemplo, Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex Lectularius, Rhodnius prolixus e Triatoma spp.,

da ordem dos Homoptera, por exemplo, Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. e Psylla spp.;

da ordem dos Lepidoptera, por exemplo Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima e Tortrix viridana;

da ordem dos Coleoptera, por exemplo Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis e Costelytra zealandica;

da ordem dos Hymenoptera, por exemplo Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis e Vespa spp.;

da ordem dos Diptera, por exemplo Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chry-

somyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bíbio hortulanus, Oscinella frít, Phorbía spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae e Tipula paludosa; da ordem dos Siphonaptera, por exemplo Xenopsylla cheopis Ceratophyllus spp.; da ordem dos Arachnida, por exemplo, Scorpio maurus e Latrodectus mactans; da ordem dos Aranina, por exemplo, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Choriop-tes, spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonyehus spp. e Tetranychus spp..

Os nemátodos parasitas das plantas incluem Pratylenchus spp., Radopholus smilís, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp. e Trichodorus spp..

Além disso, no campo da medicina Veterinária, os novos compostos da presente invenção podem ser empregados eficazmente no combate de uma variedade de parasitas nocivos de animais (agentes parasitas externos e internos), por exemplo insectos parasitas e nemátodos. Tais agentes parasitas de animais podem ser exemplificados pelos seguintes: da classe dos insectos, por exemplo, Gastrophilus spp., Stomoxys spp., Tricodectes spp., Rhodnius spp., Ctenocephalides canis e semelhantes.

Os compostos podem ser transformados nas formulações correntes, tais como soluções, emulsões, pós molháveis, suspensões, pós, espumas, pastas, granulados, aerossóis, materiais naturais e sintéticos impregnados com composto activo cápsulas muito finas em substâncias poliméricas, composições de revestimentos para uso em sementes, e formulações usadas com equipamento de queima tais como cartuchos fumigantes, latas fumigantes, e espirais fumigantes assim como formulações nebulizantes de ULV a frio e a quente.

Estas formulações podem ser preparadas de forma conhecida, por exemplo, por mistura das substâncias activas com diluentes, isto é diluentes ou veículos líquidos ou gasosos liquifeitos ou sólidos, opcionalmente com uso de compostos tensioactivos, ou seja agentes emulsionantes e/ou dispersantes e/ou agentes espumificantes. No caso de se empregar a água como diluente, podem-se empregar por exemplo também dissolventes orgânicos como agentes dissolventes da dissolução.

Como dissolventes, diluentes ou agentes veiculares líquidos são apropriados essencialmente, hidrocarbonetos aromáticos, tais como xileno, tolueno ou alquilnaftalenos, hidrocarbonetos aromáticos clorados ou hidrocarbonetos alifáticos clorados, tais como clorobenzenos, cloroetilenos ou cloreto de metileno; hidrocarbonetos alifáticos, tais como ciclo-hexano ou parafinas, por exemplo, frações da destilação do petróleo, álcoois, tais como butanol ou glicol, assim como os seus éteres e ésteres, cetonas, tais como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ou ciclo-hexanona, ou dissolventes fortemente polares, tais como dimetilformamida e sulfóxido de dimetilo, assim como água.

Por diluentes ou substâncias veiculares gasosas liquefeitas, entendem-se aqueles líquidos que são gasosos à temperatura e pressão normais, por exemplo, gases propulsores de aerossóis, tais como hidrocarbonetos halogenados, assim como butano, propano, nitrogénio e dióxido de carbono.

Como agentes veiculares sólidos podem-se usar minerais naturais moídos, como caulinos, argilas, talco, greda, quartzo, atapulgite, montmorilonite ou terra de diatomáceas, e minerais sintéticos moídos, tais como ácido silícico altamente disperso, alumina e silicatos. Como substâncias veiculares sólidas para granulados podem-se usar, por exemplo, rochas naturais trituradas e fraccionadas, tais como calcite, mármore, pedra-pomes, sepiolite e dolomite, assim como grânulos sintéticos de farinhas orgânicas e inorgânicas, assim como grânulos de material orgânico, tais como serradura, cascas de cocos, espigas de milho e hastes do tabaco.

Como agentes emulsionantes e/ou espumificantes, por exemplo, podem-se usar agentes emulsionantes aniônicos e não iónicos, tais como ésteres de ácidos gordos de polioxietileno, éteres de álcool gordo polioxietileno, por exemplo, éteres alquilarilpoliglicólicos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, assim como produtos da hidrólise de albumina. Agentes dispersantes incluem, por exemplo, lixívia residual de sulfito-lignina e metilcelulose.

Na formulação, podem ser empregados adesivos, tais como carboximetilcelulose e polímeros naturais e sintéticos sob a forma de pós, grânulos ou látex, tais como goma arábica, álcool, polivinílico e acetato de polivinilo.

É possível utilizar corantes, tais como pigmentos inorgânicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de tântico e azul da Prússia e corantes orgânicos,

como corantes de alizarina, corantes azóicos ou corantes de metalftalocianina, e oligoelementos, tais como sais de ferro, manganésio, boro, cobre, cobalto, molibdénio e zinco. As formulações contêm, em geral, entre 0,1 e 95 por cento em peso de composto activo, de preferência, entre 0,5 e 90% em peso.

Os compostos activos de acordo com a invenção podem estar presentes nas suas formulações comerciais, assim como nas formas de utilização, preparadas a partir daquelas formulações comerciais, em mistura com outros compostos activos, tais como insecticidas, engodos, agentes esterilizantes, acaricidas, nematodocidas, fungicidas, agentes de regulação do crescimento ou herbicidas. Os insecticidas incluem, por exemplo, fosfatos, carbamatos, carboxilatos, hidrocarbonatos clorados, fenilureias, substâncias produzidas por microrganismos.

Os compostos activos de acordo com a invenção podem ainda estar presentes nas suas formulações comercialmente disponíveis, e nas formas de aplicação preparadas a partir das referidas formulações, como uma mistura com agentes sinérgicos. Os agentes sinérgicos são compostos que aumentam a acção dos compostos activos, sem que seja necessário que o agente sinérgico adicionado seja ele próprio um agente activo.

O teor de composto activo nas formas de aplicação preparadas a partir das formulações comerciais pode variar dentro de largos limites. A concentração do composto activo nas formas de utilização pode variar desde 0,0000001 até 100% em peso de composto activo, preferivelmente, entre 0,0001 e 1 % em peso.

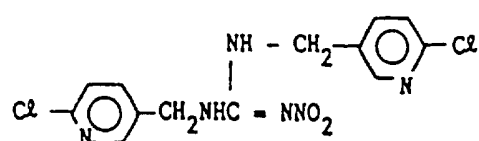
Os compostos são empregados da maneira usual, adequada às formas de aplicação.

Quando são empregados contra parasitas na higiene e nos produtos armazenados, os compostos activos distinguem-se por uma acção residual excelente sobre a madeira e a argila, assim como por uma boa estabilidade aos alcalis em substratos de cal.

A preparação e a utilização dos compostos activos de acordo com a invenção podem ser observados nos seguintes exemplos.

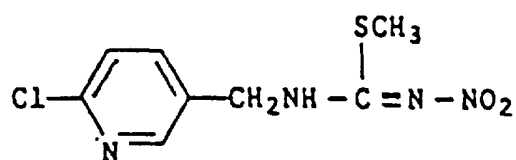
Exemplos de preparação

Exemplo 1



Dissolveu-se 1,2-(cloro-5-piridilmetil)-2-metil-3-nitroisotiureia (1,0g) em etanol (20 ml e à solução adicionou-se 2-cloro-5-aminometil-piridina (0,55 g) à temperatura ambiente, seguindo-se agitação durante 1 dia, a 30°C. O etanol na solução foi eliminado por destilação sob pressão reduzida e purificou-se numa coluna cromatográfica (o eluente era uma mistura de metanol e clorofórmio), de modo a obter-se a 1,3-dis-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-nitroguanidina (1,0 g) pretendida, tendo um ponto de fusão compreendido no intervalo de 179 a 182°C

Exemplo de referência 1

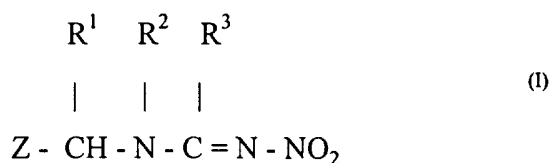


A uma solução de 2-metil-3-nitroisotiureia (15,0 g) em sulfóxido de dimetilo (100 ml) adicionou-se gradualmente hidreto de sódio (2,9 g isento de óleo) a 5°C, enquanto se agitou durante 1 hora. Em seguida, adicionou-se à solução 2-cloro-5-clorometilpiridina

4.17

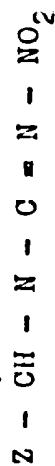
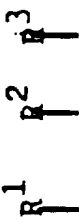
(18,0 g), a uma temperatura compreendida no intervalo entre 5 e 10°C, seguindo-se uma agitação da mesma durante a noite, à temperatura ambiente. Depois de o sulfóxido de dimetilo na solução ter sido separado por destilação, sob pressão baixa, o resíduo resultante foi purificado numa coluna cromatográfica (o eluente era uma mistura de etanol e clorofórmio), de forma a obter-se a 1-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-metil-3-nitroisotiourea pretendida (2,0 g) tendo um ponto de fusão compreendido no intervalo entre 141 e 143°C.

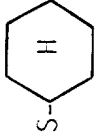
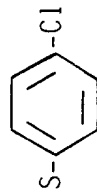
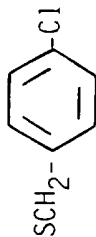
Os compostos da seguinte fórmula (I):



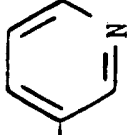
que podem ser preparados da mesma maneira que se descreveu já no Exemplo 1 acima e no Exemplo de Referência 1, estão indicados na Tabela 1.

T a b e l a 1



Comp. №.	Z	R ¹	R ²	R ³
1	2-trifluormetil-5-piridilo	C ₂ H ₅	H	SCH ₃
2	2,3-dicloro-5-piridilo	H	H	
3	3-metil-5-isoxazolilo	H	H	
4	2-cloro-5-tiazolilo	H	C ₂ H ₅	
5	2-cloro-5-tiazolilo	H	H	OCH ₃
6	2-cloro-5-piridilo	H	H	OCH ₃

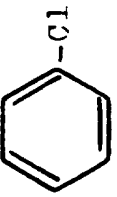
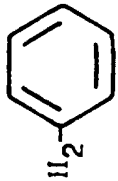
18

Comp. №.	Z	R ¹	R ²	R ³	
7	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	OCH ₃	
8	2-metil-1,3,4-oxa- diazol-5-ilo	H	H	OCH ₃	
9	1,2,5-tiadiazol- -3-ilo	H	H	OCH ₃	
10	3-metil-5-isoxa- zolilo	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	
11	2-cloro-5-tia- zolilo	H	H	OC ₃ H _{7-n}	
12	1,2,5-tiadia- zol	H	H	OC ₃ H _{7-iso}	
13	2-pirazinilo	C ₃ H _{7-n}	H	-OCH ₂ - 	

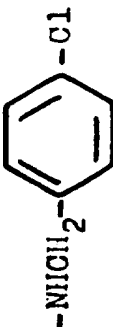
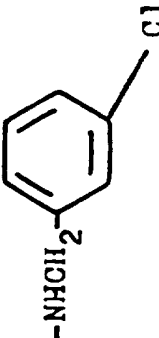
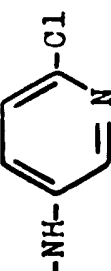
Handwritten signature

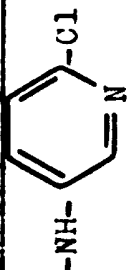
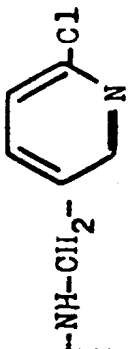
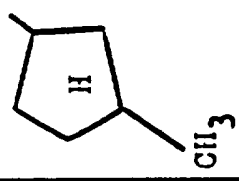
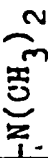
Comp. no.	Z	R ¹	R ²	R ³	
14	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₂ C≡CH	-NHC(CH ₃) ₃	
15	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	-NHC ₂ H ₅	
16	2-cloro-5-tiazolilo	H	H	-NHC(CH ₂ CCl=CH ₂) ₂	
17	2-metil-5-piridilo	H	CH ₃	-NHC(CH ₂ CCl=CH ₂) ₂	
18	2-cloro-5-piridilo	H	H	-NHC(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	
19	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	-NHC(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	
20	2-metil-5-pirazinilo	H	CH ₃	-NHC(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	
21	2-cloro-5-piridilo	H	H	-NHC(CH ₂ C≡CH)	n _D ⁵⁰ 1,15955

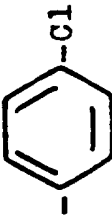
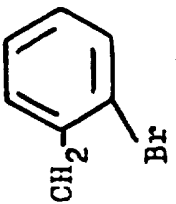
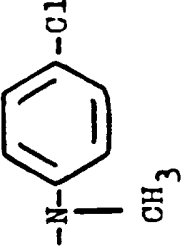
21

Comp. N°.	Z	R ¹	R ²	R ³	
22	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	-NHCH ₂ C≡CH	
23	2-cloro-5-piridilo	H	H		
24	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃		
25	2-cloro-5-tiazolilo	H	CH ₃		
26	2-metil-5-pirazolino	H	CH ₃		
27	2-cloro-5-piridilo	H	H		
28	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃		

Wip

Comp. №	Z	R ¹	R ²	R ³	
29	2-cloro-5-piridilo	H	H		
30	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃		
31	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃		
32	1,2,5-tiadiazol-3-ilo	H	H		
33	2-cloro-5-piridilo	H	H		

Comp. №.	Z	R ¹	R ²	R ³	
34	2-cloro-5-piridilo H	H	CH ₃		
35	2-cloro-5-piridilo H	H	H		pf. 179-182°C
36	2-cloro-5-piridilo H	H	CH ₃		
37	2,3-dicloro-5-piridilo H	H			
38	2-cloro-5-piridilo H	H	CH ₂ O=CH		

Comp. №.	Z	R ¹	R ²	R ³	
39	2,3-dimetil-5-piridilo	H		$\begin{array}{c} -N-C_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	
40	2-cloro-5-piridilo	H	H	$\begin{array}{c} -N-CH_2CH=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	
41	2-cloro-5-piridilo	H	H	$\begin{array}{c} -N-CH_2CH=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	
42	2-cloro-5-piridilo	H		$\begin{array}{c} -N-CH_2CH=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	
43	2-metil-5-pirazolinilo	H	H		

24

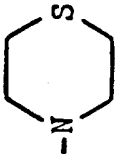
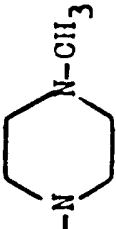
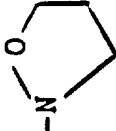
Wipac

Comp. No.	Z	R ¹	R ²	R ³
44	2-methyl-5-pyridillo	H	H	
45	2-bromo-5-pyridillo	H	H	
46	2-chloro-5-pyrimidinillo	H	H	
47	2-fluoro-5-tiazolillo	H		

W. J. P. 6

Comp. No.	Z	R ¹	R ²	R ³	
48	1,2,5-oxadiazol-3- -ilo	H	H	$-N(CH_2- \text{2-pyridyl})_2$	p.f. 169-172°C
49	2-chloro-5-pyridilo	H	H	$-N\text{-pyrrolidino}$	
50	2-chloro-5-pyridilo	CH ₃	$-CF_2\text{-2-pyridyl}$	$-N\text{-piperidino}$	
51	2-chloro-5-pyridilo	H	H	$-N\text{-4-methylpiperidino}$	
52	2-chloro-5-pyridilo	H	H	$-N\text{-aziridino}$	

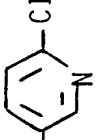
Wipfler

Comp. No.	Z	R ¹	R ²	R ³	
53	2-chloro-5-piridilo	H	H		
54	2-chloro-5-piridilo	H	H		
55	2-chloro-5-piridilo	H	H		
56	2-chloro-5-piridilo	H	CH ₃		
57	2-chloro-5-piridilo	H	H	NHOCH ₃	

W. J. L.

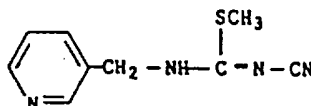
Comp. No.	Z	R ¹	R ²	R ³	
58	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	NHCH ₃	
59	2-cloro-5-piridilo	H	H	N(CH ₃)OCH ₃	
60	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	N(CH ₃)OCH ₃	
61	2-cloro-5-piridilo	H	OCH ₃	NH NH ₂	
62	2-cloro-5-piridilo	H	OCH ₃	NHCH ₃	
63	2-cloro-5-tiazolilo	H	H	NHCH ₃	
64	2-cloro-5-tiazolilo	H	CH ₃	NHCH ₃	
65	2-cloro-5-piridilo	H	H	NH(CH ₃) ₂	
66	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	NHOH	
67	2-cloro-5-piridilo	H	H	NHOH	
68	2-cloro-5-tiazolilo	H	H	NHCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	
69	2-cloro-5-piridilo	H	H	NHCH ₂ CH ₂ SH	
70	2-bromo-5-tienilo	H	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	p.f. 159-161°C
71	2-bromo-5-tienilo	H	CH ₃	NH ₂	
72	2-bromo-5-tienilo	H	CH ₃	NHCH ₃	
				N(CH ₃) ₂	

Handwritten signature

Comp No.	Z	R ¹	R ²	R ³	
73	2-bromo-5-tienilo	H	H	NHCH ₃	p.f. 99-101°C
74	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	N-CHO CH ₃	
75	2-cloro-5-piridilo	H	H	NHCOCH ₃	
76	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	NHCOCH ₃	
77	2-cloro-5-piridilo	H	H	NHCO- 	
78	2-cloro-5-piridilo	H	CH ₃	NHCO- 	

Ensaio biológicos

Composto comparativo E - 1



[descrito na patente japonesa publicada Nº 233903/1988]

Exemplo 5 (ensaio biológico)

Ensaio sobre Nephotettix cincticeps que possui resistência a agentes de organofósforo:

Preparação de uma composição química:

Dissolvente: 3 partes, em peso, de xileno

Emulsionante: 1 parte, em peso, de éter polioxietileno-alquí-fenilico

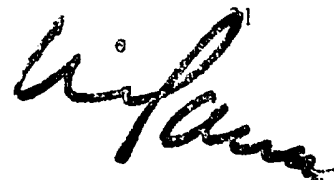
Para se formar uma composição adequada, misturou-se 1 parte em peso do composto activo com a quantidade acima referida do dissolvente que contém a acima citada quantidade de emulsionante. A mistura foi diluída com água até uma concentração pre-determinada.

Método de ensaio

Sobre plantas de arroz com cerca de 10 cm de altura, plantadas em vasos que têm, cada um, 12 cm de diâmetro, pulverizaram-se 10 ml, em cada vaso, da diluição em água de cada composto, activo numa concentração pré-determinada, preparada como se indicou. A composição química pulverizou foi seca e colocou-se por cima de cada vaso uma rede de arame com um diâmetro de 7 cm e uma altura de 14 cm e 30 insectos adultos do sexo feminino de Nephtotettix cincticeps que apresentavam resistência aos agentes de organofósforo foram soltas por baixo da rede. Os vasos foram colocados, cada um, numa câmara a temperatura constante e examinou-se número de insectos mortos dois dias depois e calculou-se a mortalidade dos insectos.

Como resultado, por exemplo, os compostos Nºs 21 e 35 mostraram 100 % de proporção de mortalidade a 50 ppm de ingrediente activo.

Por outro lado, como comparação, o composto E - 1 não apresentou nenhum efeito letal a 50 ppm de ingrediente activo.



Exemplo 6 (ensaio biológico)

Ensaio sobre gafanhotos:

Modo de proceder de ensaio

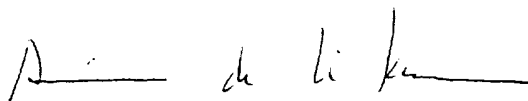
Uma diluição em água, com uma concentração predeterminada do composto activo preparada como no Exemplo 5, foi pulverizada sobre as plantas de arroz com a altura de 10 cm cultivadas em vasos com um diâmetro de 12 cm, numa quantidade de 10 ml por cada vaso. O composto químico pulverizado foi seco e uma rede de arame, com 7 cm de diâmetro e 14 cm de altura, foi colocada sobre cada vaso. Trinta insectos adultos do sexo feminino do *Nilaparvata lugens* Stal de uma estirpe que apresentava resistência aos compostos químicos de organofósforo foram soltas dentro da rede. Os vasos foram deixados em repouso numa câmara com temperatura constante e o número de insectos mortos foi examinado dois dias depois. Calculou-se então a proporção de mortalidade dos insectos.

Procedendo da mesma maneira que se descreveu acima, calculou-se a mortalidade dos insectos em *Sogatella furcifera* Horvath e *Laodelphax striatellus* Fallen resistente a compostos de organofósforo.

Como resultado, por exemplo, os compostos números 21 e 35 mostraram 100% de proporção de mortalidade a 50 ppm de ingrediente activo.

Lisboa, 12 de Maio de 1970

O Agente Oficial da propriedade Industrial

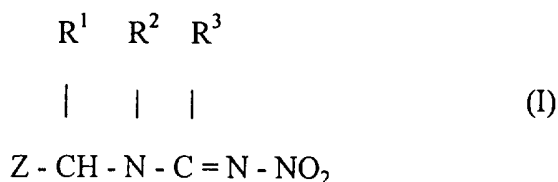


Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial da Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-3º E - 1070 LISBOA
Telefs. 385 13 39 - 385 46 13

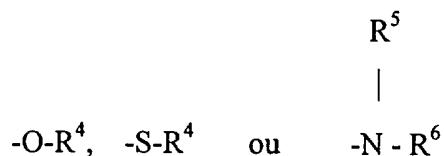
W. J. J. J. 1

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos contendo grupos nitro da fórmula (I)



caracterizados por, na fórmula (I), os símbolos significarem respectivamente: R^1 , hidrogénio, metilo, etilo ou n-propilo; R^2 , hidrogénio, alquilo em C_{1-4} , alilo, propargilo, cicloalquilo em C_{5-6} opcionalmente substituído por metilo, fenilo opcionalmente substituído por halogéneo, benzilo opcionalmente substituído por halogéneo, alcoxi em C_{1-3} ou $-CH_2-Z^1$ em que Z^1 é piridilo opcionalmente substituído por halogéneo; e R^3 é um dos grupos



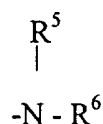
em que

R^4 é alquilo em C_{1-4} , alilo, cicloalquilo em C_{3-6} , fenilo opcionalmente substituído por halogéneo, benzilo opcionalmente substituído por halogéneo ou $-CH_2-Z^1$ em que Z^1 tem as mesmas significações que se referiram acima,

R^5 e R^6 são hidrogénio, alquilo em C_{1-6} opcionalmente substituído por pelo menos um substituinte escolhido de um grupo de substituintes que consiste em mercapto, metoxi, ciclo-hexilo, amino, metilamino, dimetilamino, metoxycarbonilo e ciano, alilo opcionalmente substituído por cloro, propargilo, fenilo opcionalmente substituído por cloro, benzilo opcionalmente substituído por cloro, alcoxi em C_{1-3} , hidroxilo, formilo, alquilamino em C_{1-3} , dimetilamino, amino, acetilo, benzoílo, 6-cloronicotinoílo, piridilo opcionalmente substituído por cloro ou metilo, ou $-CH_2-Z^2$ em que Z^2 satisfaz a definição acima mencionada de Z^1 e 5-tiazolilo opcionalmente substituído por cloro; além disso, R^5 e R^6 podem formar, em conjunto com o átomo de azoto adjacente, um grupo cíclico

triangular, quadrangular, pentagonal ou hexagonal que pode ser substituído por metilo e pode ter um átomo de N, O ou S como membro do anel, além do átomo de azoto adjacente; e

Z é um grupo heterocíclico pentagonal que tem um ou dois átomos de azoto, ou um átomo de azoto e ou um átomo de oxigénio ou um átomo de enxofre e pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C₁₋₄, ou um grupo heterocíclico hexagonal que tem um ou dois átomos de azoto e pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C₁₋₄ opcionalmente substituído por halogéneo, com a excepção dos casos em que R¹ é hidrogénio, metilo, etilo ou n-propilo, R² é hidrogénio ou alquilo em C₁₋₄, R³ é um grupo -S-R⁴ ou



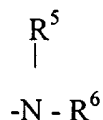
em que R⁴ é alquilo em C₁₋₄, R⁵ e R⁶ são hidrogénio ou alquilo em C₁₋₄ e Z é um grupo heterocíclico pentagonal ou hexagonal tendo pelo menos um átomo de azoto que pode ser substituído por halogéneo ou alquilo em C₁₋₄ opcionalmente substituído por halogéneo.

2. Os compostos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por, na fórmula (I), os símbolos significarem respectivamente:

R¹, hidrogénio, metilo ou etilo;

R², hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, alilo, propargilo, ciclo-hexilo, fenilo opcionalmente substituído por cloro, benzilo opcionalmente substituído por cloro, alcoxi em C₁₋₂ ou 2-cloro-5-piridilmetilo;

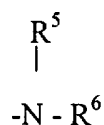
R³ é um grupo



em que R⁵ e R⁶ são hidrogénio, alquilo em C₁₋₄ opcionalmente substituído por pelo menos um substituinte escolhido de um grupo que consiste em mercapto, metoxi, ciclo-

-hexilo, amino, metilamino, dimetilamino, metoxicarbonilo e ciano, alilo opcionalmente substituído por cloro, benzilo opcionalmente substituído por cloro, alcoxi em C₁₋₂, hidroxí, formilo, alquilamino em C₁₋₂, dimetilamino, amino, acetilo, benzoílo, 6-cloro-nicotinoílo, 2-cloro-5-piridilo, 2-cloro-5-piridilmetilo ou 2-cloro-5-tiazolilmetilo e, além disso, R⁵ e R⁶ podem representar, conjuntamente com átomo de azoto adjacente, pirrolidino, piperidino, 2-metilpiperidino, morfolino, piperazino ou 1-isoxazolilo; e

Z é um grupo heterocíclico pentagonal que tem um ou dois átomos de azoto, ou um átomo de azoto e ou um átomo de oxigénio ou um átomo de enxofre e pode ser substituído por halogénio ou alquilo em C₁₋₂ opcionalmente substituído por flúor, ou um grupo heterocíclico hexagonal que tem um ou dois átomos de azoto e pode ser substituído por halogénio ou alquilo em C₁₋₂ opcionalmente substituído por flúor, com a excepção dos casos em que R¹ é hidrogénio, metilo ou etilo, R² é hidrogénio, metilo, etilo ou n-propilo, R³ é um grupo



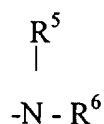
em que R⁵ e R⁶ são hidrogénio ou alquilo em C₁₋₄, e Z é um grupo heterocíclico pentagonal ou hexagonal que tem pelo menos um átomo de azoto que pode ser substituído por halogénio ou alquilo em C₁₋₂ opcionalmente substituído por flúor.

3. Os compostos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por

R¹ ser hidrogénio ou metilo;

R² ser hidrogénio, metilo, etilo, alilo, propargilo, metoxi ou 2-cloro-5-piridilmetilo;

R³ ser um grupo



em que R⁵ e R⁶ são hidrogénio, alquilo em C₁₋₂ opcionalmente substituído por pelo menos um substituinte escolhido de um grupo de substituintes que consiste em mercapto,

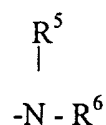
metoxi, ciclo-hexilo, amino, metilamino, dimetilamino, metoxicarbonilo e ciano, alilo, 2-cloroalilo, benzilo, 3-clorobenzilo ou 4-clorobenzilo, metoxi, hidroxi, formilo, metilamino, dimetilamino, amino, acetilo, benzoílo, 6-cloronicotinoílo, 2-cloro-5-piridilo ou 2-cloro-5-piridilmetilo; e

Z ser 2-cloro-5-piridilo,

com a excepção dos casos em que R^1 é hidrogénio ou metilo,

R^2 é hidrogénio, metilo ou etilo,

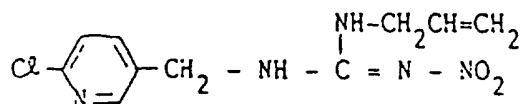
R^3 é um grupo



em que R^5 e R^6 são hidrogénio ou alquilo em C_{1-2} e Z é 2-cloro-5-piridilo.

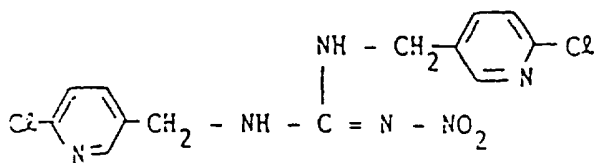
4. Os compostos:

1-alil-3-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-nitroguanidina representada pela seguinte fórmula

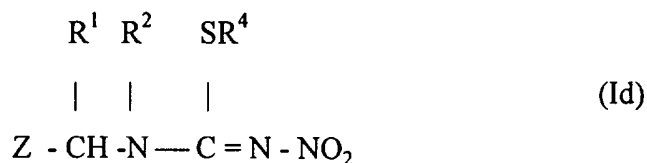


e

1,3-bis-(2-cloro-5-piridilmetil)-2-nitroguanidina representada pela seguinte fórmula

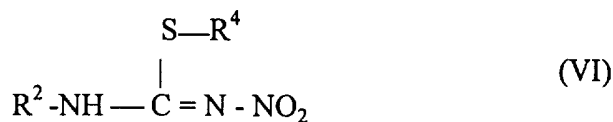


5. Processo para a preparação de compostos de acordo com a reivindicação 1 da fórmula (Id)



na qual

Z, R¹, R² e R⁴ têm as significações definidas na reivindicação 1, caracterizado por se fazerem reagir compostos da fórmula (VI)



na qual R² e R⁴ têm as mesmas significações que se referiram acima, com compostos da fórmula (VII)



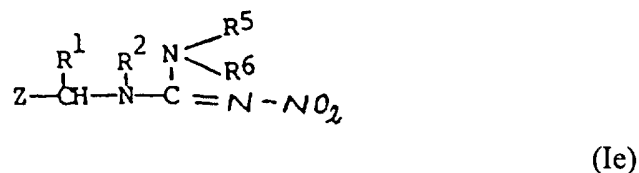
na qual

R¹ e Z têm as mesmas significações que se citaram acima,

e M é halogéneo, metanossulfoniloxi ou tosiloxi,

na presença de dissolventes inertes e, caso seja apropriado, na presença de aceitadores de ácidos.

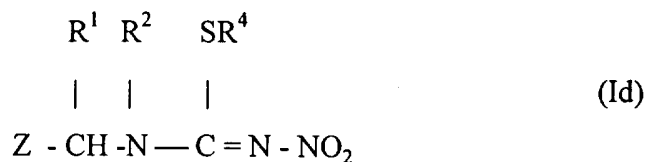
6. Processo para a preparação de compostos de acordo com a reivindicação 1 da fórmula (Ie)



na qual

Z, R¹, R², R⁵ e R⁶ têm as mesmas significações como se definiu na reivindicação 1,

caracterizado por se fazerem reagir compostos da fórmula (Id)



na qual

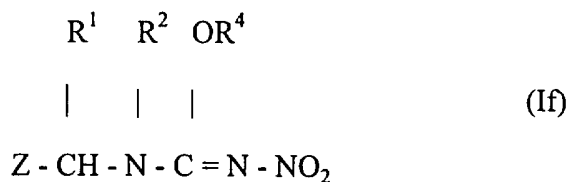
R^1 , R^2 , R^4 e Z têm as mesmas significações como se definiu na reivindicação 1, com compostos da fórmula (IV)



na qual

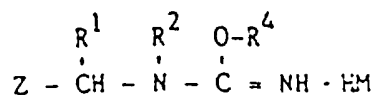
R^5 e R^6 têm as mesmas significações que se mencionaram acima, na presença de dissolventes inertes.

7. Processo para a preparação de compostos de acordo com a reivindicação 1 da fórmula (If)



na qual

Z , R^1 , R^2 e R^4 têm as significações como se definiu na reivindicação 1, caracterizado por se fazerem reagir compostos da fórmula (VIII)



(VIII)

na qual

[Handwritten signature] 7

R^1 , R^2 , R^4 , Z têm as significações como se definiu na reivindicação 1 e M é halogéneo, metanossulfoniloxi ou tosiloxi,

com ácido nítrico fumante na presença de ácido sulfúrico concentrado e, caso isso seja apropriado, na presença de dissolventes inertes.

8. Composições insecticidas, caracterizadas por conterem pelo menos um composto nitrado de acordo com a reivindicação 1.

9. Processo para combater insectos prejudiciais, caracterizado por se fazerem actuar, sobre insectos prejudiciais e/ou o seu habitat compostos nitrados de acordo com a reivindicação 1.

10. Utilização de compostos nitrados de acordo com a reivindicação 1 para combater insectos prejudiciais.

11. Processo para a preparação de composições insecticidas, caracterizado por se misturarem compostos de acordo com a reivindicação 1 com diluentes e/ou agentes tensioactivos.

Lisboa,

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

[Handwritten signature of Laura Lopes Azevedo]

LAURA LOPES AZEVEDO
Adjunto

Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-3º E - 1070 LISBOA
Telefs. 385 13 39 - 385 46 13