



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

(21) PI 0715274-4 A2



* B R P I 0 7 1 5 2 7 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 11/12/2007
(43) Data da Publicação: 04/06/2013
(RPI 2213)

(51) Int.Cl.:

A01N 43/16
A01P 3/00
A01P 21/00
A01N 37/46
A01N 37/50
A01N 43/40
A01N 43/50
A01N 43/54
A01N 43/56
A01N 43/653
A01N 43/707
A01N 43/80
A01N 43/88

(54) Título: COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA CONTROLE CURATIVO OU PREVENTIVO DE FUNGOS FITOPATOGÊNICOS, MÉTODO PARA AUMENTAR O RENDIMENTO DE CULTURAS E USOS DA COMPOSIÇÃO

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2006 EP 06356143.5

(73) Titular(es): BAYER CROPSCIENCE SA

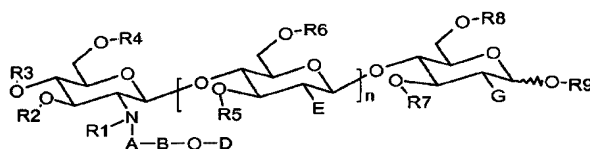
(72) Inventor(es): ANNE SUTY-HEINZE, JEAN-PIERRE VORS

(74) Procurador(es): PAOLA CALABRIA MATTIOLI

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007063637 de 11/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/071672de 19/06/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA O CONTROLE CURATIVO OU PREVENTIVO DE FUNGOS FITOPATOGÊNICOS, MÉTODO PARA AUMENTAR O RENDIMENTO DE CULTURAS E USOS DA COMPOSIÇÃO. A presente invenção se refere a uma composição que compreende pelo menos um composto (a) de fórmula geral (I): e um composto fungicida (b) em uma proporção em peso(9a)/(b) de 1/1 para 1/10¹⁴. Um método para combater preventivamente ou de forma curativa as pragas e doenças de culturas e aumentar seu rendimento pelo uso desta composição.



**“COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA O CONTROLE CURATIVO OU
PREVENTIVO DE FUNGOS FITOPATOGÊNICOS, MÉTODO PARA
AUMENTAR O RENDIMENTO DE CULTURAS E USOS DA COMPOSIÇÃO”**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção se refere a novas composições pesticidas que compreendem um composto sintético útil como agente de nodulação de plantas leguminosas e/ou como estimulador do crescimento de uma planta e um composto fungicida. A presente invenção também se refere a um método para combater ou controlar pestes e doenças pela aplicação de tal composição
10 em um local infestado ou sujeito à infestação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O documento WO 2005/063784 descreve um processo para a preparação de oligossacarídeos lipoquitínicos sintéticos (LCO) e descreve alguns destes compostos, denominados fatores LCO sintéticos, que são úteis
15 como agente de nodulação de plantas leguminosas e/ou como estimuladores do crescimento vegetal. Estes fatores LCO sintéticos são estruturalmente diferentes dos fatores Nod isolados dos organismos bacterianos naturais e mostram propriedades diferentes. Especificamente, certos compostos sintéticos biologicamente ativos mostram forte absorção no intervalo ultravioleta, que os
20 torna fáceis de analisar durante sua preparação industrial e permite que eles sejam detectados e avaliados facilmente no produto pretendido para a comercialização e permite sua estabilidade e armazenamento em tais produtos a serem testados. Em adição, alguns destes compostos sintetizados mostram maior estabilidade do que os fatores nod naturais.

25 Também é descrita a possibilidade de combinar um ou mais destes compostos sintéticos úteis como agente de nodulação de plantas leguminosas e/o como estimuladores do crescimento vegetal com produtos fungicidas ou inseticidas conhecidos. Apesar disto, não é feita nenhuma

menção específica do adjunto fungicida potencial naquele documento nem de quaisquer proporções em peso, em que o fator LCO sintético e o adjunto fungicida deve estar presente naquela composição.

O documento WO 2005/062899 descreve misturas que
5 compreendem um fator nod natural e um fungicida. O fator nod natural compreendido em tal mistura é purificado de fontes de bactérias, ou é uma versão sintética ou bioprojetada dos produtos dos gene nod de ocorrência natural. Entretanto, a preparação industrial e o condicionamento dos fatores Nod naturais apresentam dois tipos de desvantagens: (1) os fatores Nod
10 naturais são difíceis de avaliar por meio de métodos simples, tais como os métodos de espectrometria; (2) eles são instáveis na presença de vegetais ou nos solos, em particular, porque eles possuem uma ligação $-CO-NH$ que pode ser quebrada pelas enzimas vegetais ou microbianas presentes na rizosfera.

As novas composições pesticidas descritas no presente pedido
15 de patente demonstraram uma melhora significativa na combinação com relação os tratamentos individuais sozinhos relativos ao crescimento vegetal, vigor ou rendimento das plantas e/ou das culturas de leguminosas e não leguminosas e/ou efeito fungicida. Também foi obtida uma melhora significativa em termos de eficácia e estabilidade com relação às misturas que
20 compreendem um fator nod natural ou uma versão sintética ou bioprojetada de tal produto do gene nod de ocorrência natural e um fungicida.

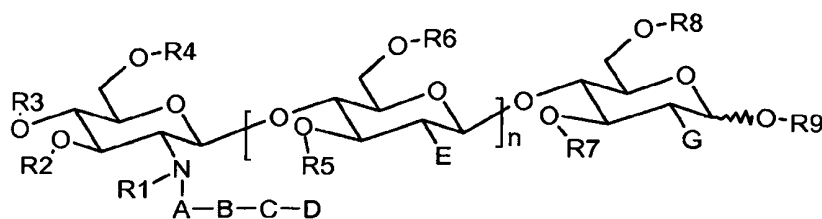
Sempre é de grande interesse na agricultura a utilização de misturas pesticidas que mostram um escopo mais amplo de atividade.

Foi descoberto agora que algumas composições pesticidas novas
25 possuem as características mencionadas acima.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Consequentemente, a presente invenção se refere a uma composição que compreende:

(a) um composto de fórmula (I):



(I)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- A representa um substituinte selecionado a partir de -C(O)-, -
 5 C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -
 C(O)NH-, -C(NH)NH- e -C(S)NH-;

- B representa:

- um arileno

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

10 selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos

15 fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou
 heteroaromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1
 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno;

20 - ou um heterobifenileno que compreende 1 ou 2
 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois
 substituintes R¹² e R¹³ selecionados, independentemente um do outro, do

halogênio, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ e alquila C₁-C₆;

- C representa um substituinte selecionado a partir de -O-, -S-, -CH₂-, -CHR¹⁷-, -CR¹⁷R¹⁸- e -NR¹⁹;

5 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;

- E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR²⁰, NH₂ e NHR²⁰;

- R¹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, C(O)H e C(O)CH₃;

- R², R³, R⁶, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ e R¹⁹ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ e alquila C(NH)NHC₁-

15 C₆;

- R⁴ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆ e R²¹;

- R⁵ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila e R²²;

20 - R⁷ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, arabinosila e R²³;

- R⁸ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄ e R²⁴;

25 - R⁹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, manose, glicerol e R²⁵;

- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷, R¹⁸ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C₁-C₆, e F;

- R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} e R^{25} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ e alquila $C(NH)NHC_1-C_6$;

5 - e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, seus complexos metálicos ou metaloides, que são agricolamente aceitáveis. Entre os compostos definidos acima, os compostos mais importantes são os sais, particularmente, os sais de lítio, sódio, potássio ou
10 tetra-alquilamônio; e

(b) um composto fungicida;

- em uma proporção em peso (a)/(b) de 1/1 a $1/10^{14}$.

A composição de acordo com a presente invenção pode fornecer um efeito sinérgico. O efeito sinérgico permite a redução das substâncias
15 químicas espalhadas no ambiente e uma redução do custo do tratamento fúngico.

No contexto da presente invenção, o termo "efeito sinérgico" é definido por Colby de acordo com o artigo intitulado *Calculation of the synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations*, Weeds,
20 (1967), 15, págs 20 – 22.

O último artigo menciona a fórmula:

$$E = x + y - \frac{x \cdot y}{100}$$

100

- em que E representa a porcentagem esperada de inibição da doença para a combinação de dois fungicidas em doses definidas (por exemplo, igual a x e y, respectivamente), x é a porcentagem de inibição
25 observada para a doença pelo composto (I) na dose definida (igual a x), y é a porcentagem de inibição observada para a doença pelo composto (II) na dose

definida (igual a y). Quando a porcentagem de inibição observada para a combinação for superior a E , há um efeito sinérgico.

A composição de acordo com a presente invenção compreende um composto de fórmula geral (I). Em uma realização particular da presente invenção, os compostos de fórmula (I) possuem uma ou outra das seguintes características, tomadas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-C(O)-$ ou CH_2- ;
- B representa um fenileno;
- C representa $-O-$;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H , CH_3 ou $C(O)CH_3$;
- R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 e R^9 representam H ;
- R^4 representa H , $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila.

Entre estes compostos, os preferidos são aqueles de fórmula (I) possuindo simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-C(O)-$ ou CH_2- ;
- E e G representam $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H , CH_3 ou $C(O)CH_3$;
- R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 e R^9 representam H ;
- R^4 representa H , $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila.

- de maior preferência, os que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;

- A representa $-\text{C}(\text{O})-$ ou CH_2- ;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$;

- R^1 representa H, CH_3 ou $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;

- R^4 representa H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ou $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1-\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila;

- e, de maior preferência, os compostos de fórmula (I) que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;

- A representa $-\text{C}(\text{O})-$ ou CH_2- ;

- C representa $-\text{O}-$;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$;

- R^1 representa H, CH_3 ou $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;

- R^4 representa H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ou $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1-\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

Entre estes compostos preferidos, pode ser feita menção aos compostos de fórmula (I) possuindo simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;

- A representa $-\text{C}(\text{O})-$ ou CH_2- ;

- B representa um fenileno;

- C representa $-\text{O}-$;

5 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$;

- R^1 representa H, CH_3 ou $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;

10 - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;

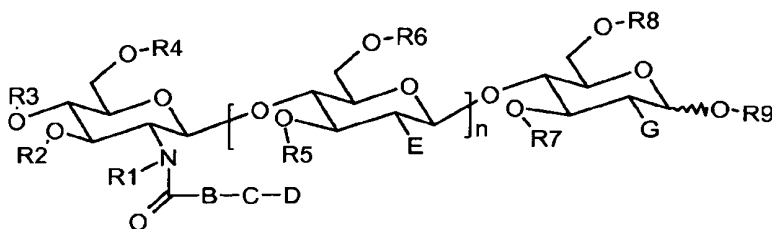
- R^4 representa H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ou $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1-$

$\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

Entre as composições da presente invenção, as composições que

15 - compreendem um composto (I) para o qual A representa um grupo carbonila e que pode ser representado pela fórmula (Ia) são particularmente vantajosas:



(Ia)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- B representa:

20 - um arileno

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos fundidos de 5 ou 6 átomos cada;

5 - um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos de 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno;

- ou um heterobifenileno que compreende 1 ou 2
10 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

-15 - C representa um substituinte selecionado a partir de -O-, -S-, CH_2 -, $-CHR^{17}$ -, $-CR^{17}R^{18}$ -, -NH- e $-NR^{19}$;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;

- E e G representam, independentemente um do outro, um
20 substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 e NHR^{20} ;

- R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$;

- R^2 , R^3 , R^6 representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila
25 $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ e alquila $C(NH)NHC_1-C_6$;

- R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 e R^{21} ;

- R^5 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila e R^{22} ;

- R^7 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , arabinosila e R^{23} ;

5 - R^8 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(\text{alquila } C_1-C_8)_4$ e R^{24} ;

- R^9 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , manose, glicerol e R^{25} ;

10 - R^{10} , R^{11} , R^{17} e R^{18} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C_1-C_6 , e F;

~~- R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^{19} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , alquila $-C(O)C_1-C_6$, alquila $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ e alquila $C(NH)NHC_1-C_6$;~~

15 - R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} e R^{25} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ e alquila $C(NH)NHC_1-C_6$;

20 - e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, seus complexos metálicos ou metaloides, que são agricolamente aceitáveis. Entre os compostos definidos acima, os compostos mais importantes são os sais, particularmente, os sais de lítio, sódio, potássio ou
25 tetra-alquilamônio.

Entre estes compostos de fórmula (Ia) os que são preferidos são aqueles que possuem as seguintes características, obtidas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- C representa -O-;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada

5 ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;

10 - R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila;

de maior preferência, os que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila;

15 20 $\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila;

de maior preferência, ainda, os que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada

25 ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;

- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila.

Entre estes compostos de fórmula (Ia), aqueles que são de maior preferência são aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;

- C representa -O-;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam $NHC(O)CH_3$;

- R^1 representa H ou CH_3 ;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;

- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

ou aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;

- B representa um fenileno;

- C representa -O-;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam $NHC(O)CH_3$;

- R^1 representa H ou CH_3 ;

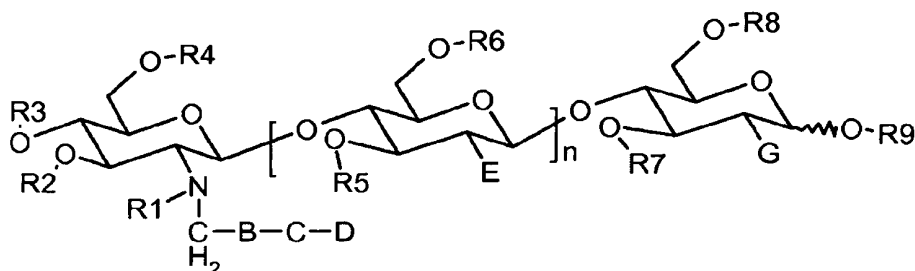
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;

- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila.

Entre as composições da presente invenção, as composições que compreendem um composto (I) para o qual A representa um grupo metileno e

5 que pode ser representado pela fórmula (Ib) são particularmente vantajosas:



(Ib)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- B representa:

- um arileno

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos fundidos de 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos de 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno;

- ou um heterobifenileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

5 - C representa um substituinte selecionado a partir de $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}-$, $-NH-$ e $-NR^{19}$;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;

10 - E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 e NHR^{20} ;

- R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$;

15 - R^2 , R^3 , R^6 representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ e alquila $C(NH)NHC_1-C_6$;

- R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 e R^{21} ;

20 - R^5 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila e R^{22} ;

- R^7 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , arabinosila e R^{23} ;

25 - R^8 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄ e R^{24} ;

- R^9 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , manose, glicerol e R^{25} ;

- R^{10} , R^{11} , R^{17} e R^{18} representam, independentemente um do

outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C₁-C₆, e F;

- R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ e R¹⁹ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila -C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂,
5 alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ e alquila C(NH)NHC₁-C₆;

- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ e R²⁵ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ e alquila C(NH)NHC₁-C₆;

10 - e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, seus complexos metálicos ou metaloides, que são agricolamente aceitáveis. Entre os compostos definidos acima, os compostos mais importantes são os sais, particularmente, os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alkilamônio.

15 - Entre estes compostos de fórmula (Ib) os que são preferidos são aqueles que possuem as seguintes características, obtidas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;

- B representa um fenileno;

20 - C representa -O-;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH₃;

- R¹ representa H ou C(O)CH₃;

25 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁹ representam H;

- R⁴ representa H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;

- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄, fucosila ou metilfucosila;

de maior preferência, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila;

de maior preferência, ainda, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

Entre estes compostos de fórmula (Ib), aqueles que são de maior preferência são os que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- C representa -O-;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;

- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

5 ou aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;

- B representa um fenileno;

- C representa -O-;

10 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam $NHC(O)CH_3$;

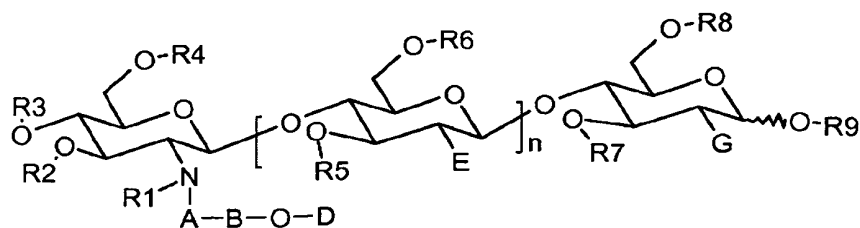
- R^1 representa H ou $C(O)CH_3$;

15 - R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;

- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila.

20 Entre as composições da presente invenção, as composições que compreendem um composto (I) para o qual C representa um átomo de oxigênio e que pode ser representado pela fórmula (Ic) são particularmente vantajosas:



(Ic)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- A representa um substituinte selecionado a partir de $-C(O)-$, $-C(S)-$, $-CH_2-$, $-CHR^{10}-$, $-CR^{10}R^{11}-$, $-C(O)O-$, $-C(O)S-$, $-C(S)O-$, $-C(S)S-$, $-C(O)NH-$, $-C(NH)NH-$ e $-C(S)NH-$, de preferência, $-C(O)-$;

- B representa:

5

- um arileno

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

10

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos

fundidos de 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos de 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1 ou 2

15

heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno;

- ou um heterobifenileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN , $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

20

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono, de preferência, uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

25

- E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H , OH , OR^{20} , NH_2 e NHR^{20} , de preferência,

NHC(O)CH₃;

- R¹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, C(O)H e C(O)CH₃, de preferência, H ou CH₃;

5 - R², R³, R⁶ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ e alquila C(NH)NHC₁-C₆, de preferência, H;

10 - R⁴ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆ e R²¹, de preferência, H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;

- R⁵ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila e R²², de preferência, H;

- R⁷ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, arabinosila e R²³, de preferência, H;

15 - R⁸ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄ e R²⁴, de preferência, H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄, fucosila ou metilfucosila;

20 - R⁹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, manose, glicerol e R²⁵, de preferência, H;

- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ e R¹⁸ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C₁-C₆, e F;

25 - R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ e R¹⁹ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila -C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ e alquila C(NH)NHC₁-C₆;

- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ e R²⁵ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C(O)C₁-C₆, alquila

C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ e alquila C(NH)NHC₁-C₆;

- e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, seus complexos metálicos ou metaloides, que são agricolamente aceitáveis. Entre os compostos definidos acima, os compostos mais importantes são os sais, particularmente, os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alquilamônio.

Entre estes compostos de fórmula (Ic) os que são preferidos são aqueles que possuem as seguintes características, obtidas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;

- A representa -C(O)- ou CH₂-;

- B representa um fenileno;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH₃;

- R¹ representa H, CH₃ ou C(O)CH₃;

- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁹ representam H;

- R⁴ representa H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;

- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄, fucosila ou metilfucosila;

de maior preferência, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;

- A representa -C(O)- ou CH₂-;

- E e G representam NHC(O)CH₃;

- R¹ representa H, CH₃ ou C(O)CH₃;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1 - C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

5 de maior preferência, ainda, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-C(O)-$ ou CH_2- ;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada

10 ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H, CH_3 ou $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

15 - R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1 - C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

de maior preferência, ainda, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-C(O)-$ ou CH_2- ;
- B representa um fenileno;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear

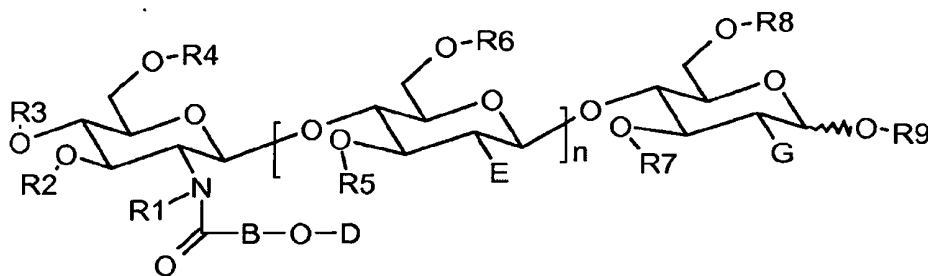
contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

25 - E e G representam $NHC(O)CH_3$;

- R^1 representa H, CH_3 ou $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

Entre as composições da presente invenção, as composições que compreendem um composto (I) para o qual A representa um grupo carbonila e C representa um átomo de oxigênio e que pode ser representado pela fórmula (Id) são particularmente vantajosas:



(Id)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3, de preferência, 2 ou 3;

- B representa:

- um arileno

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos contendo cada um 5 ou 6 átomos, que compreende

1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno;

- ou um heterobifenileno que compreende 1 ou 2

heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} ,
5 $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono, de preferência, uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

10 - E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 e NHR^{20} , de preferência, $NHC(O)CH_3$;

- R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$, de preferência, H ou CH_3 ;

15 - R^2 , R^3 , R^6 representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ e alquila $C(NH)NHC_1-C_6$, de preferência, H;

20 - R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 e R^{21} , de preferência, H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R^5 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila e R^{22} , de preferência, H;

25 - R^7 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , arabinosila e R^{23} , de preferência, H;

- R^8 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(\text{alquila } C_1-C_8)_4$ e R^{24} , de preferência, H, SO_3H ,

SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila;

- R^9 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$, manose, glicerol e R^{25} , de preferência, H;

- R^{10} , R^{11} , R^{17} e R^{18} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$, e F;

- R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^{19} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquila $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_6$, alquila $\text{C}(\text{S})\text{C}_1\text{-C}_6$, alquila $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1\text{-C}_6$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$, alquila $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_1\text{-C}_6$, alquila $-\text{C}(\text{S})\text{NHC}_1\text{-C}_6$ e alquila $\text{C}(\text{NH})\text{NHC}_1\text{-C}_6$;

- R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} e R^{25} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila $\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_6$, alquila $\text{C}(\text{S})\text{C}_1\text{-C}_6$, alquila $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1\text{-C}_6$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$, alquila $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_1\text{-C}_6$, alquila $-\text{C}(\text{S})\text{NHC}_1\text{-C}_6$ e alquila $\text{C}(\text{NH})\text{NHC}_1\text{-C}_6$;

- e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, seus complexos metálicos ou metaloides, que são agricolamente aceitáveis. Entre os compostos definidos acima, os compostos mais importantes são os sais, particularmente, os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alquilamônio.

Entre estes compostos de fórmula (Id) os que são preferidos são aqueles que possuem uma ou outra das seguintes características, obtidas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;

- B representa um fenileno;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$;

- R^1 representa H ou CH_3 ;

- R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

5 de maior preferência, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-C(O)-$ ou CH_2- ;
- E e G representam $NHC(O)CH_3$;

10

- R^1 representa H ou CH_3 ;
- R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

15

de maior preferência, ainda, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

20

- E e G representam $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

25

C_8)₄, fucosila ou metilfucosila;

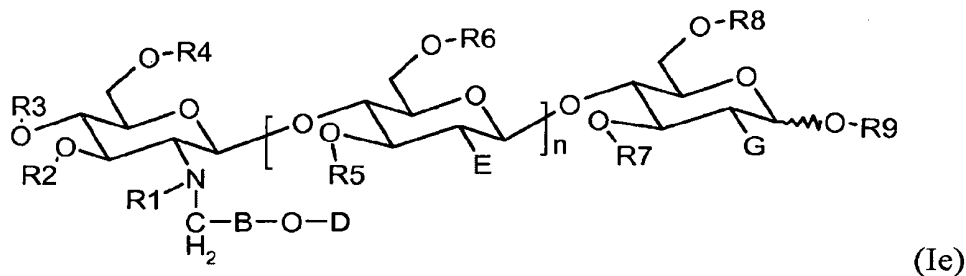
e de maior preferência, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;

- B representa um fenileno;
 - C representa -O-;
 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
 - R^1 representa H ou CH_3 ;
 - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
 - R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
 - R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

Entre as composições da presente invenção, as composições que compreendem um composto (I) para o qual A representa um grupo metileno e C representa um átomo de oxigênio e que pode ser representado pela fórmula (Ie) são particularmente vantajosas.



em que:

- n representa 1, 2 ou 3, de preferência, 2 ou 3;
 - B representa:
 - um arileno
 - um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;
 - um naftileno;
 - um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos fundidos de 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos de 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno;

- ou um heterobifenileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

10 - estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN , $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , NO_2 , N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

15 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono, de preferência, uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

20 - E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 e NHR^{20} ; de preferência, $NHC(O)CH_3$;

 - R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$, de preferência, H ou CH_3 ;

25 - R^2 , R^3 , R^6 representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ e alquila $C(NH)NHC_1-C_6$, de preferência, H;

 - R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 e R^{21} , de preferência, H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R⁵ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila e R²², de preferência, H;

- R⁷ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, arabinosila e R²³, de preferência, H;

5 - R⁸ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄ e R²⁴; de preferência, H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄, fucosila ou metilfucosila;

- R⁹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila
10 C₁-C₆, manose, glicerol e R²⁵, de preferência, H;

- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ e R¹⁸ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C₁-C₆, e F;

- R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ e R¹⁹ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila -C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂,
15 alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ e alquila C(NH)NHC₁-C₆;

- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ e R²⁵ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -
20 C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ e alquila C(NH)NHC₁-C₆;

- e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, seus complexos metálicos ou metaloides, que são agricolamente aceitáveis. Entre os compostos definidos acima, os compostos mais importantes
25 são os sais, particularmente, os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alquilamônio.

Entre estes compostos de fórmula (Ie) os que são preferidos são aqueles que possuem um ou outra das seguintes características, obtidas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

5

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila C}_1\text{-}$

10 $\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila;

de maior preferência, os que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila C}_1\text{-}$

15

$\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

20

de maior preferência, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- n representa 2 ou 3;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

25

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;

- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄, fucosila ou metilfucosila;

e, de maior preferência, aqueles que possuem simultaneamente as seguintes características:

- 5
- n representa 2 ou 3;
 - B representa um fenileno;
 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- 10
- E e G representam NHC(O)CH₃;
 - R¹ representa H ou C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁹ representam H;
 - R⁴ representa H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;
 - R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄, fucosila ou metilfucosila.

15. Entre as composições que compreendem um composto de fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) ou (Ie) de acordo com a presente invenção, os que são preferidos são aqueles para os quais:

B representa um substituinte selecionado a partir de

B1		B6		B11		B16	
B2		B7		B12		B17	
B3		B8		B13		B18	
B4		B9		B14		B19	
B5		B10		B15		B20	

- em que R^{12} e R^{13} representam dois substituintes selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN , CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 .

Entre os compostos de fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) ou (Ie), de acordo com a presente invenção, os que também são preferidos são aqueles para os quais:

- B representa:

- um arileno

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

~~- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos~~

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

~~- estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois~~

~~substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN , $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 , de preferência, aqueles para os quais:~~

- B representa:

- um arileno;

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois

substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN , $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} ,

$NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 , de preferência, aqueles para os quais:

- B representa:

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por um ou dois substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} ,
5 $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

pode ser feita menção especialmente daqueles para os quais:

- B representa um fenileno B1 que pode ser substituído por um ou dois substituintes R^{12} e R^{13} selecionado, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-
10 C_6 ;

Entre as composições preferidas da presente invenção, pode ser feita menção aqueles que compreendem um composto (I) que possui uma das seguintes características, obtidas separadamente ou em combinação:

- $n = 2$ ou 3 ;

15 - A representa $-C(O)-$ ou CH_2- ;

- C representa $-O-$;

- E e G representam $NHC(O)CH_3$;

- R^1 representa H ou $C(O)CH_3$;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 e R^7 representam um átomo de hidrogênio;

20 - R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;

- R^8 representa um substituinte selecionado a partir de H, fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K e SO_3N (alquila C_1-C_8)₄; e

25 - R^9 representa um átomo de hidrogênio;

- maior preferência, ainda, aqueles que possuem a seguinte combinação de características:

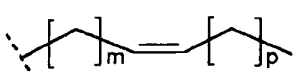
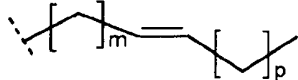
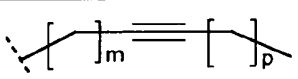
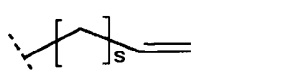
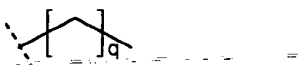
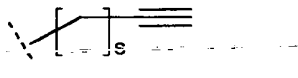
- $n = 2$ ou 3 ;

- A representa -C(O)- ou $\text{CH}_2\text{-}$;

- C representa -O- ;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 7 a 15 átomos de carbono; de preferência,

5 uma cadeia com base em hidrocarboneto de acordo com uma das fórmulas representadas abaixo:

D1		D4	
D2		D5	
D3		D6	

em que:

- $m = 1$ a 12 ,

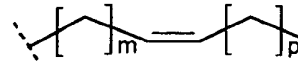
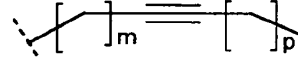
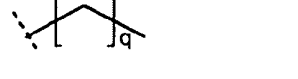
- $p = 0$ a 11 ,

- $q = 6$ a 14 ,

- $s = 5$ a 13 ,

- com $m + p \leq 12$ e $m + p \geq 4$; de maior preferência, ainda, uma

cadeia com base em hidrocarboneto, de acordo com uma das fórmulas representadas abaixo:

D1	
D2	
D3	

em que:

- $m = 1$ a 12 ,

- $p = 0$ a 11 ,

- $q = 6$ a 14 ,

- com $m + p \leq 12$ e $m + p \geq 4$; e de maior preferência, ainda, uma

5 cadeia com base em hidrocarboneto linear, contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os átomos de carbono 4 e 5;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;

- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 e R^7 representam um átomo de hidrogênio;

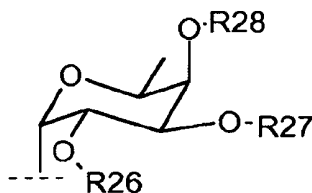
10 - R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;

- R^8 representa um substituinte selecionado a partir de H, fucosila,

metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K e $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$;

- R^9 representa um átomo de hidrogênio;

15 em-particular, os compostos para os quais R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$ ou substituinte de fórmula:



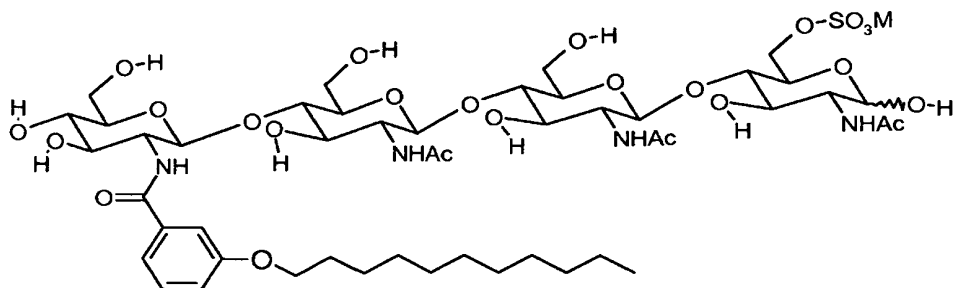
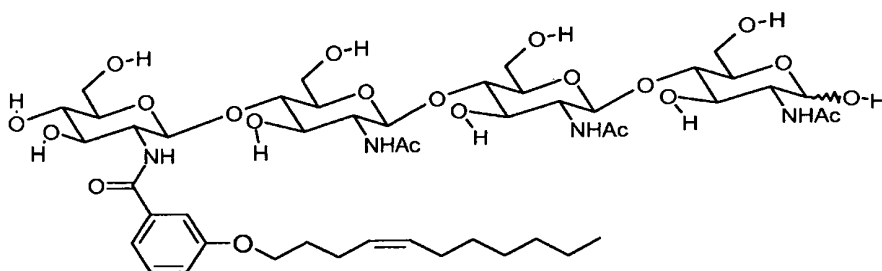
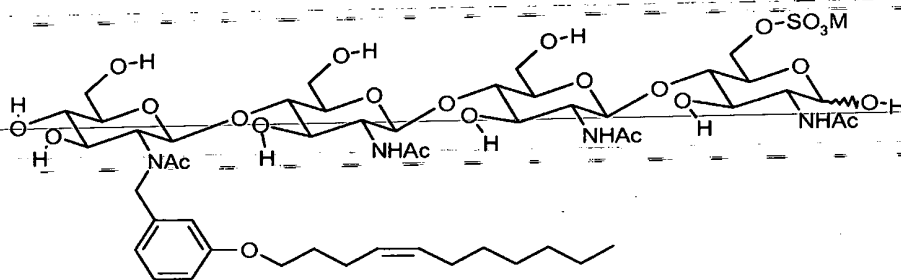
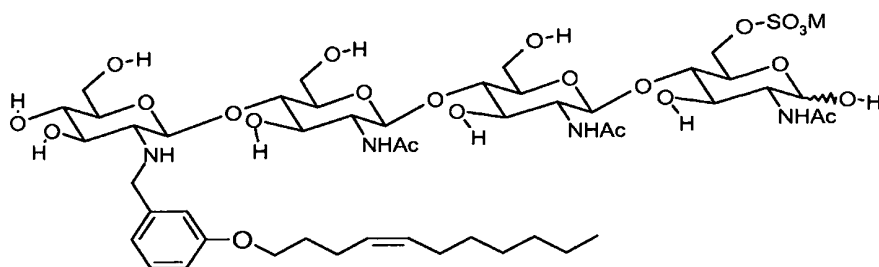
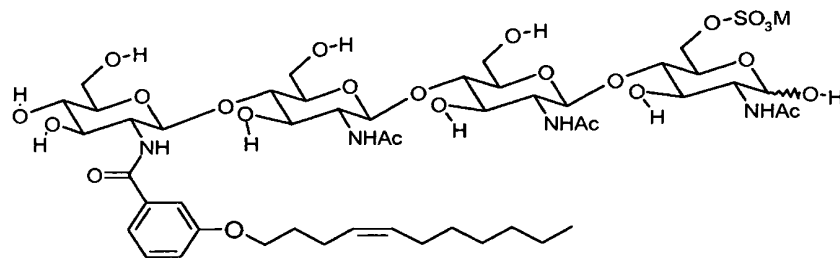
em que:

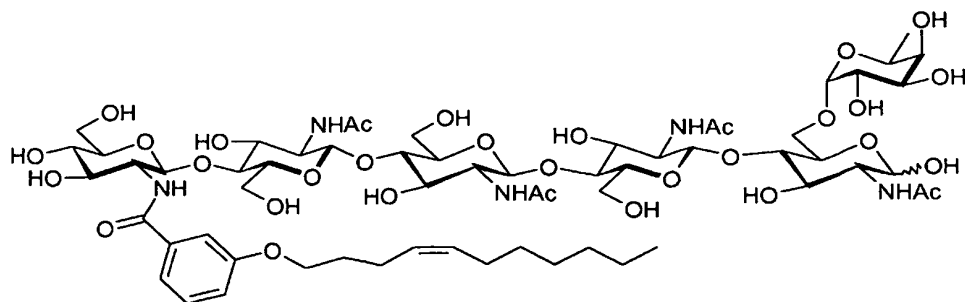
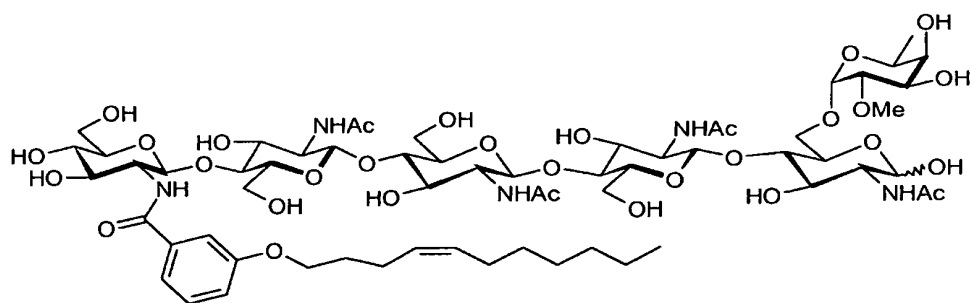
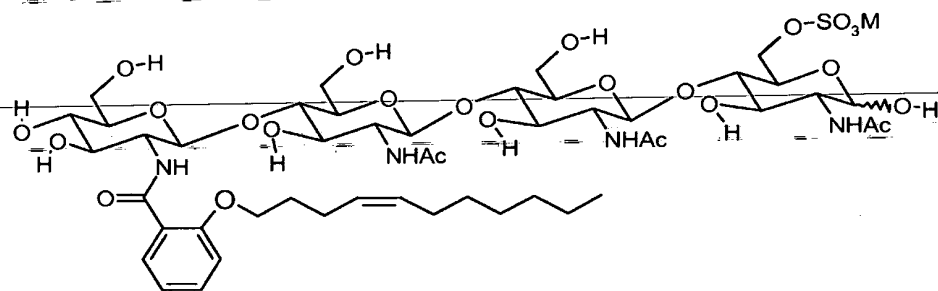
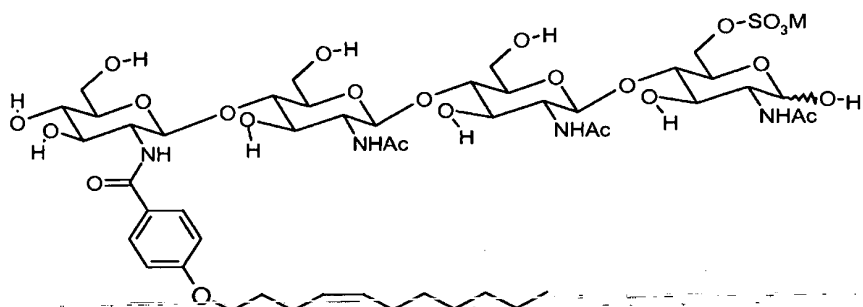
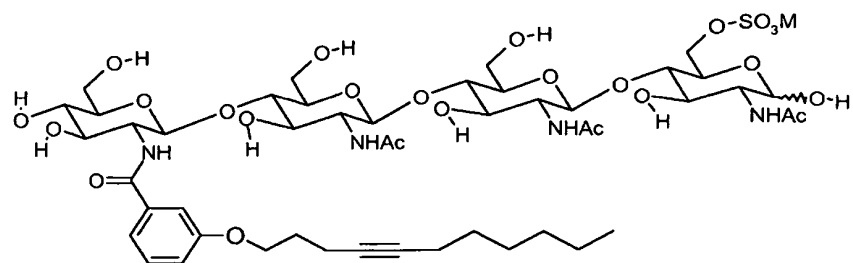
- R^{26} representa um substituinte selecionado a partir de H e CH_3 , de preferência, H;

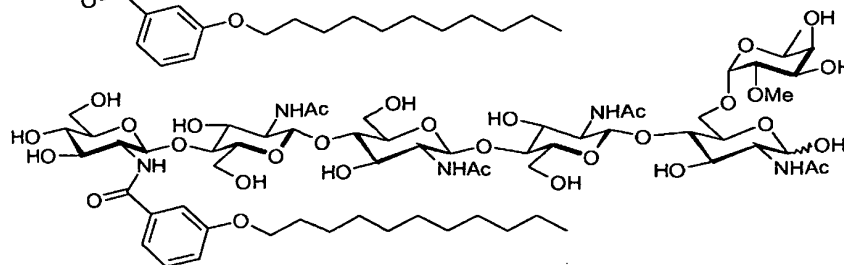
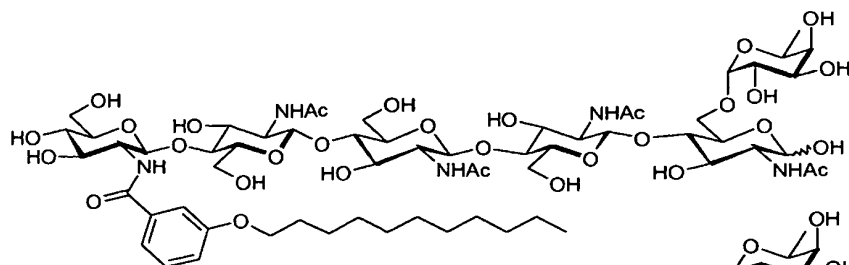
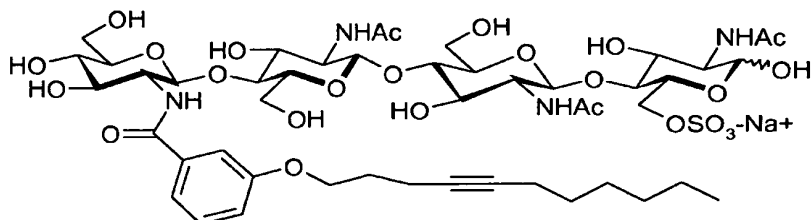
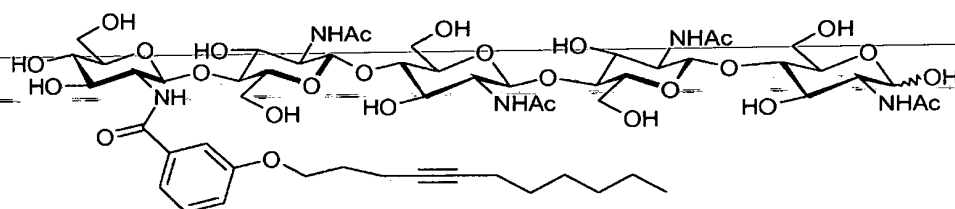
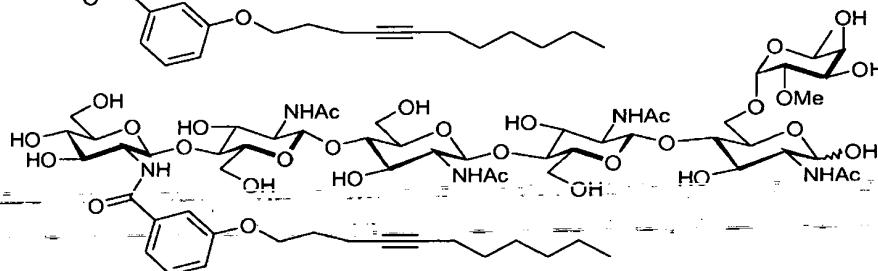
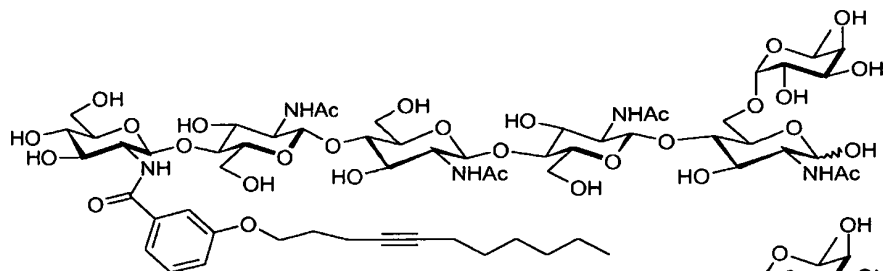
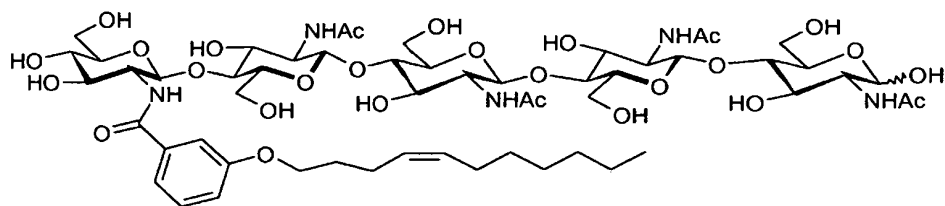
20 - R^{27} e R^{28} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, C(O)CH_3 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K e $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, de preferência, R^{27} e R^{28} representam H.

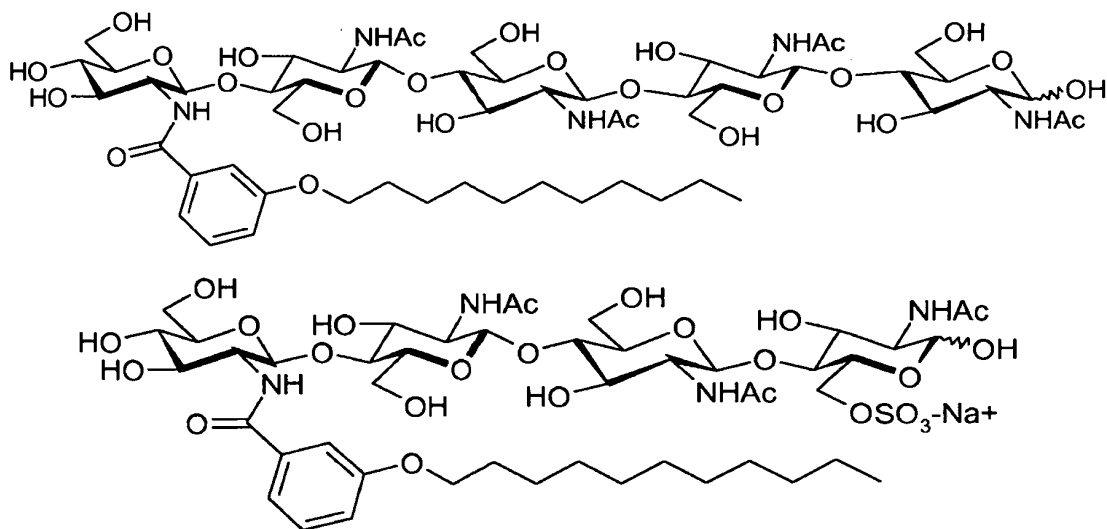
Como exemplos de composições, de acordo com a presente invenção, que são particularmente vantajosas e preferidas, pode ser feita

menção às composições que compreendem um composto selecionado a partir da lista L1 dos compostos que possuem as seguintes fórmulas:









- em que, quando estão presentes, M representa um cátion selecionado a partir de M^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ e alquila $(C_1-C_8)_4N^+$.

Além das composições da presente invenção que foram especificamente descritas, as variantes de combinações de possíveis substituintes para as fórmulas (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) e (Ie) especialmente, também formam parte da presente invenção.

É conhecido que um oligômero de quitina não contendo uma cadeia lipídica não é ativo e que a degradação dos fatores Nod pela quebra da ligação amida na rizosfera leva, portanto, a uma perda da atividade.

De modo a limitar, ou mesmo evitar, esta degradação, uma série de compostos análogos, alguns dos quais são mais estáveis do que os fatores Nod naturais, foi preparada. Os exemplos de tais compostos (I) de acordo com a presente invenção são descritos ainda no presente pedido de patente.

A composição de acordo com a presente invenção compreende um composto fungicida (b). Os exemplos de adjuntos em mistura de fungicidas apropriados podem ser selecionados na seguinte lista:

(B1) um composto capaz de inibir a síntese de ácido nucleico como o benalaxil, benalaxil-M, bupirimato, clozilacon, dimetirimol, etirimol,

furalaxil, himexazol, mefenoxam, metalaxil, metalaxil-M, ofurace, oxadixil, ácido oxolínico;

(B2) um composto capaz de inibir a mitose e a divisão celular como a benomila, carbendazim, dietofencarb, etaboxam, fuberidazol, 5 pencicurona, tiabendazol, tiofanato-metila, zoxamida;

(B3) um composto capaz de inibir a respiração, por exemplo,

- como um inibidor da respiração CI como o diflumentorim;

- como um inibidor da respiração CII como o boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanil, furametpir, furmeciclox, mepronila, oxicarboxina, 10 pentiopirad, tifulzamida;

- como inibidor da respiração CIII como o amisulbrom, azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, cresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina;

15 (B4) um composto capaz de agir como um desacoplador como o dinocap, fluazinam, meptildinocap;

(B5) um composto capaz de inibir a produção de ATP como o acetato de fenantín, cloreto de fenantín, hidróxido de fenantín, siltiofam;

(B6) um composto capaz de inibir a biossíntese de proteína e 20 aminoácido como o andoprim, blasticidina-S, ciprodinil, casugamicina, hidrato de cloreto de casugamicina, mepanipirim, pirimetanil;

(B7) um composto capaz de inibir a transdução de sinal como o fenpiclonil, fludioxonil, quinoxifen;

(B8) um composto capaz de inibir a síntese de lipídio e membrana 25 como a bifenila, clozolinato, edifenfós, etridiazol, iodocarb, iprobenfós, iprodiona, isoprotilano, procimidona, propamocarb, cloreto de propamocarb, pirazofós, tolclófós-metila vinclozolina;

(B9) um composto capaz de inibir a biossíntese de ergosterol

como o aldimorf, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, dodemorf, acetato de dodemorf, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fehexamida, fenpropidin, fenpropimorf, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, *cis*-furconazol, hexaconazol, imazalil, sulfato de imazalil, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, naftifine, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, procloraz, propiconazol, protioconazol, piributicarb, pirifenox, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, terbinafina, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, tridemorfe, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, viniconazol, voriconazol;

(B10) um composto capaz de inibir a síntese de parede celular como o bentiavalicarb, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, mandipropamida, polioxinas, polioxorim, validamicina A;

(B11) um composto capaz de inibir a biossíntese de melanina como o carpropamida, diclocimet, fenoxanil, ftalida, piroquilon, triciclazol;

(B12) um composto capaz de induzir uma defesa do hospedeiro como o acibenzolar-S-metila, probenazol, tiadinila;

(B13) um composto capaz de possuir uma ação multilocalizada como a mistura Bordeaux, captafol, captan, clorotalonil, naftalenato de cobre, óxido de cobre, oxiclóreto de cobre, preparações de cobre, tais como o hidróxido de cobre, sulfato de cobre, diclofluanid, ditianon, dodina, base livre de dodina, ferbam, fluorfolpet, folpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, mancobre, mancozeb, maneb, metiram, metiram de zinco, oxine-cobre, propineb, enxofre e preparações de enxofre incluindo o polissulfeto de cálcio, tiram, tolilfluanid, zineb, ziram;

(B14) um composto selecionado da seguinte lista: (2E)-2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenóxi)-5-fluoropirimidin-4-il]óxi]fenil)-2-(metoxi-imino)-N-

metilacetamida, (2E)-2-{2-[[{(1E)-1-(3-[(E)-1-fluoro-2-fenilvinil]óxi)fenil]
 etilideno]amino}óxi)metil]fenil}-2-(metoxi-imino)-N-metilacetamida, 1-(4-
 clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)ciclo-heptanol, 1-[(4-metoxifenóxi)metil]-2,2-
 dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxilato, 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetóxi)
 5 fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, 2,3,5,6-tetracloro-4-
 (metilsulfonil)piridina, 2-butóxi-6-iodo-3-propil-4H-cromen-4-ona, 2-cloro-N-
 (1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)nicotinamida, 2-fenilfenol e sais, 3-
 (difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetóxi)fenil]-1H-pirazol-4-
 carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[(9R)-9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-
 10 metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[(9S)-
 9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-
 carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-
 1H-pirazol-4-carboxamida, 3,4,5-tricloropiridina-2,6-dicarbonitrila, 3-[5-(4-
 clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-
 15 difluorofenil)-6-metilpiridazina, 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-
 dimetilpiridazina, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-
 trifluorofenil)[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina, sulfato de 8-hidroxiquinolina,
 bentiazol, betoxazin, capsimicina, carvona, quinometionat, cufraneb,
 ciflufenamida, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclorofen, diclomezina, dicloran,
 20 difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, difenilamina, ecomato, ferimzona,
 flumetover, fluopicolida, fluoroimida, flusulfamida, fosetil-alumínio, fosetil-cálcio,
 fosetil-sódio, hexaclorobenzeno, irumamicina, isotianil, metasulfocarb, metil
 (2E)-2-{2-[[{(ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil}tio)metil]fenil]-3-metoxiacrilato,
 metil-1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato, metil
 25 isotiocianato, metrafenona, mildiomicina N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-
 (difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3-etil-3,5,5-
 trimetilciclohexil)-3-(formilamino)-2-hidroxibenzamida, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-
 etil-4-metilbenzenossulfonamida, N-(4-clorobenzil)-3-[3-metóxi-4-(prop-2-in-1-

ilóxi)fenil]propanamida, N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metóxi-4-(prop-2-in-1-ilóxi)fenil]propanamida, N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-dicloronicotinamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-iodonicotinamida, N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{(Z)-[(ciclopropilmetóxi)imino]-[6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2-fenilacetamida, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida, natamicina, N-etil-N-metil-N'-{2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propóxi]fenil}imidoformamida, N-etil-N-metil-N'-{2-metil-5-(difluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propóxi]fenil}imidoformamida, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropil, O-{1-[(4-metoxifenóxi)metil]-2,2-dimetilpropil}-1H-imidazol-1-carbotioato, octilinona, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol e sais, ácido fosforoso e seus sais, piperalina, propamocarb fosetilato, propanosina-sódio, proquinazid, piribencarb, pirrolnitrina, quintozeno, S-alil-5-amino-2-isopropil-4-(2-metilfenil)-3-oxo-2,3-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioato, tecloftalam, tecnazeno, triazóxido, triclamida, valifenal, zarilamida.

De preferência, o composto fungicida (b) é selecionado da seguinte lista: N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, benalaxil, etirimol, himexazol, mefenoxam, metalaxil, metalaxil-M, benomil, carbendazim, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, zoxamida, boscalid, carboxina, flutolanil, furametpir, pentiopirad, tfluzamida, azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, fluazinam, siltiofam, ciprodinil, kasugamicina, mepanipirim, pirimetanila, fenpiclonila, fludioxonila, iprodiona, procimidona, propamocarb, tolclofós-metil, bitertanol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol,

fenehexamida, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imazalil, imibenconazol, ipconazol, metconazol, procloraz, protioconazol, simeconazol, espiroamina, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol, carpropamida, tolilfluanida, fluopicolida, isotianila, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, propamocarb fosetilato, triazóxido, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida.

De maior preferência, o composto fungicida (b) é selecionado na seguinte lista L2: N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, metalaxil, carbendazim, pencicuron, fenamidona, fluoxastrobina, trifloxistrobin, pirimetanil, iprodiona, bitertanol, fluquinconazol, ipconazol, procloraz, protioconazol, tebuconazol, triadimenol, triticonazol, carpropamid, tolilfluanid, fluopicolida, isotianil, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida, propamocarb fosetilato, triazóxido, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida.

A composição de acordo com a presente invenção compreende um composto de fórmula geral (Ia) e um composto fungicida (b) em uma proporção em peso (a)/(b) de 1/1 a $1/10^{14}$. De preferência, a proporção em peso (a)/(b) é de 1/10 a $1/10^{13}$. De maior preferência, a proporção em peso (a)/(b) é de $1/10^2$ a $1/10^{12}$. Para algumas aplicações como, por exemplo, quando a composição é aplicada por meio de um tratamento da semente, a proporção (a)/(b) pode ser vantajosamente de $1/10^2$ a $1/10^8$, de preferência, de $1/10^3$ a $1/10^6$, de maior preferência, de $1/10^3$ a $1/10^5$. Um técnico no assunto seria capaz de determinar as proporções adequadas de acordo com os métodos de aplicação e os compostos.

Nenhum exemplo limitativo das misturas apropriadas de acordo com a presente invenção pode incluir misturas de um composto selecionado a partir da lista L1 com um composto fungicida selecionado na lista L2.

A composição da presente invenção pode ainda compreender
5 pelo menos outro ingrediente ativo fungicida diferente (c).

Os exemplos dos adjuntos de mistura fungicida apropriado pode ser selecionado na seguinte lista:

(c1) um composto capaz de inibir a síntese de ácido nucleico como o benalaxil, benalaxil-M, bupirimato, clozilacon, dimetirimol, etirimol,
10 furalaxil, himexazol, mefenoxam, metalaxil, metalaxil-M, ofurace, oxadixil, ácido oxolínico;

(c2) um composto capaz de inibir a mitose e a divisão celular como a benomila, carbendazim, dietofencarb, etaboxam, fuberidazol, pencicurona, tiabendazol, tiofanato-metila, zoxamida;

15 (c3) um composto capaz de inibir a respiração, por exemplo,
- como um inibidor da respiração CI, como o diflumentorim;
- como um inibidor da respiração CII, como o boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanil, furametpir, furmeciclox, mepronila, oxicarboxina, pentiopirad, tifluzamida;

20 - como um inibidor da respiração CIII, como o amisulbrom, azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, cresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina;

(c4) um composto capaz de agir como um desacoplador, como o
25 dinocap, fluazinam, meptildinocap;

(c5) um composto capaz de inibir a produção de ATP como o acetato de fentina, cloreto de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam;

(c6) um composto capaz de inibir a biossíntese de proteína e AA,

como o andoprim, blasticidina-S, ciprodinil, kasugamicina, hidrato de cloridrato de kasugamicina, mepanipirim, pirimetanil;

(c7) um composto capaz de inibir a transdução de sinal, como o fenciclonil, fludioxonil, quinoxifen;

5 (c8) um composto capaz de inibir a síntese de lipídio e de membrana como a bifenila, clozolinato, edifenfós, etridiazol, iodocarb, iprobenfós, iprodiona, isoprotilano, procimidona, propamocarb, cloreto de propamocarb, pirazofós, tolclofós-metila vinclozolina;

(c9) um composto capaz de inibir a biossíntese de ergosterol,
 10 como o aldimorf, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, dodemorf, acetato de dodemorf, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fenehexamida, fenpropidin, fenpropimorf, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, ~~cis-furconazol~~, hexaconazol, imazalil, sulfato de imazalil,
 15 imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, naftifine, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, procloraz, propiconazol, protioconazol, piributicarb, pirifenox, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, terbinafina, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, viniconazol, voriconazol;

20 (c10) um composto capaz de inibir a síntese de parede celular, como o bentiavalicarb, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, mandipropamida, polioxinas, polioxorim, validamicina A;

(c11) um composto capaz de inibir a biossíntese de melanina, como o carpropamida, diclocimet, fenoxanil, ftalida, piroquilon, triciclazol;

25 (c12) um composto capaz de induzir uma defesa do hospedeiro, como o acibenzolar-S-metila, probenazol, tiadinila;

(c13) um composto capaz de possuir uma ação multilocalizada, como a mistura Bordeaux, captafol, captan, clorotalonil, naftalenato de cobre,

óxido de cobre, oxicloreto de cobre, preparações de cobre, tais como o hidróxido de cobre, sulfato de cobre, diclofluanid, ditianon, dodina, base livre de dodina, ferbam, fluorfolpet, folpet, guazatina, acetato de guazatina, iminocadina, albesilato de iminocadina, triacetato de iminocadina, mancozeb, maneb, metiram, metiram de zinco, oxine-cobre, propineb, enxofre e preparações de enxofre incluindo o polissulfeto de cálcio, tiram, tolilfluanid, zineb, ziram;

(c14) um composto selecionado da seguinte lista: (2E)-2-(2-[[6-(3-

cloro-2-metilfenóxi)-5-fluoropirimidin-4-il]óxi}fenil)-2-(metoxi-imino)-N-

10 metilacetamida, (2E)-2-{2-[[[(1E)-1-(3-[(E)-1-fluoro-2-fenilvinil]óxi}fenil) etilideno]amino]óxi]metil}fenil}-2-(metoxi-imino)-N-metilacetamida, 1-(4-

clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)ciclo-heptanol, 1-[(4-metoxifenóxi)metil]-2,2-

dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxilato, 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetóxi)

fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, 2,3,5,6-tetracloro-4-

15 (metilsulfonil)piridina, 2-butoxi-6-iodo-3-propil-4H-cromen-4-ona, 2-cloro-N-

(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)nicotinamida, 2-fenilfenol e sais, 3-

(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetóxi)fenil] -1H-pirazol-4-

carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[(9R)-9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-

metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[(9S)-

20 9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-

carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-

1H-pirazol-4-carboxamida, 3,4,5-tricloropiridina-2,6-dicarbonitrila, 3-[5-(4-

clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-

difluorofenil)-6-metilpiridazina, 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-

25 dimetilpiridazina, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-

trifluorofenil)[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina, sulfato de 8-hidroxiquinolina,

bentiazol, betoxazin, capsimicina, carvona, quinometionat, cufraneb,

ciflufenamida, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclorofen, diclomezina, dicloran,

difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, difenilamina, ecomato, ferimzona, flumetover, fluopicolida, fluoroimida, flusulfamida, fosetil-alumínio, fosetil-cálcio, fosetil-sódio, hexaclorobenzeno, irumamicina, isotianil, metasulfocarb, metil (2E)-2-{2-[(ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio)metil] fenil}-3-metoxiacrilato, 5 metil-1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato, metil isotiocianato, metrafenona, mildiomicina N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-(formilamino)-2-hidroxibenzamida, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbenzenossulfonamida, N-(4-clorobenzil)-3-[3-metóxi-4-(prop-2-in-1-ilóxi)fenil]propanamida, N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metóxi-4-(prop-2-in-1-ilóxi)fenil]propanamida, N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-10 dicloronicotinamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-iodonicotinamida, N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-15 carboxamida, N-{(Z)-[(ciclopropilmetóxi)imino]-[6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2-fenilacetamida, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida, natamicina, N-etil-N-metil-N'-{2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propóxi]fenil}imidoformamida, 20 N-etil-N-metil-N'-{2-metil-5-(difluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propóxi]fenil}imidoformamida, níquel dimetilditiocarbamato, nitrotal-isopropil, O-{1-[(4-metoxifenóxi)metil]-2,2-dimetilpropil}-1H-imidazol-1-carbotioato, octilinona, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol e sais, ácido fosforoso e seus sais, piperalina, propamocarb fosetilato, propanosina-sódio, proquinazid, piribencarb, 25 pirrolnitrina, quintozeno, S-alil-5-amino-2-isopropil-4-(2-metilfenil)-3-oxo-2,3-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioato, tecloftalam, tecnazeno, triazóxido, triclamida, valifenal, zarilamida.

De preferência, um composto fungicida C é selecionado da

seguinte lista: N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, benalaxil, etirimol, himexazol, mefenoxam, metalaxil, metalaxil-M, benomil, carbendazim, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, zoxamida, boscalid, carboxina, flutolanil, furametpir, pentiopirad, tfluzamida, azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, fluazinam, siltiofam, ciprodinil, kasugamicina, mepanipirim, pirimetanila, fenpiclonila, fludioxonila, iprodiona, procimidona, propamocarb, tolclofós-metil, bitertanol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenehexamida, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imazalil, imibenconazol, ipconazol, metconazol, procloraz, protioconazol, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol, carpropamida, tolilfluanida, fluopicolida, isotianila, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, propamocarb fosetilato, triazóxido, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida.

De maior preferência, o composto fungicida (c) é selecionado na seguinte lista L2: N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, metalaxil, carbendazim, pencicuron, fenamidona, fluoxastrobina, trifloxistrobin, pirimetanil, iprodiona, bitertanol, fluquinconazol, ipconazol, procloraz, protioconazol, tebuconazol, triadimenol, triticonazol, carpropamid, tolilfluanid, fluopicolida, isotianil, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazole-4-carboxamida, propamocarb fosetilato, triazóxido, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida.

Onde o terceiro ingrediente ativo (c) conforme descrito acima

estiver presente na composição, este composto pode estar presente em uma quantidade de porcentagem em peso (a) : (b) : (c) de $1/1/1$ a $1/10^{14}/10^{14}$. De preferência, a proporção em peso (a)/ (b) é de $1/10/10$ a $1/10^{13}/10^{13}$. De maior preferência, a proporção em peso (a)/ (b) é de $1/10^2/10^2$ a $1/10^{12}/10^{12}$. Para

5 algumas aplicações como, por exemplo, quando a composição é aplicada por meio de um tratamento da semente, a proporção (a)/(b) pode ser vantajosamente de $1/10^2/10^2$ a $1/10^8/10^8$, de preferência, de $1/10^3/10^3$ a $1/10^6/10^6$, de maior preferência, de $1/10^3/10^3$ a $1/10^5/10^5$. Um técnico no assunto seria capaz de determinar as proporções adequadas de acordo com os

10 métodos de aplicação e os compostos.

Nenhum exemplo limitativo das misturas apropriadas de acordo com a presente invenção pode incluir misturas de um composto selecionado a partir da lista L1 com um primeiro composto fungicida selecionado na lista L2 e um segundo fungicida diferente do primeiro selecionado na lista L2.

15 ~~A composição de acordo com a presente invenção~~ pode compreender outro componente adicional, tal como um suporte agricolamente aceitável, veículo ou carga.

No presente relatório descritivo, o termo "suporte" denota um material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético com o qual o material ativo

20 é combinado para torná-lo mais fácil de aplicar, notadamente nas partes da planta. Este suporte é, portanto, geralmente inerte e deve ser agricolamente aceitável. O suporte pode ser um sólido ou um líquido. Os exemplos dos suportes apropriados incluem argilas, silicatos naturais ou sintéticos, sílica, resinas, ceras, fertilizantes sólidos, água, alcoóis, em particular o butanol,

25 solventes orgânicos, mineral e óleos vegetais e seus derivados. As misturas de tais suportes também podem ser utilizadas.

A composição também pode compreender outros componentes adicionais. Em particular, a composição pode ainda compreender um

tensoativo. O tensoativo pode ser um emulsificante, um agente dispersante ou um agente molhante do tipo iônico ou não iônico ou uma mistura de tais tensoativos. Pode ser feita menção, por exemplo, aos sais de ácido poliacrílico, sais de ácido lignosulfônico, fenolsulfônico ou sais de ácido naftalenosulfônico, policondensados de óxido de etileno com alcoóis graxos ou com ácidos graxos ou com aminas graxas, fenóis substituídos (em particular, alquilfenóis ou arilfenóis), sais de ésteres de ácido sulfosuccínico, derivados taurinos (em particular, tauratos de alquila), ésteres fosfóricos de alcoóis polioxietilados ou fenóis, ésteres de ácido graxo de polióis e os derivados dos compostos acima contendo sulfato, sulfonato e funções fosfato. A presença de pelo menos um tensoativo é, em geral, essencial quando o material ativo e/ou o suporte inerte são insolúveis em água e quando o agente vetor para a aplicação é a água. De preferência, o teor de tensoativo pode estar compreendido entre 5% e 40% em peso da composição.

Os componentes adicionais também podem ser incluídos, por exemplo, coloides protetores, adesivos, espessantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetração, estabilizantes, agentes sequestrantes. Em geral, os materiais ativos podem ser combinados com qualquer aditivo sólido ou líquido, que corresponde com as técnicas de formulação usuais.

Em geral, a composição de acordo com a presente invenção pode conter de 0,05 a 99% (em peso) do material ativo, de preferência, de 10 a 70% em peso.

As composições de acordo com a presente invenção podem ser utilizadas em diversas formas, tais como um dispensador aerossol, suspensão da cápsula, concentrado de nebulização a frio, pó empoeirável, concentrado emulsificável, emulsão óleo-em-água, emulsão água-em-óleo, grânulo encapsulado, grânulo fino, concentrado com capacidade de fluxo para o tratamento de sementes, gás (sob pressão), produto gerador de gás, grânulo,

concentrado de nebulização a quente, macrogrânulo, microgrânulo, pó dispersível em óleo, concentrado com capacidade de fluxo miscível em óleo, líquido miscível em óleo, pasta, bastonete vegetal, pó para o tratamento de sementes secas, semente revestida com um pesticida, concentrado solúvel, pó solúvel, solução para o tratamento de semente, concentrado de suspensão (concentrado com capacidade de fluxo), líquido de volume ultra baixo (ULV), suspensão de volume ultra baixo (UVL), grânulos ou tabletes dispersíveis em água, pó dispersível em água para o tratamento de calda, grânulos ou tabletes hidrossolúveis, pó hidrossolúvel para o tratamento de semente e pó molhável.

Estas composições incluem não apenas as composições que estão prontas para serem aplicadas à planta ou à semente a ser tratada, ou no sulco do solo, por meio de um dispositivo adequado, tal como um dispositivo de spray ou pulverização, mas também as composições comerciais concentradas que devem ser diluídas antes da aplicação na cultura.

~~As composições pesticidas da presente invenção podem ser~~ utilizadas para controlar de modo curativo ou preventivo os fungos fitopatogênicos das culturas, mas também para aumentar o rendimento, crescimento ou vigor da planta.

Portanto, de acordo com um aspecto da presente invenção, é fornecido um método para controlar de modo curativo ou preventivo os fungos fitopatogênicos das culturas e para aumentar o rendimento, crescimento ou vigor de uma planta, caracterizado pelo fato de que uma composição conforme definida acima é aplicada por meio de tratamento da semente, aplicação foliar, aplicação caulinar, ou aplicação por imersão / gotejamento (quimigação) à semente, planta e/ou ao fruto da planta, ou ao solo, particularmente nos sulcos, e/ou ao substrato inerte (por exemplo, substratos inorgânicos (por exemplo, areia, lã de rocha, lã de vidro, minerais expandidos (por exemplo, perlita, vermiculita, zeólito, argila expandida)), pedra-pomes, materiais piroclásticos/

tufo), substratos orgânicos sintéticos (por exemplo, poliuretano), substratos orgânicos (por exemplo, turfa, adubo, produtos de resíduos de árvore (por exemplo, fibra de coco, fibra/ lascas de madeira, casca de árvore)) e/ou substrato líquido (por exemplo, sistemas hidropônicos flutuantes, Técnica do Filme Nutriente, Aeropônicos), em que a planta está crescendo ou em que é desejável que ela cresça.

A composição utilizada contra o fungo fitopatogênico compreende uma quantidade eficaz e não fitotóxica de um composto fungicida. A expressão "quantidade eficaz e não fitotóxica" significa uma quantidade de composição de acordo com a presente invenção que é suficiente para controlar ou destruir as pestes e doenças presentes ou sujeitos a aparecerem em culturas, e que não implica em qualquer sintoma notável de fitotoxicidade para ditas culturas. Tal quantidade pode variar dentro de um amplo intervalo dependendo das pestes e doenças a serem controladas ou controladas, o tipo de cultivo, as condições climáticas e os compostos incluídos na composição de acordo com a presente invenção.

Esta quantidade pode ser determinada por testes em campo sistemáticos, que estão dentro das capacidades de um técnico no assunto.

O método para o tratamento de acordo com a presente invenção é útil para tratar o material de propagação, tais como os tubérculos ou rizomas, mas também sementes, mudas ou mudas transferidas e plantas ou plantas transferidas. Este método de tratamento também pode ser útil para tratar as raízes. O método para o tratamento de acordo com a presente invenção também pode ser útil para tratar as partes aéreas da planta, tais como troncos, caules ou talos, folhas, flores e frutas da planta em questão.

As plantas que podem ser protegidas pelo método de acordo com a presente invenção podem ser legumes ou vegetais não leguminosos.

Entre as plantas que podem ser protegidas pelo método de

acordo com a presente invenção, pode ser feita menção ao algodão; linho; vinha; culturas de frutas ou vegetais tais como *Rosaceae sp.* (por exemplo, frutas com caroço, tais como maçãs e pêras, mas também frutas de um caroço tais como damasco, amêndoa e pêssegos), *Ribesioideae sp.*, *Juglandaceae sp.*,
 5 *Betulaceae sp.*, *Anacardiaceae sp.*, *Fagaceae sp.*, *Moraceae sp.*, *Oleaceae sp.*, *Actinidaceae sp.*, *Lauraceae sp.*, *Musaceae sp.* (por exemplo, bananeiras e bananas tipo plantins), *Rubiaceae sp.*, *Theaceae sp.*, *Sterculiaceae sp.*, *Rutaceae sp.* (por exemplo, limões, laranjas e toronja); *Solanaceae sp.* (por exemplo, tomates), *Liliaceae sp.*, *Asteraceae sp.* (por exemplo, alfaces),
 10 *Umbelliferae sp.*, *Cruciferae sp.*, *Chenopodiaceae sp.*, *Cucurbitaceae sp.*, *Papilionaceae sp.* (por exemplo, ervilhas), *Rosaceae sp.* (por exemplo, morangos); principais culturas, tais como *Graminae sp.* (por exemplo, milho, grama ou cereais, tais como trigo, arroz, cevada e tritcale), *Asteraceae sp.* (por exemplo, girassol), *Cruciferae sp.* (por exemplo, colza) *Fabaceae sp.* (por exemplo, amendoins), *Papilionaceae sp.* (por exemplo, soja), *Solanaceae sp.* (por exemplo, batatas), *Chenopodiaceae sp.* (por exemplo, raízes de beterraba); horticulturas e culturas em florestas; bem como os homólogos geneticamente modificados destas culturas.

Entre os legumes, pode ser feita menção à soja, ervilha, fava de
 20 cavalo, amendoim, feijão, tremoço, alfafa ou trevo.

Entre as doenças de plantas ou culturas que podem ser controladas pelo método de acordo com a presente invenção, pode ser feita menção a:

Doenças do oídio, tais como:

- 25 - Doença da *Blumeria*, causada, por exemplo, pela *Blumeria graminis*;
- Doença da *Podosphaera*, causada, por exemplo, pela *Podosphaera leucotricha*;

- Doença da Sphaerotheca, causada, por exemplo, pela *Sphaerotheca fuliginea*;

- Doença da Uncinula, causada, por exemplo, pela *Uncinula necator*;

5 Doenças da ferrugem, tais como:

- Doença da Gymnosporangium, causada, por exemplo, pela *Gymnosporangium sabinae*;

- Doença da Hemileia, causada, por exemplo, pela *Hemileia vastatrix*;

10 - Doença da Phakopsora, causada, por exemplo, pela *Phakopsora pachyrhizi* ou *Phakopsora meibomiaae*;

- Doença da Puccinia, causada, por exemplo, pela *Puccinia recondita*;

- Doença da Uromyces, causada, por exemplo, pela *Uromyces*

15 ~~*appendiculatus*;~~

Doenças por oomicete, tais como:

- Doença da Bremia, causada, por exemplo, pela *Bremia lactucae*;

20 - Doença da Peronospora, causada, por exemplo, pela *Peronospora pisi* ou *P. brassicae*;

- Doença da Phytophthora, causada, por exemplo, pela *Phytophthora infestans*;

- Doença da Plasmopara, causada, por exemplo, pela *Plasmopara viticola*;

25 - Doença da Pseudoperonospora, causada, por exemplo, pela *Pseudoperonospora humuli* ou *Pseudoperonospora cubensis*;

- Doença da Pythium, causada, por exemplo, pela *Pythium ultimum*;

Doenças da mancha foliar, mancha-aquosa foliar e deterioração foliar, tais como:

- Doença da Alternaria, causada, por exemplo, pela *Alternaria solani*;
- 5 - Doença da Cercospora, causada, por exemplo, pela *Cercospora beticola*;
- Doença da Cladosporium, causada, por exemplo, pela *Cladosporium cucumerinum*;
- Doença da Cochliobolus, causada, por exemplo, pela
10 *Cochliobolus sativus*;
- Doença da Colletotrichum, causada, por exemplo, pela
Colletotrichum lindemuthianum;
- Doença da Cycloconium, causada, por exemplo, pela
Cycloconium oleaginum;
- 15 - Doença da Diaporthe, causada, por exemplo, pela *Diaporthe citri*;
- Doença da Elsinoe, causada, por exemplo, pela *Elsinoe fawcettii*;
- Doença da Gloeosporium, causada, por exemplo, pela
20 *Gloeosporium laeticolor*;
- Doença da Glomerella, causada, por exemplo, pela *Glomerella cingulata*;
- Doença da Guignardia, causada, por exemplo, pela *Guignardia bidwelli*;
- 25 - Doença da Leptosphaeria, causada, por exemplo, pela *Leptosphaeria maculans*; *Leptosphaeria nodorum*;
- Doença da Magnaporthe, causada, por exemplo, pela *Magnaporthe grisea*;

- Doença da *Mycosphaerella*, causada, por exemplo, pela *Mycosphaerella graminicola*; *Mycosphaerella arachidicola*; *Mycosphaerella fijiensis*;

5 - Doença da *Phaeosphaeria*, causada, por exemplo, pela *Phaeosphaeria nodorum*;

- Doença da *Pyrenophora*, causada, por exemplo, pela *Pyrenophora teres*;

- Doença da *Ramularia*, causada, por exemplo, pela *Ramularia collo-cygni*;

10 - Doença da *Rhynchosporium*, causada, por exemplo, pela *Rhynchosporium secalis*;

- Doença da *Septoria*, causada, por exemplo, pela *Septoria apii* ou *Septoria lycopersici*;

15 - Doença da *Typhula*, causada, por exemplo, pela *Typhula incarnata*;

- Doença da *Venturia*, causada, por exemplo, pela *Venturia inaequalis*;

Doenças da raiz e do caule, tais como:

20 - Doença da *Corticium*, causada, por exemplo, pela *Corticium graminearum*;

- Doença da *Fusarium*, causada, por exemplo, pela *Fusarium oxysporum*;

- Doença da *Gaeumannomyces*, causada, por exemplo, pela *Gaeumannomyces graminis*;

25 - Doença da *Rhizoctonia*, causada, por exemplo, pela *Rhizoctonia solani*;

- Doença da *Tapesia*, causada, por exemplo, pela *Tapesia acuformis*;

- Doença da Thielaviopsis, causada, por exemplo, pela *Thielaviopsis basicola*;

Doenças da orelha e da panícula, tal como:

5 - Doença da Alternaria, causada, por exemplo, pela *Alternaria* spp.;

- Doença da Aspergillus, causada, por exemplo, pela *Aspergillus flavus*;

- Doença da Cladosporium, causada, por exemplo, pela *Cladosporium* spp.;

10 - Doença da Claviceps, causada, por exemplo, pela *Claviceps purpurea*;

- Doença da Fusarium, causada, por exemplo, pela *Fusarium culmorum*;

- Doença da Gibberella, causada, por exemplo, pela *Gibberella*

15 *zeae*;

- Doença da Monographella, causada, por exemplo, pela *Monographella nivalis*;

Doença da fuligem e dos esporos, tais como:

20 - Doença da Sphacelotheca, causada, por exemplo, pela *Sphacelotheca reiliana*;

- Doença da Tilletia, causada, por exemplo, pela *Tilletia caries*;

- Doença da Urocystis, causada, por exemplo, pela *Urocystis occulta*;

- Doença da Ustilago, causada, por exemplo, pela *Ustilago nuda*;

25 Doenças da decomposição e do mofo da fruta, tais como:

- Doença da Aspergillus, causada, por exemplo, pela *Aspergillus flavus*;

- Doença da Botrytis, causada, por exemplo, pela *Botrytis cinerea*;

- Doença da *Penicillium*, causada, por exemplo, pela *Penicillium expansum*;

- Doença da *Sclerotinia*, causada, por exemplo, pela *Sclerotinia sclerotiorum*;

5 - Doença da *Verticillium*, causada, por exemplo, pela *Verticillium alboatrum*;

Decomposição da semente e dos habitantes do solo, doenças do mofo, apodrecimento da planta, decomposição e cacho seco:

10 - Doença do *Fusarium*, causada, por exemplo, pela *Fusarium culmorum*;

- Doença da *Phytophthora*, causada, por exemplo, pela *Phytophthora cactorum*;

- Doença da *Pythium*, causada, por exemplo, pela *Pythium ultimum*;

15 - Doença da *Rhizoctonia*, causada, por exemplo, pela *Rhizoctonia solani*;

- Doença da *Sclerotium*, causada, por exemplo, pela *Sclerotium rolfsii*;

20 - Doença da *Microdochium*, causada, por exemplo, pela *Microdochium nivale*;

Doenças do cancro, da giesta e da doença progressiva, tal como:

- Doença da *Nectria*, causada, por exemplo, pela *Nectria galligena*;

Doenças da deterioração, tal como:

25 - Doença da *Monilinia*, causada, por exemplo, pela *Monilinia laxa*;

Doenças da pústula da folha ou do enrolamento da folha, tal como:

- Doença da *Taphirina*, causada, por exemplo, pela *Taphirina*

deformans;

Doença do declínio das plantas de madeira, tais como:

- Doença da Esca, causada, por exemplo, pela *Phaemoniella clamydospora*;

5 Doenças das flores e das sementes, tais como:

- Doença da Botrytis, causada, por exemplo, pela *Botrytis cinerea*;

Doenças do tubérculo, tal como:

- Doença da Rhizoctonia, causada, por exemplo, pela *Rhizoctonia solani*.

10 A composição fungicida de acordo com a presente invenção também pode ser utilizada contra as doenças fúngicas sujeitas a crescerem sobre ou dentro de troncos. O termo "tronco" significa todos os tipos de espécies de madeira, e todos os tipos de trabalho nesta madeira pretendida para a construção, por exemplo, madeira sólida, madeira de alta densidade, 15 madeira laminada e compensada. O método para o tratamento do tronco, de acordo com a presente invenção consiste principalmente em colocar em contato um ou mais compostos de acordo da presente invenção ou uma composição de acordo com a presente invenção; isto inclui, por exemplo, a aplicação direta, aspersão, imersão, injeção ou quaisquer outros meios 20 apropriados.

A composição de acordo com a presente invenção também pode ser utilizada no tratamento de organismos geneticamente modificados com os compostos de acordo com a presente invenção ou as composições agroquímicas de acordo com a presente invenção. As plantas geneticamente 25 modificadas são plantas no genoma das quais um gene heterólogo que codifica uma proteína de interesse foi integrado de maneira estável. A expressão "gene heterólogo que codifica uma proteína de interesse" significa essencialmente genes que fornecem à planta transformada novas propriedades agronômicas,

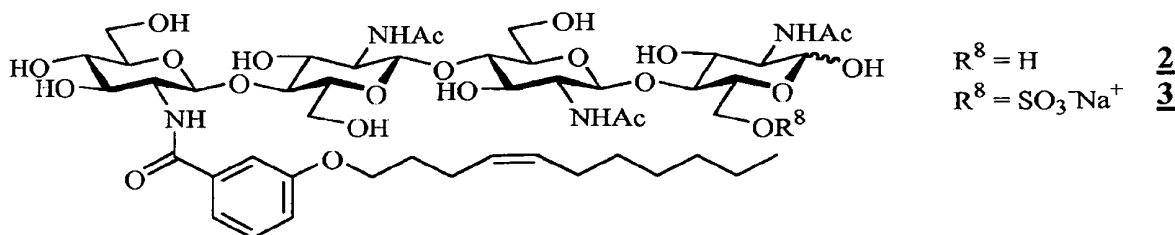
ou genes para o melhoramento da qualidade agronômica da planta modificada.

A dose do material ativo geralmente aplicada no tratamento de acordo com a presente invenção é, em geral e vantajosamente, de 10 a 800 g/ha, de preferência, de 50 a 300 g/ha, para as aplicações no tratamento foliar.

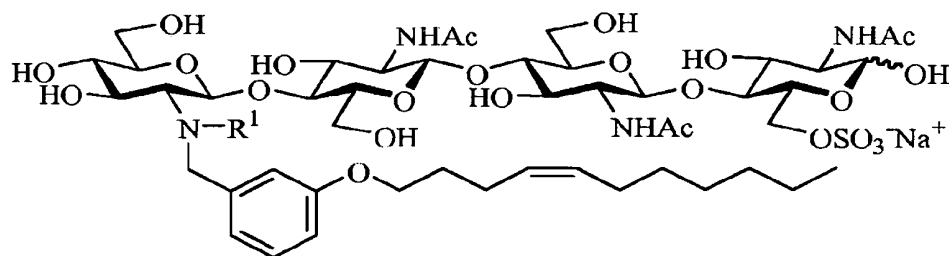
- 5 Se uma aplicação de imersão/ gotejamento no sulco for possível, a dose pode ser menor, especialmente nos substratos artificiais como a lã de pedra ou a perlita a dose de substância ativa aplicada está, em geral e vantajosamente, entre 0,5 e 200 g por 100 kg de semente, de preferência, entre 1 e 150 g por 100 kg de semente no caso do tratamento de semente está claramente
- 10 entendido que as doses indicadas acima são dadas como exemplos ilustrativos da presente invenção um técnico no assunto irá saber como adaptar as doses de aplicação, notadamente, de acordo com a natureza da planta ou da cultura a ser tratada.

II. 1. ESTRUTURA DOS COMPOSTOS (I) DE ACORDO COM A PRESENTE INVENÇÃO

15 Os compostos contendo um grupo benzamida meta-substituído foram preparados. É preferido manter idêntico o número total de átomos ao longo da cadeia (16) e também a insaturação do tipo *cis* na posição 9. Na prática, para a produção dos materiais de partida, a cadeia lipídica pode ser ligada ao anel aromático por meio de um átomo de oxigênio.



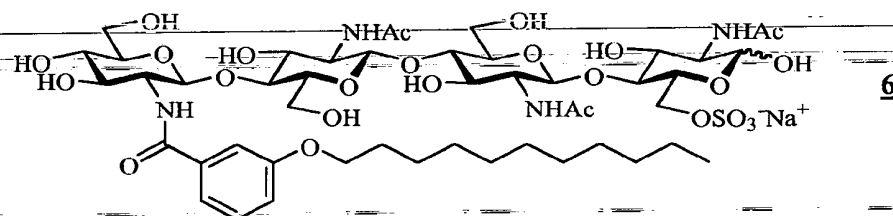
20 Um análogo 4 contendo uma função benzilamina meta-substituída e também um análogo N-acetilado 5, que torna possível recuperar a carga total do produto natural, também foram sintetizados. Estes análogos foram preparados nas séries sulfatadas.



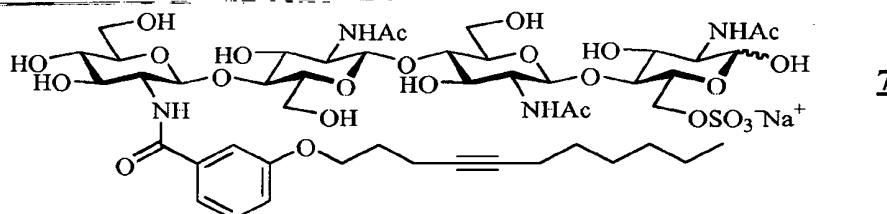
4 $R^1 = H$

5 $R^1 = Ac$

Dois outros análogos sulfatados, um contendo uma cadeia completamente saturada e a outra uma cadeia insaturada do tipo alquina, torna possível estudar o efeito na instauração do tipo Z na posição 9 presente no produto natural.

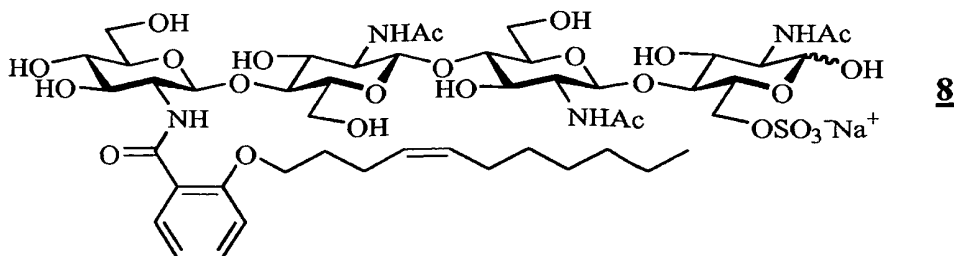


6

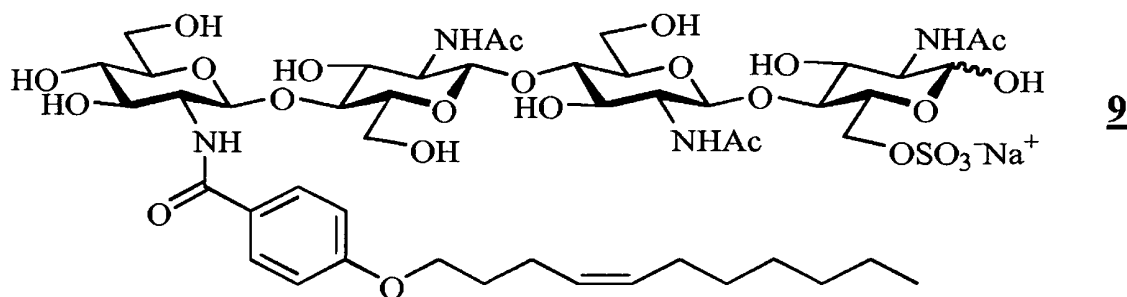


7

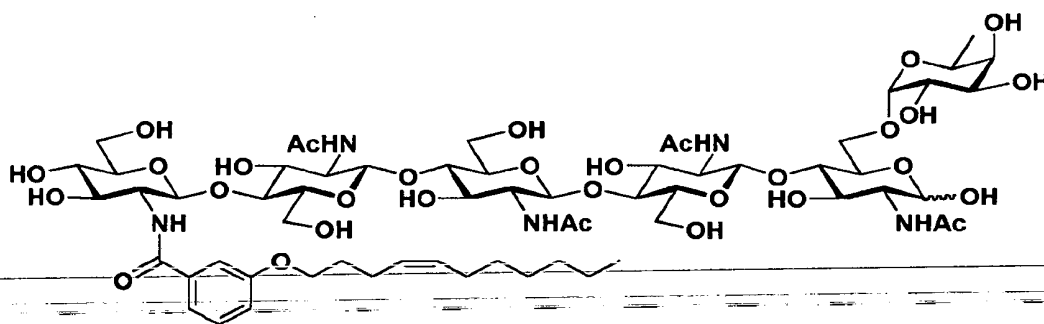
5 Finalmente, dois análogos sulfatados, a substituição no anel aromático do qual está na posição *orto* para um e na posição *para* para o outro, torna possível estudar o efeito da insaturação do tipo trans localizado na posição 2 no produto natural.



8

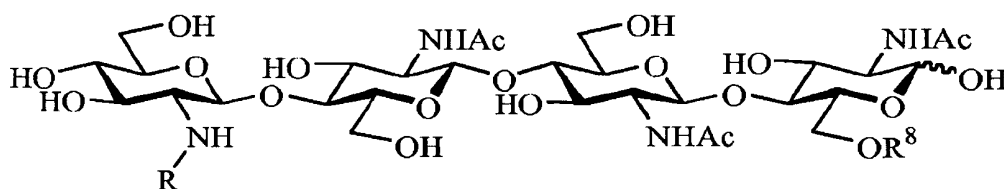


Finalmente, um análogo, derivado do pentâmero fucosila, que carrega uma substituição meta na cadeia, foi preparada.



10

As referências para os testes biológicos são os seguintes compostos:



11 $R^8 = SO_3Na$ $R = C16:1\delta 9Z$

12 $R^8 = SO_3Na$ $R = C16:2\delta 2E,9Z$

5

III. 1. EXEMPLOS PARA A PREPARAÇÃO DAS DIVERSAS CADEIAS PRINCIPAIS DE

OLIGOSSACARÍDEO

As cadeias principais de oligossacarídeo que correspondem à fórmula (I) podem ser obtidas pelos métodos biotecnológicos, tais como, por exemplo, a utilização de células bacterianas recombinantes, tais como, por exemplo, o gene heterólogo hospedado pelas células de *Escherichia*

10

coli recombinante da rizóbio. Por exemplo, a introdução dos genes nodBC de *Azorhizobium caulinodans* em *Escherichia coli* permite a preparação de tetra-N- acetilquitopentaose (Samain E., *et al.*, *Carbohydr. Res.*, 1997, 302, 35-42). A utilização do nodBC do *Rhizobium meliloti* permite a preparação do tri-N-acetil quitotetraose. Além disso, a utilização dos genes adicionais, tais como, por exemplo, o nodH (sulfotransferase rizobial) ou o nodL (O-acetiltransferase) permite a introdução das modificações nas hidroxilas específicas (Samain E, *et al.*, *J. Biotechnol.*, 1999, 72, 33 – 47). Outras combinações de genes rizobiais ou não rizobiais permitem a produção de diversas cadeias principais de quitoooligossacarídicos utilizáveis como materiais de partida na acilação para a produção de moléculas de fórmula (I), com modificações diferentes nos grupos hidróxi ou amino.

As cadeias principais de oligossacarídeos também podem ser obtidas pela síntese química padrão, utilizando métodos e estratégias que são clássicas e bem identificadas na química do carboidrato. A descrição de procedimentos recentes e apropriados pode ser encontrada em muitos livros texto e revisões e, mais precisamente, por exemplo, nas descrições dadas em *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Editores: B. Ernst, G. W. Hart, P. Sinay, Wiley- VCH, Weinheim; 2000. A manipulação dos grupos protetores selecionados corretamente, que podem ser introduzidos em posições muito específicas nos grupos hidróxi e amino, e sequencialmente ou ortogonalmente removidos para liberar qualquer dado grupo para a modificação seletiva, permite a introdução de modificações específicas sobre a cadeia principal de oligossacarídeo, incluindo, por exemplo, a acilação ou a alquilação ou a glicosilação dos grupos hidróxi específicos, ou a acilação e a alquilação dos grupos amino específicos.

Os grupos protetores que podem ser utilizados para proteger as aminas e podem ser removidos nas condições sequenciais ou

ortogonais, incluem, por exemplo, os grupos ftalimida, tetracloftalimida, azida, *t*-butiloxicarbonila, 2,2,2-tricloroetoxicarbonila e tricloroacetila. Os grupos protetores que podem ser utilizados para proteger os alcoóis e podem ser removidos em condições sequenciais ou ortogonais, incluem, 5 por exemplo, os grupos acetila, benzila, *p*-metoxibenzila, trimetilsilila, trietilsilila, *t*-butildimetilsilila e *t*-butildifenilsilila, bem como os acetais cíclicos, tal como, por exemplo, o metilideno, etilideno, isopropilideno, benzilideno ou *p*-metoxibenzilideno acetais. Os métodos clássicos e as condições para a manipulação dos grupos de proteção podem ser 10 encontrados, por exemplo, em *Protecting Groups*, P. J. Kocienski, 2ª edição, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2000 ou em *Protective Groups in Organic Synthesis*, T. W. Greene, P. G. M. Wuts, 3ª edição, Wiley, New York, 1999.

As cadeias principais de oligossacarídeos podem ser 15 preparadas pelo conjunto controlado de unidades básicas de monossacarídeos abrigando grupos de proteção selecionados corretamente nas posições desejadas. Este conjunto pode ser realizado de acordo com os métodos que são clássicos e de padrão no campo da síntese química dos oligossacarídeos. A remoção sequencial dos grupos 20 de proteção, seguida pela modificação química nos grupos hidróxi ou amino liberados, deve permitir a produção das moléculas correspondentes à fórmula (I). Os exemplos para a introdução de outro açúcar representado por uma porção fucose podem ser facilmente encontrados no estado da técnica anterior, incluindo, por exemplo, A. I. Zinin *et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 1998, 47, 496 – 501, e J. S. Debenham *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1996, 25 61, 6478 – 6479. Os métodos clássicos do conjunto de monossacarídeos incluem, por exemplo, a ativação dos grupos tricloroacetimidato anomérico, O-pentenila, alquiltio, ariltio, sulfóxido, halo ou fosfato. Os exemplos

numerosos das sínteses de oligossacarídeos podem ser encontrados em muitas revisões, nas séries de monografias citadas acima ou, por exemplo, em *Glycoscience, Chemistry and Chemical Biology*, editores: B. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001.

5 É contemplado que os produtos de fórmula (I) podem ser quimicamente sintetizados de acordo com o procedimento exemplar descrito abaixo (neste Esquema, P^xH nos grupos amino também pode representar um grupo protetor, tal como, por exemplo, um grupo de proteção ftalimido ou tetracloroftalimido ou N_2 , se houver um grupo azida

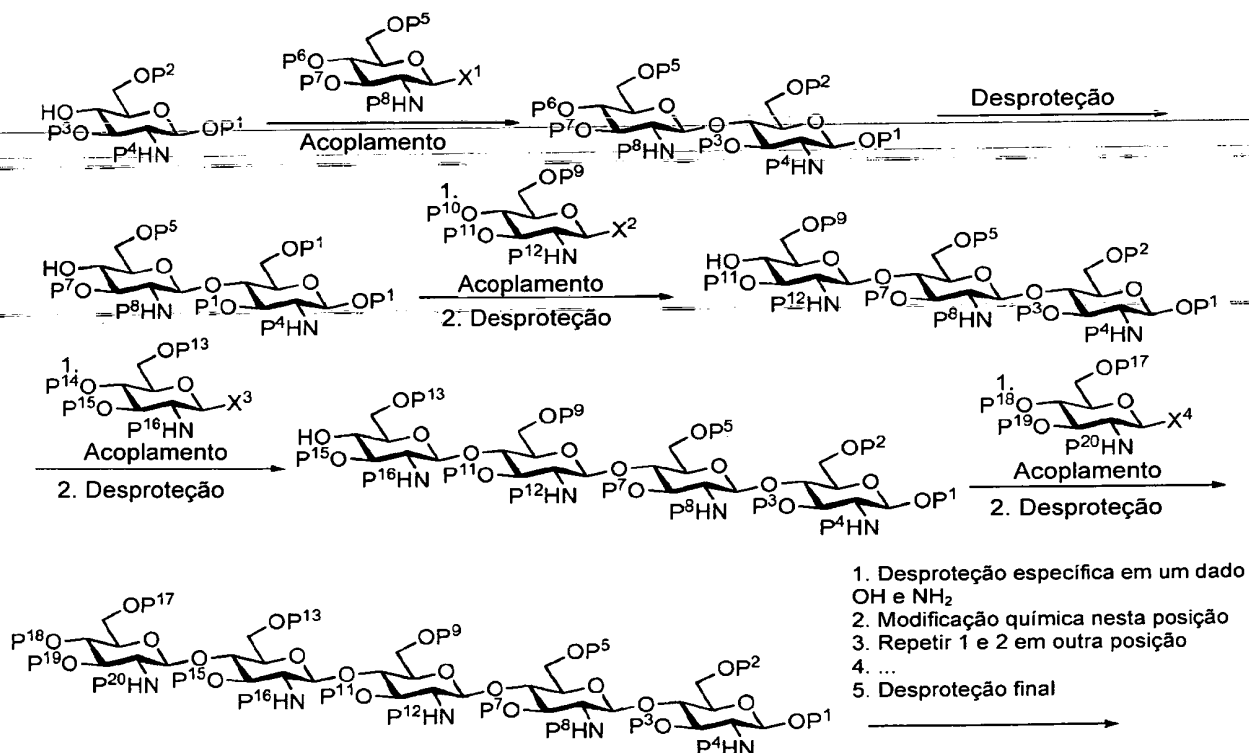
10 na posição 2 do carboidrato). $P^1 - P^{20}$ representa os grupos de proteção temporários ou a modificação introduzida permanentemente que é desejada na cadeia principal final, tal como, por exemplo, as acilações, alquilações ou glicosilações. $X^1 - X^4$ representam grupos de partida

15 ativáveis anoméricos, tais como, por exemplo, os grupos tricloroacetimidato, O-pentenila, alquiltio, ariltio, sulfóxido, halo ou fosfato. Dois monossacarídeos abrigando o padrão do grupo de proteção correto podem ser unidos em um dos procedimentos de glicosilação padrão. Um grupo de proteção selecionado corretamente (P^6) pode ser removido seletivamente a partir da posição desejada dos dissacarídeos obtidos nas

20 condições que não irão afetar outros grupos de proteção. A união de outro monossacarídeo na posição recém liberada irá levar a um trissacarídeo. A remoção de um grupo de proteção selecionado corretamente (P^{10}) a partir do trissacarídeo obtido nas condições que não irão afetar outros grupos de

25 proteção pode ser seguida pela união de outro monossacarídeo na posição recém liberada, levando a um tetrassacarídeo. A remoção de um grupo de proteção selecionado corretamente (P^{14}) a partir do tetrassacarídeo obtido nas condições que não irão afetar outros grupos de proteção pode ser seguida pela união de outro monossacarídeo na posição recém liberada,

levando a um pentassacarídeo. A remoção de qualquer grupo de proteção selecionado corretamente a partir de um grupo hidróxi ou amino do pentassacarídeo obtido nas condições que não irá afetar outros grupos de proteção irá permitir a modificação química específica, tal como, por exemplo, a acilação, alquilação ou glicosilação, sobre sua posição. Este processo pode ser repetido quantas vezes necessário para introduzir todas as modificações desejadas na cadeia principal. A desproteção final dos grupos de proteção remanescentes irá permitir o acesso à cadeia principal desejada.



Os exemplos representativos desta estratégia podem ser encontrados no estado da técnica anterior, incluindo, por exemplo, K.C. Nicolaou *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 8701.

Também é contemplado que os produtos de fórmula (I) podem ser sintetizados quimicamente de acordo com o procedimento exemplar alternativo descrito abaixo (neste Esquema, P^xH nos grupos amino também

pode representar um grupo protetor, tal como, por exemplo, um grupo de proteção ftalimida ou tetracloroftalimida ou N_2 , se houver um grupo azida na posição 2 do carboidrato). $P^1 - P^{16}$ representam os grupos de proteção temporários ou a modificação introduzida permanentemente que é

5 desejada na cadeia principal final, tal como, por exemplo, as acilações, alquilações ou glicosilações. $X^1 - X^3$ representam grupos de partida ativáveis anoméricos, tais como, por exemplo, os grupos tricloroacetimidato, O-pentenila, alquiltio, ariltio, sulfóxido, halo ou fosfato. $Y^1 - Y^4$ representam grupos de proteção ou outros grupos estáveis que

10 podem ser transformados em grupos de partida ativáveis, tais como, por exemplo, os grupos tricloroacetimidato, O-pentenila, alquiltio, ariltio, sulfóxido, halo ou fosfato. Dois monossacarídeos abrigando o padrão do grupo de proteção correto podem ser unidos em um dos procedimentos de glicosilação padrão. A ativação de grupo selecionado corretamente (Y^1) irá

15 permitir a introdução de um grupo ativável anomérico X^2 que irá permitir a união do dissacarídeo com outro monossacarídeo. A ativação de um grupo selecionado corretamente (Y^2) irá permitir a introdução de um grupo ativável anomérico X^3 que irá permitir a união do trissacarídeo obtido com outro monossacarídeo. A ativação de um grupo selecionado corretamente

20 (Y^4) irá permitir a introdução de um grupo ativável anomérico X^3 que irá permitir a união do tetrassacarídeo obtido com outro monossacarídeo, levando a um pentassacarídeo. A remoção de qualquer grupo de proteção selecionado corretamente a partir de um grupo hidróxi ou amino do pentassacarídeo obtido nas condições que não irão afetar outros grupos de

25 proteção irá permitir a modificação química específica, tal como, por exemplo, a acilação, alquilação ou glicosilação, nesta posição. Este processo pode ser repetido quantas vezes necessário para introduzir todas as modificações desejadas na cadeia principal. A desproteção final dos

►



5

10

Trans. 1, 1994, 621.

III.2 SÍNTESE DAS DIVERSAS CADEIAS AROMÁTICAS

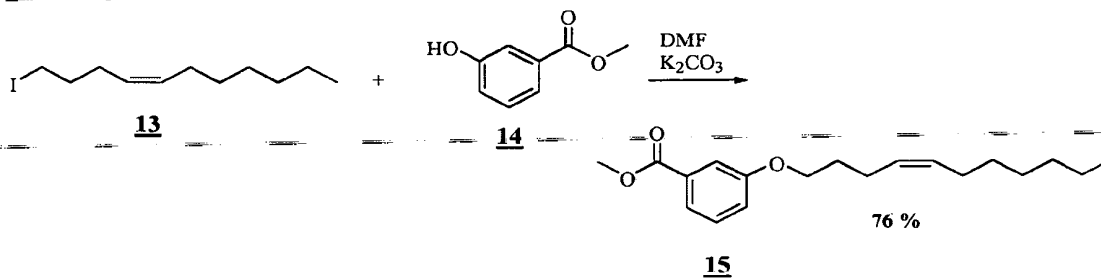
Para os LCOs benzamida, a união com o tetrâmero amino é realizada com um cloreto de benzoíla (acilação) e para os LCOs de benzila, com um benzaldeído (alquilação redutiva).

III – 2.1 SÍNTESE DAS CADEIAS AROMÁTICAS META-SUBSTITUÍDAS COM A CADEIA

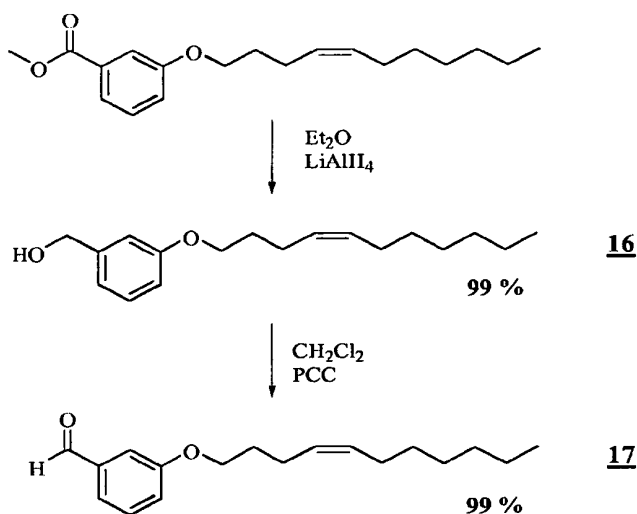
UNDEC-4Z-ENILÓXI

De acordo com o esquema de reação abaixo, o metil éster **15** é preparado, a partir da redução para o aldeído ou a saponificação para o ácido (precursor do cloreto de acila) pode ser considerada.

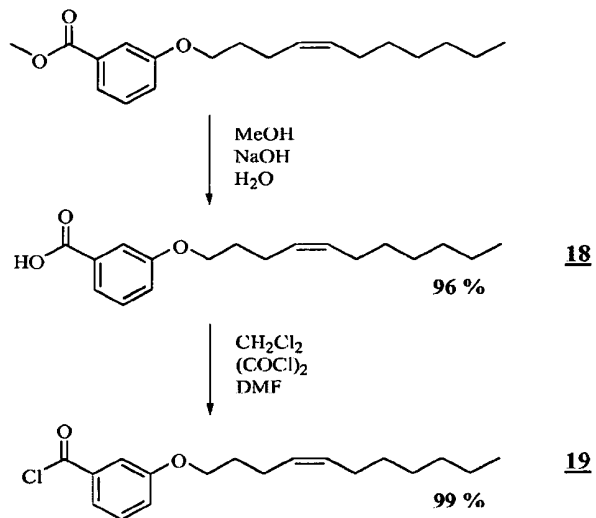
Para isto, o 1-iodoundec-4Z-eno **13** é utilizado para alquilar o metil 3-hidroxibenzoato. O éster **15**, e isolado em um rendimento de 76%.



Conversão do éster para o aldeído **17** é realizado em duas etapas.



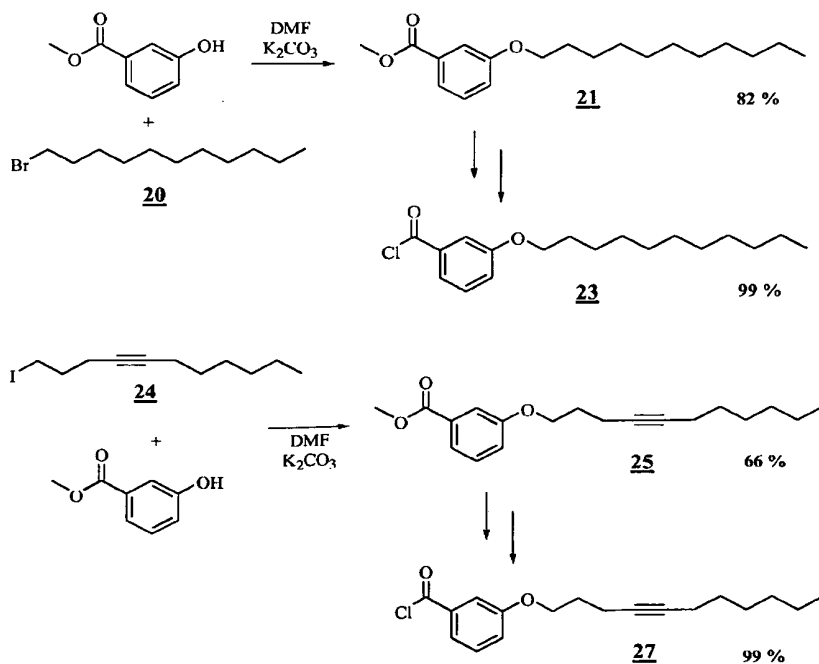
Além disso, o cloreto de acila **19** é obtido pela saponificação do éster **15** seguido pela reação com o cloreto de oxalila.



III – 2.2 SÍNTESE DE CADEIAS AROMÁTICAS META-SUBSTITUÍDAS COM O

UNDECANILÓXI E AS CADEIAS DE UNDEC-4-INILÓXI

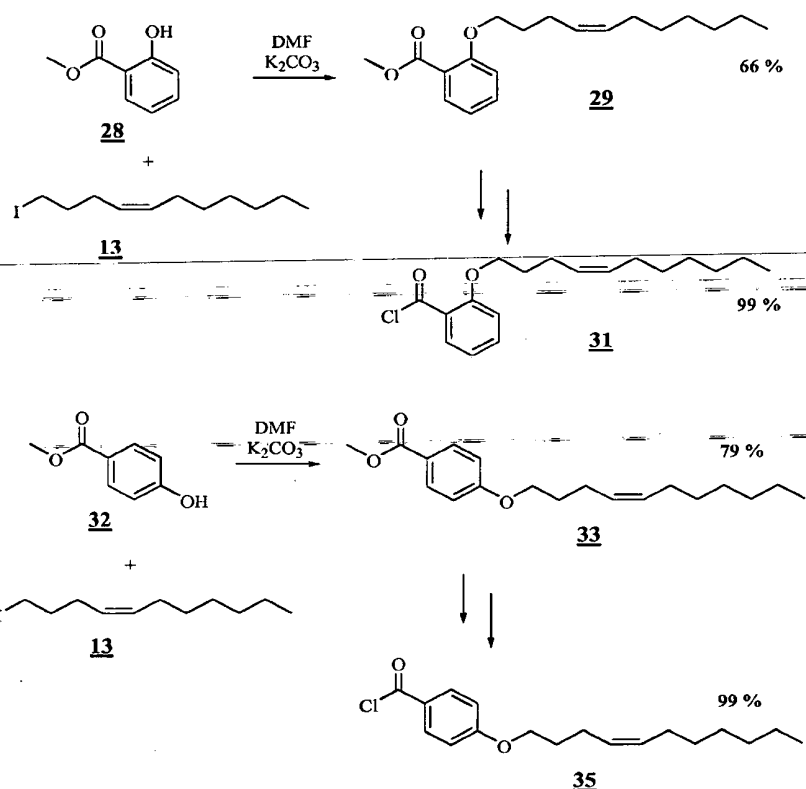
O mesmo procedimento com o 1-bromoundecano ou o 1-iodoundec-4-ino em DMF anidro, seguido pela saponificação e a formação do cloreto, leva aos cloretos ácido **23** e **27**.



III – 2.3 SÍNTESE DAS CADEIAS AROMÁTICAS ORTO OU PARA-SUBSTITUÍDAS COM A

CADEIA UNDEC-4Z-ENILÓXI

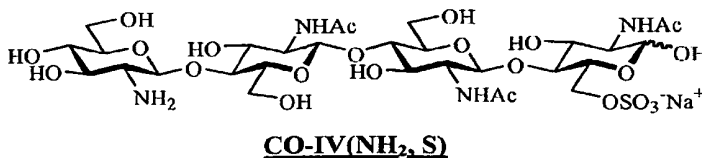
Os cloretos ácidos 31 e 35 são preparados de modo similar a partir de 29 e 33, que são obtidos como previamente pela união de Williamson do 1-iodoundec-4Z-eno 13 com o 2-hidroxibenzoato de metila 28 (ou salicilato de metila) em um rendimento de 66% e com o 4-hidroxibenzoato de metila 32 em um rendimento de 79%.



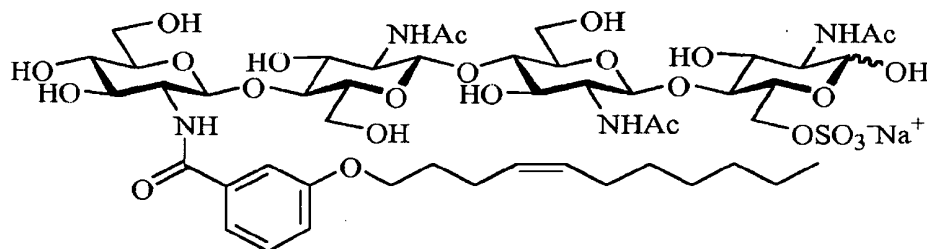
As saponificações e as conversões para cloreto são quantitativas em ambos os casos.

III. 3 N-ACILAÇÃO DO TETRÂMERO SULFATADO CO-IV(NH₂, S) COM OS DIVERSOS

CLORETOS DE BENZOÍLA



III. 3.1 UNIÃO COM O CLORETO DE 3-(UNDEC-4Z-ENILÓXI)BENZOIL 19



3

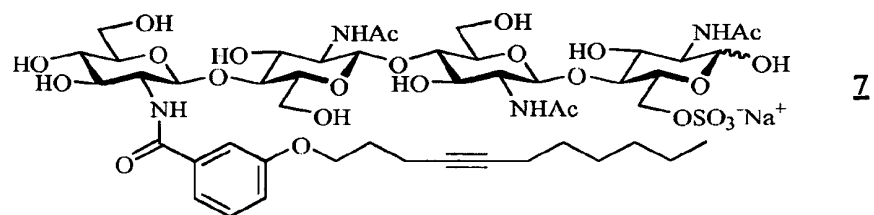
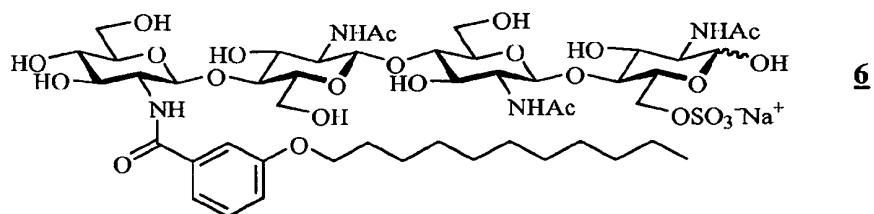
A união pode ser realizada pela dissolução do material de partida em uma mistura de água DMF na presença de hidrogenocarbonato de sódio. Nestas condições, apenas a amina livre é acilada. Com 6 equivalentes de cloreto e após a reação por 18 horas, a conversão de cerca de 60% é obtida, mas a reação é altamente seletiva. 33% do produto desejado são, portanto, isolados. A pureza do produto é verificada por HPLC.

O espectro de absorção do ultravioleta (UV) do produto 3 é substancialmente diferente daquele do composto de referência 12, especialmente devido a presença em 3 de um pico de absorção a 289 nm. Tal pico, devido ao grupo benzamida, não existe para o composto 12. Isto ilustra perfeitamente as propriedades UV de alguns dos compostos de acordo com a presente invenção, tornando-os fáceis de avaliar, ao contrário dos fatores Nod naturais.

Ao contrário do composto 12, o composto 3 também possui uma característica de fluorescência a 345 nm quando é excitada a 289 nm.

II – 3.2 UNIÃO COM O CLORETO DE 3(UNDECANILÓXI)BENZOÍLA 23 E CLORETO DE 3-(UNDEC-4-INILÓXI)BENZOÍLA 27

O mesmo procedimento que para o derivado anterior é repetido, isto é, a dissolução em uma mistura de DMF – água e a utilização de diversos equivalentes do cloreto.



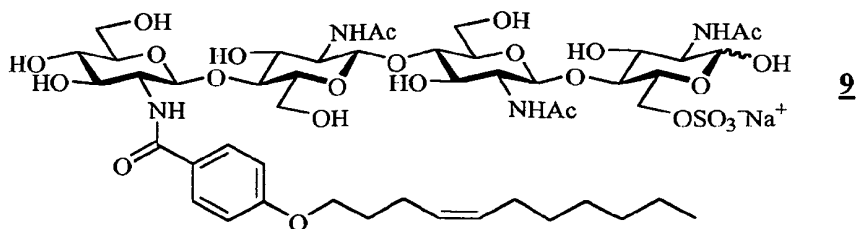
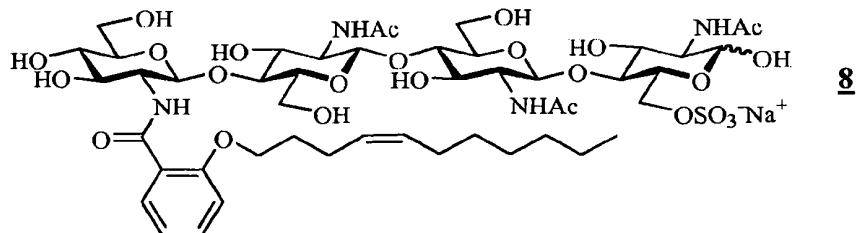
Nestas condições, o análogo saturado 6 é obtido em um rendimento de 32% (e 47% de conversão) e o análogo contendo uma ligação tripla 7 em um rendimento de 31% (e 70% de conversão). A pureza também é verificada por HPLC.

5

III – 3.3 A UNIÃO COM O CLORETO DE 2-(UNDEC-4Z-ENILÓXI)BENZOÍLA 31 E O

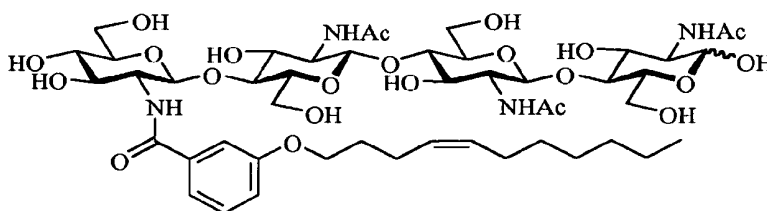
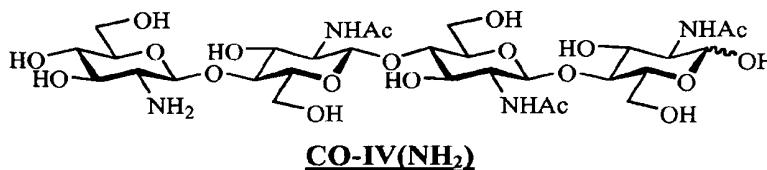
CLORETO DE 4-(UNDEC-4Z-ENILÓXI)BENZOÍLA 35

Para estes dois análogos, ao adotar um protocolo similar, um rendimento de 48% é obtido para o derivado *orto*-substituído 8 e um rendimento de 40% é obtido para o derivado *para*-substituído 9. Para as duas reações, 4 equivalentes do cloreto foram utilizados. A pureza também é verificada por HPLC.



III – 4. N-ACILAÇÃO DO TETRÂMERO NÃO SULFATADO CO-IV(NH₂) COM O CLORETO

DE 3-(UNDEC-4Z-ENILÓXI)BENZOÍLA 19

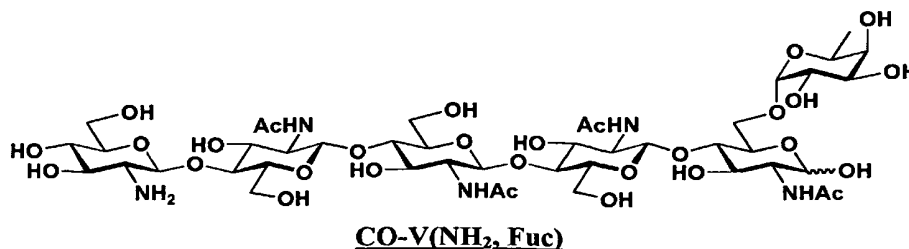


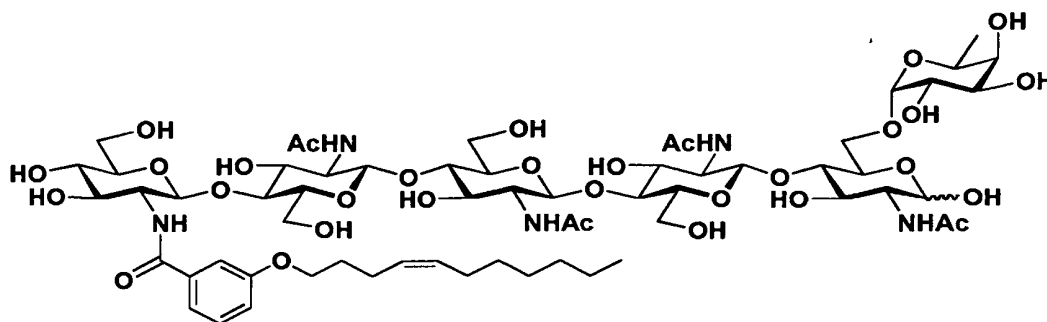
A reação foi realizada como anteriormente em uma mistura de DMF – água, em que o material de partida e o cloreto são solúveis. De modo a facilitar a purificação final, a reação é realizada na presença de uma resina Dowex básica (HCO₃⁻).

No final de reação, o meio de reação é diluído com uma mistura de acetonitrila/ água e o composto esperado é purificado pela filtração da resina, passando através do Dowex ácido (H⁺), resina, concentração e lavagem do resíduo sólido com acetato de etila e então com água. 22% do produto esperado 2 são, então, isolados.

III – 5. N-ACILAÇÃO DO PENTÂMERO FUCOSILADO CO-V(NH₂, Fuc) COM O CLORETO

DE 3-(UNDEC-4Z-ENILÓXI)BENZOÍLA 19



**10**

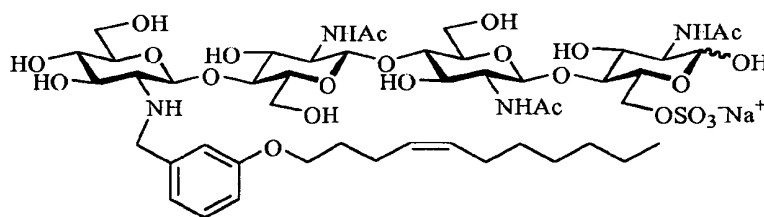
A reação foi realizada como para o produto anterior, em uma mistura de DMF – água, em que o material de partida e o cloreto são solúveis. De modo a facilitar a purificação final, a reação é realizada na presença de uma resina Dowex básica (HCO_3^-).

No final de reação, o meio de reação é diluído com uma mistura de acetonitrila/ água e o composto esperado é purificado pela filtração da resina, passando através do Dowex ácido (H^+), concentração e lavagem do resíduo sólido com acetato de etila e então com água. 22% do produto esperado 10 são, então, isolados.

III – 6. ALQUILAÇÃO REDUTIVA DO TETRÂMERO SULFATADO COM O 3-(UNDEC-4Z-

ENILÓXI)BENZALDEÍDO

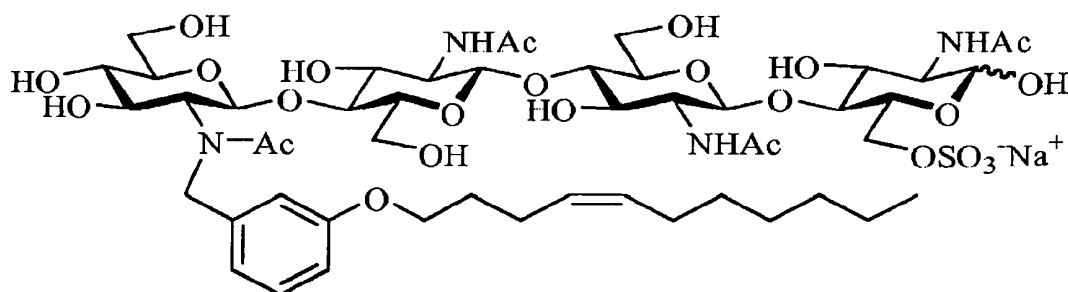
III – 6.1. ALQUILAÇÃO DO TETRÂMERO CO-IV(NH_2 , S)

**4**

A reação de alquilação redutiva foi realizada em DMF anidro na presença de brometo de lítio. Com 12 equivalentes do aldeído e 15 equivalentes do cianoborohidreto de sódio, 71% do produto unido esperado 4 são isolados pela cromatografia em sílica gel após 24 horas.

III. – 6.2. N-ACETILAÇÃO DO PRODUTO DE UNIÃO OBTIDO A PARTIR DO ALQUILAÇÃO

REDUTIVA



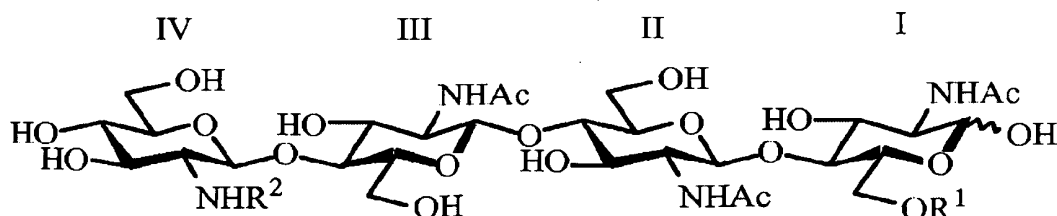
5

A reação é realizada em uma mistura de acetato – metanol – água pela adição do anidrido acético, na presença do hidrogenocarbonato de sódio. Após 12 horas, o material de partida 4 é removido pela passagem através da resina H⁺. Após a purificação na sílica, o produto esperado 5 é isolado em um rendimento de 77%. A pureza também é verificada por HPLC.

IV EXEMPLOS DO COMPOSTO (I)

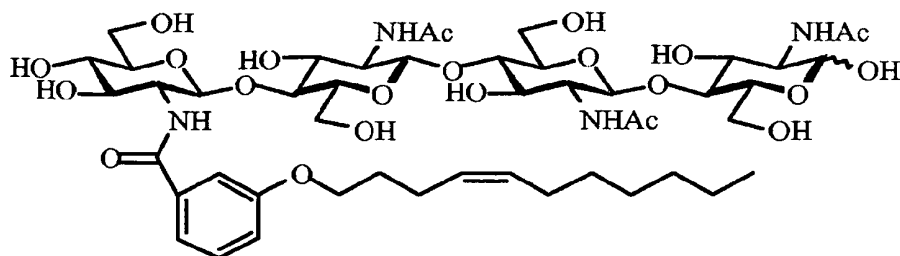
Para os derivados aromáticos, o anel é numerado de acordo com a nomenclatura oficial.

Para a descrição do espectro NMR para o CO e o LCO, os açúcares são numerados começando com o final redutor:



A numeração convencional é adotada em cada açúcar.

2-acetamido-4-O-{2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desóxi-4-O-(2-desóxi-2-(N-3-(undec-4Z-enilóxi)benzoil)amino-β-D-glucopiranosil)-β-D-glucopiranosil]-2-desóxi-β-D-glucopiranosil}-2-desóxi-D-glucopiranoose (2)



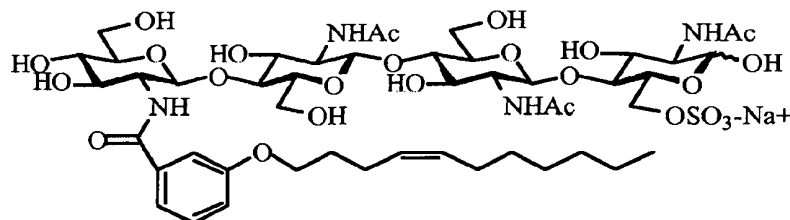
7,2 mg de **CO-IV(NH₂)** são dissolvidos em 200 μ L de água e 500 μ L do DMF e são então aquecidos a 40° C. 36 mg de Dowex 1 x 2 – 100 resinas (HCO₃⁻) são então adicionados, seguido pela adição de 160 μ L de uma solução de 19 em THF destilado (26 μ mol). 108 mg de resina HCO⁻ e 480 μ L da solução de 19 em THF destilado (78 μ mol) são adicionados em três porções durante 48 horas. O meio de reação é diluído em 3 mL de mistura 1/1 acetonitrila/ água, o meio de reação é coletado, deixando a resina e é então filtrado através do algodão para remover as bolhas de resina arrastadas. Os filtrados são passados através de uma resina Dowex 50 x 8 – 100 (H⁺) e então concentrado e a lavagem do resíduo do sólido é então realizado com o acetato de etila, e então com água. 2 mg de um pó branco são obtidos, isto é, um rendimento de 22%.

¹H NMR (400 MHz, 20/1 DMSO-d₆/D₂O) δ (ppm):

7,40 - 7,31 (m, 3H, ArH-2, ArH-6 e ArH-5), 7,04 (m, 1H, ArH-4), 5,41-5,35 (m, 2H, CH=CH), 4,87 (d, 0,7H, J_{1,2} = 2,3 Hz, H-1 α ¹), 4,52 (d, 1H, J = 8,3 Hz, H-1 β ^{IV}), 4,42 (d, 0,3H, J = 8,0 Hz, H-1- β ^I), 4,33 (2d, 2H, J = 8,3Hz, H-1 β ^{II-III}), 3,98 (t, 2H, J = 6,0 Hz, ArOCH₂-CH₂), 3,78 - 3,05 (m, 24H, outros açúcares Hs), 2,16 (dt, 2H, J = 5,8 e J = 6,7 Hz, CH₂-CH=CH), 1,97 (dt, 2H, J = 6,0 e J = 6,2 Hz, CH=CH-CH₂), 1,81/ 1,81/ 1,79 (3s, 9H, 3 COCH₃), 1,80 - 1,72 (m, 2H, ArOCH₂-CH₂-CH₂), 1,28 - 1,13 (m, 8H, 4 CH₂), 0,81 (t, 3H, CH₃, J = 6,5 Hz).

Espectro de massa: Eletrospray positivo (ESI) ionização m/z = 1183,5 [M + Na]⁺.

2-acetamido-4-O-{2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desóxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)benzoil)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil}-2-desóxi-6-O-sulfo-D-glucopiranosose, sal de sódio (3)



15 mg de **CO-IV(NH₂, S)** (17 μ mol) são dissolvidos em 100 μ L de
 5 água e 250 μ L de DMF. 3 mg de hidrogenocarbonato de sódio (34 μ mol) são
 então aquecidos, seguido pela adição de 20 μ L de uma solução de 19 em THF
 em uma concentração de 0,25 g/mL (16,4 μ mol). O meio de reação é aquecido
 a 60° C e 100 μ L da solução de 48 e 10 mg de hidrogenocarbonato de sódio
 são adicionados em seis porções durante 18 horas. Após a concentração, o
 10 resíduo é purificado ao colocá-lo em diclorometano (DCM)/ metanol (5/1) em
 uma coluna de sílica, enquanto dilui bastante, de modo a remover a cadeia
 lipídica. A eluição é então realizada com E/ M/ W (7/ 2/ 1 acetato de etila/
 metanol/ água). 6,5 mg de um sólido branco são, portanto, isolados, isto é, um
 rendimento de 33%.

15 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

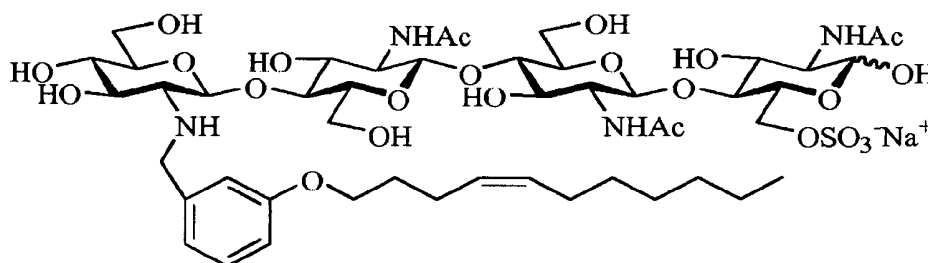
7,48 e 7,41 (m, 2 H, ArH-2 e ArH-6), 7,36 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,6} 7,7
 Hz e J_{5,4} 8,1 Hz), 7,07 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,2} ~ J_{4,6} 1,4 Hz), 5,41 (m, 2 H,
 CH=CH), 5,03 (d, 0,8 H, H-1 α ¹, J_{1 α ,2} 3,2 Hz), 4,68 - 4,59 - 4,50 (3 d, 3 H, H-
 1 β ^{II,III,IV}, J_{1,2} 8,4 Hz, 8,5 Hz e 8,7 Hz), 4,56 (d, 0,2 H, H-1 β ^I, J_{1,2} 7,7 Hz), 4,25 -
 20 3,30 (m, 26 H, CH₂-OAr, outro Hs dos açúcares), 2,25 (td, 2 H, CH₂-CH=CH-
 CH₂, J_{6,7} Hz e J 6,2 Hz), 2,10 - 1,90 (m, 11 H, CH₂-CH=CH-CH₂ e 3 CH₃CO),
 1,83 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6,7 Hz), 1,35 - 1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,88 (m,
 3 H, CH₃).

Espectro de massa:

Negativo ESI $m/z = 1139,4$ $[M-Na]^-$

UV: 289 nm Fluorescência: λ_{ex} : 289 nm; λ_{em} : 345 nm

2-acetamido-4-O-{2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desóxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)benzil)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranosose, sal de sódio (4)



11 mg de **CO-IV(NH₂, S)** (12 μ mol) são dissolvidos em 0,5 μ L de DMF ao qual são adicionados 12 mg de brometo de lítio. 2 mg de cianoborohidreto de sódio (32 μ mol) e 100 μ L de uma solução de 17 em THF em uma concentração de 73 mg/mL (26 μ mol) são adicionados. O meio de reação é aquecido a 40° C por 4 horas. A cada 2 horas, 2 equivalentes de aldeído e 2,5 equivalentes de cianoborohidreto de sódio são adicionados, isto é, no total, 12 equivalentes de aldeído e 15 equivalentes de cianoborohidreto de sódio. Embora a conversão não esteja completa, a reação é parada pela destruição do excesso de cianoborohidreto de sódio com 0,5 N de ácido hidrocloreídrico. Quando a evolução de gás terminou, o meio é diluído em água e congelado a seco. O material resultante é obtido em água, 5 mg de hidrogenocarbonato de sódio (59 μ mol) são adicionados para retornar para o pH básico, e o material resultante é então coevaporado duas vezes com metanol. O sólido branco residual é colocado em DCM/ metanol (5/1) em uma coluna de sílica, enquanto o dilui bastante, de modo a remover a cadeia lipídica. A eluição é então realizada com E/ M/ W (5/ 2/ 1) e então (4/ 1/ 1). 10 mg de agulhas brancas são, portanto, isoladas, isto é, um rendimento de 71%.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- CD_3OD (2/1)) δ (ppm):

7,31 (dd, 1H, ArH-5, $J_{4,5}$ 8,2 Hz e $J_{5,6}$ 7,8 Hz), 7,02 (m, 2 H, ArH-2 e ArH-6), 6,90 (dd, 1H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2,3 Hz), 5,51 (m, 2H, CH=CH), 5,08 (d, 0,8H, H-1 α^1 , $J_{1,2}$ 3,1 Hz), 4,67 (m, 2,2 H, H-1 $\beta^{\text{I,II,III}}$), 4,47 (d, 1H, H-1 β^{IV} , $J_{1,2}$ 8,0 Hz), 4,06 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, $J_{6,3}$ Hz), 3,94 (s, 2H, $\text{NH-CH}_2\text{-Ar}$), 4,25 - 3,45 (m, 23 H, outros Hs dos açúcares), 2,45 (dd, 1 H, H_2^{IV} , $J_{1,2} \sim J_{2,3}$ 8,8 Hz), 2,31-2,12 (2 m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$), 2,07-2,04-2,01 (3 s, 9 H, 3 CH_3CO), 1,89 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}$, J 6,9 Hz), 1,45-1,25 (m, 8 H, 4 CH_2), 0,97 (t, 3 H, CH_3 , J 6,8 Hz)

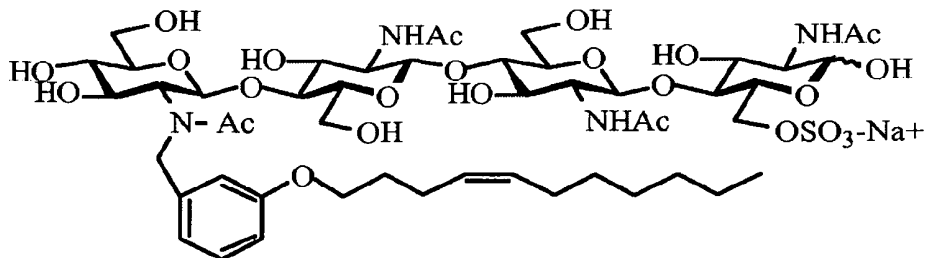
^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- CD_3OD (2/1)) δ (ppm):

172 (3 CH_3CO), 160 (ArC-3), 132-131-130 (ArC-1, ArC-5, CH=CH), 122 (ArC-6), 115 (ArC-2, ArC-4), 105 (C-1 $\beta^{\text{II,III,IV}}$), 98 (C-1 β^{I}), 92 (C-1 α^1), 82 - 53 (21 C dos açúcares e $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}$), 68 ($\text{CH}_2\text{-OAr}$), 33-23 (10 CH_2 e 3 CH_3CO), 14 (CH_3).

Espectro de massa:

ESI negative $m/z = 1125,4$ $[\text{M-Na}]^-$

2-acetamido-4-O-{2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)benzil)acetamido- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranosil}-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranosil, sal de sódio (5)



20 mg de hidrogenocarbonato de sódio e 15 μL de anidrido acético são adicionados a uma solução de 13 mg de 4 (11 μmol) em 0,3 mL de E/M/W (1/1/1). O meio de reação é agitado à temperatura ambiente por 12 horas. Após a concentração, o óleo residual é obtido em E/ M/ W (1/1/1) e a

resina Dowex 50x8 – 100 H⁺ é adicionada. A mistura é filtrada e a resina de Amberlite IR120 Na⁺ é adicionada no filtrado. Após a filtração e a concentração, o produto é purificado por cromatografia em E/M/W (4/1/1). 10 mg de um sólido branco são, portanto, isolados, isto é, um rendimento de 77%.

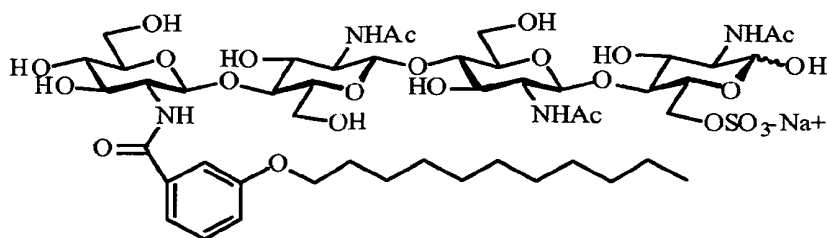
5 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (ppm):

7,25 - 7,18 (2 t, 1H, ArH-5, J_{5,4} 7,8 Hz e J_{5,6} 7,9 Hz), 7,10-6,85 (m, 2H, ArH-2 e ArH-6), 6,82 - 6,75 (2 d, 1 H, ArH-4), 5,40 (m, 2H, CH=CH), 5,06 (d, 0,6 H, H-1^I, J_{1,2} 3,4 Hz), 4,75 - 4,35 (m, 3,4 H, H-1 β^{I,II,III}), 4,30 - 4,05 (m, 2 H, H-6a,b^I), 4,00 - 3,30 (m, 25 H, outro Hs dos açúcares e CH₂-OAr), 3,80 (s, 2 H, NAc-CH₂- Ar), 2,90 (m, 1 H, H-2^{IV}), 2,23-2,03 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,99-1,90 (m, 12 H, CH₃CO), 1,80 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,9 Hz), 1,35 - 1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,87 (m, 3 H, CH₃).

15 ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (ppm): 176 (CH₃CON), 174 - 173 - 173 (3 CH₃CO), 161 (ArC-3), 141 (ArC-1), 132-130-129-127 (ArC-2, ArC-4, ArC-5, ArC-6, CH=CH), 103 (3 C-1 β^{I,II,IV}), 100 (C-1 β^I), 92 (C-1α^I), 82 - 50 (24 C dos açúcares, Ar-CH₂-NH e CH₂-OAr), 33-23 (10 CH₂ e 3 CH₃CO), 14 (CH₃).

Espectro de massa: negativo ESI m/z = 1067,4 [M-Na]⁻

20 2-acetamido-4-O-{2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undecaniloxi)benzoil)amino-β-D-glucopiranosil)-2-desoxi-β-D-glucopiranosil]-β-D-glucopiranosil}-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranoose, sal de sódio (6)



15 mg de **CO-IV(NH₂, S)** (17 μmol) são dissolvidos em 100 μL de água e 250 μL de DMF. 6 mg de hidrogenocarbonato de sódio (71 μmol) e

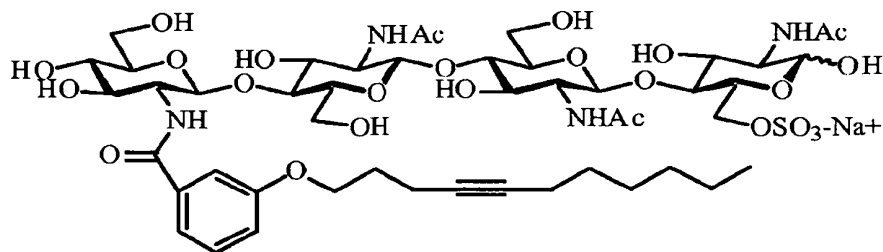
depois 25 μL de uma solução 23 em THF em uma concentração de 210 $\mu\text{g/mL}$ (17 μmol) são então adicionados. O meio de reação é aquecido a 60° C e 200 μL da solução de cloreto e 16 mg de hidrogenocarbonato de sódio são adicionados em oito porções durante 24 horas. Após a concentração, o resíduo é purificado ao colocá-lo em DCM/ metanol (5/1) em uma coluna de sílica, enquanto dilui bastante, de modo a remover a cadeia lipídica. A eluição é então realizada com E/ M/ W (4/ 1/ 1). 6,3 mg de um sólido branco são, portanto, isolados, isto é, um rendimento de 32%.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-CD}_3\text{OD}$ (1/3)) δ (ppm): 7,44 (m, 2 H, ArH-2 e ArH-6), 7,39 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4} \sim J_{5,6}$ 7,9 Hz), 7,10 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6} \sim J_{4,2}$ 2,1 Hz), 5,05 (d, 0,7 H, H-1 α^1 , $J_{1,2}$ 3,0 Hz), 4,70 - 4,40 (m, 3,3 H, H-1 β i,ii,iii,iv), 4,22 (m, 1H, H-6a¹), 4,10 - 3,20 (m, 24 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$ e outros Hs dos açúcares), 2,03- 1,99-1,96 (3 s, 9 H, CH_3CO), 1,80 (m, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,35-1,25 (m, 8 H, 4 CH_2), 0,92 (t, 3 H, CH_3 , J 6,5 Hz)

Espectro de massa: Negativo ESI

$m/z = 1141,5$ [M-Na]-

2-acetamida-4-O-{2-acetamido-4-O-[2-acetamida-2-desóxi-4-O-(2-desóxi-2-(N-3-(undec-4Z-inilóxi)benzoil)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desóxi- β -D-glucopiranosil}-2-desóxi-6-O-sulfo-D-glucopiranoose, sal de sódio (7)



14 mg de CO-IV(NH₂, S) (16 μmol) são dissolvidos em 100 μL de água e 250 μL de DMF. 5 mg de hidrogenocarbonato de sódio (60 μmol) e depois 25 μL de uma solução 27 em THF em uma concentração de 190 $\mu\text{g/mL}$ (16 μmol) são então adicionados. O meio de reação é aquecido a 60° C e 200

μL da solução de cloreto e 16 mg de hidrogenocarbonato de sódio são adicionados em oito porções durante 24 horas. Após a concentração, o resíduo é purificado ao colocá-lo em DCM / metanol (5/1) em uma coluna de sílica, enquanto dilui bastante, de modo a remover a cadeia lipídica. A eluição é então realizada com E/ M/ W (4/ 1/ 1). 5,7 mg do produto esperado são, portanto, isolados na forma de um sólido branco, isto é, um rendimento de 31%.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm): 7,43 (m, 2 H, ArH-2 e ArH-6), 7,37 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8,1 Hz e J_{5,6} 8,0 Hz), 7,10 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,2} ~ J_{4,6} 2,0 Hz), 5,04 (d, 0,7 H, H-1 α^I, J_{1,2} 3,3 Hz), 4,65 - 4,59 (2 d, 2 H, H-1 β^{II,III}, J_{1,2} 8,4 Hz e J_{1,2} 8,5 Hz), 4,54 (d, 0,3 H, H-1β^I, J_{1,2} 7,9 Hz), 4,49 (d, 1 H, H-1 β^{IV}, J_{1,2} 8,7 Hz), 4,23 (dd, 1 H, H-6a^I, J^{6a,6b} 11,1 Hz e J_{6a,5} 3,7 Hz), 4,12 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,2 Hz), 4,10 - 3,40 (m, 21 H, outros Hs dos açúcares), 2,35 - 2,13 (2 m, 4 H, CH₂-C=C-CH₂), 2,02 - 1,98 - 1,96 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1,92 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1,45-1,25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,88 (t, 3 H, CH₃, J 6,7 Hz).

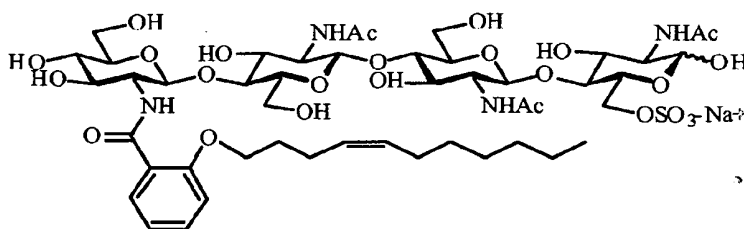
¹³C NMR (62,5 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

173 (3 CH₃CO), 170 (NCOAr), 158 (ArC-3), 137 (ArC-1), 131 (ArC-5), 121 (ArC- 6), 119 (ArC-4), 115 (ArC-2), 103 (C-1 β^{II,III,IV}), 96 (C-1 β^I), 92 (C-1 α^I), 82 - 50 (20 C dos açúcares, C≡C e CH₂-OAr), 33 - 16 (7 CH₂ e 3 CH₃CO), 15 (CH₃).

Espectro de massa:

Negativo ESI m/z = 1137,1 [M-Na]-

25 2-acetamido-4-O- {2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desóxi-4-O-(2-desóxi-2-(N-2-(undec-4Z-enilóxi) benzoil) amino- β-D-glucopiranosil) -β-D- glucopiranosil]-2-desóxi-β-D-glucopiranosil}- 2-desóxi- 6-O-sulfo-D- glucopiranoose, sal de sódio (8)



10 mg de CO-IV(NH₂, S) (11 μ mol) são dissolvidos em 100 μ L de água e 250 μ L de DMF. 2 mg de hidrogenocarbonato de sódio (24 μ mol) e depois 15 μ L de uma solução 31 em THF em uma concentração de 115 μ g/mL (6 μ mol) são então adicionados. O meio de reação é aquecido a 60° C e 105 μ L da solução de cloreto e 6 mg de hidrogenocarbonato de sódio são adicionados em sete porções durante 18 horas. Após a concentração, o resíduo é purificado ao colocá-lo em DCM/ metanol (5/1) em uma coluna de sílica, enquanto dilui bastante, de modo a remover a cadeia lipídica. A eluição é então realizada com E/ M/ W (9/ 2/ 1). 6,2 mg de um sólido branco são, portanto, isolados, isto é, um rendimento de 48% (mas uma conversão de apenas 50%).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

7,99 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,5 Hz and $J_{6,4}$ 1,8 Hz), 7,55 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,3}$ 8,3 Hz e $J_{4,5}$ 7,8 Hz), 7,20 (d, 1 H, ArH-3), 7,10 (dd, 1H, ArH-5), 5,52 (m, 2 H, CH=CH), 5,06 (d, 0,7 H, H-1 α^I , $J_{1,2}$ 3,0 Hz), 4,70 - 4,60 - 4,53 (4 d superimpostos, 3,6 H, H-1 $\beta^{II,III,IV}$) 4,20 - 3,40 (m, 25 H, outros Hs dos açúcares e CH₂-OAr), 2,33 - 2,11 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2,03 - 2,01 - 2,00 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 2,05 (m, 2H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1,50-1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,94 (t, 3 H, CH₃, J 6,8 Hz)

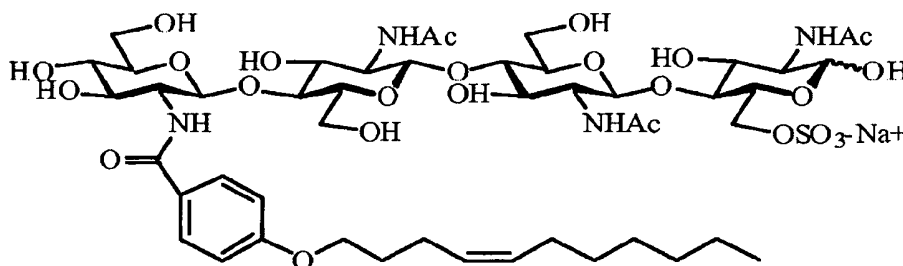
¹³C NMR (62,5 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

172 (3 CH₃CO), 171 (NCOAr), 158 (ArC-1), 133 (ArC-4, CH=CH), 129 (ArC-6), 122 (ArC-5), 114 (ArC-3), 103 (C-1 $\beta^{II,III,IV}$), 96 (C-1 β^I), 92 (C-1 α^I) 82 - 50 (todos os outros Cs dos açúcares e CH₂OAr), 33 - 24 (7 CH₂ e 3 CH₃CO), 15 (CH₃).

Espectro de massa:

Negativo ESI $m/z = 1139,5$ $[M-Na]^-$

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-
4-(undec-4Z-eniloxi)benzoil)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]- 2-
5 desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-sulfo-D-glucopiranoose, sal de sódio (9)



10 mg de **CO-IV(NH₂, S)** (11 μ mol) são dissolvidos em 100 μ L de
água e 250 μ L de DMF. 2 mg de hidrogenocarbonato de sódio (24 μ mol) e
depois 15 μ L de uma solução 35 em THF em uma concentração de 115 μ g/mL
(6 μ mol) são então adicionados. O meio de reação é aquecido a 60° C e 105 μ L
da solução de cloreto e 6 mg de hidrogenocarbonato de sódio são adicionados
em sete porções durante 17 horas. Após a concentração, o resíduo é purificado
ao colocá-lo em DCM/ metanol (5/1) em uma coluna de sílica, enquanto dilui
bastante, de modo a remover a cadeia lipídica. A eluição é então realizada com
E/ M/ W (9/ 2/ 1). 5,2 mg de um sólido branco são, portanto, isolados, isto é, um
rendimento de 40% (mas uma conversão de apenas 60%).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm):

7,89 (d, 2H, ArH-2 e ArH-6, $J_{2,3} \sim J_{6,5}$ 8,8 Hz), 7,04 (d, 2 H, ArH-3
e ArH-5), 5,48 (m, 2 H, CH=CH), 5,05 (d, 0,6 H, H-1 α^I , $J_{1,2}$ 3,1 Hz), 4,69 - 4,55
- 4,50 (4 d superimposto, 3,6 H, H-1 $\beta^{I,II,III,IV}$) 4,30 - 3,40 (m, 23 H, outros Hs dos
açúcares), 4,10 (t, CH₂-OAr, $J_{6,3}$ Hz), 2,28 - 2,09 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂),
2,02 - 1,99- 1,97 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1,89 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1,45 -
1,25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,93 (t, 3 H, CH₃, J 7,0 Hz).

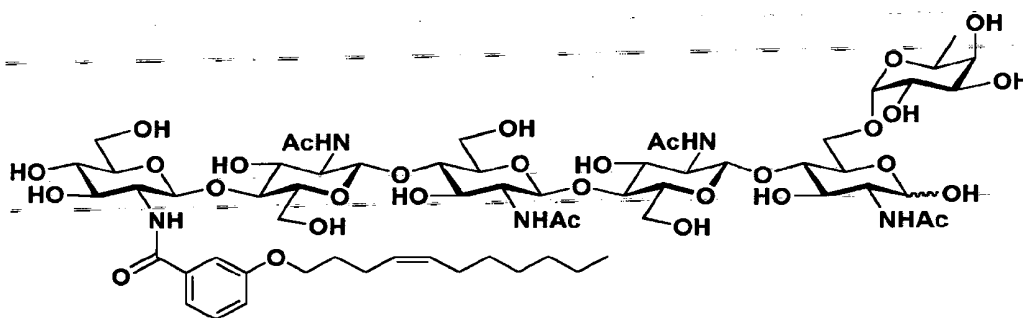
^{13}C NMR (62,5 MHz, DMSO- CD_3OD (1/2)) δ (ppm):

172 (3 CH_3CO), 169 (NCOAr), 163 (ArC-1), 132 – 130 - 129 (ArC-2 , ArC-6 , CH=CH), 115 (ArC-3 , ArC-5), 103 ($\text{C-1 } \beta^{\text{II,III,IV}}$), 97 ($\text{C-1 } \beta^{\text{I}}$), 92 ($\text{C-1 } \alpha^{\text{I}}$), 83 - 50 (todo os outros Cs dos açúcares e CH_2OAr), 33 - 23 (7 CH_2 e 3 CH_3CO), 15 (CH_3).

Espectro de massa:

Negativo ESI $m/z = 1139,5$ $[\text{M-Na}]^-$

2-acetamido-4-O-[2-acetamido-4-O-{2-acetamido-4-O-[2-acetamido-2-desoxi-4-O-(2-desoxi-2-(N-3-(undec-4Z-eniloxi)benzoil)amino- β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi- β -D-glucopiranosil]-2-desoxi-6-O-(β -L-fucopiranosil)-D-glucopiranoose (10)



O pentâmero fucosila **CO-V(NH₂, Fuc)** (7,3 mg, 6,4 μmol) é dissolvido em H_2O (140 μL), seguido pela adição de DMF (350 μL) e a mistura é trazida a 30° C. A resina Dowex 1x2 – 100 (HCO_3^-) é então adicionada, seguido pela adição de uma solução (THF, 110 μL) do cloreto ácido 19 (6 mg). A mistura de reação é agitada por 24 horas, durante este tempo três outras adições de resina e da solução de cloreto ácido são efetuadas. O meio de reação é então diluído em $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1/ 1,2 mL), aquecido a 56° C e o sobrenadante é então filtrado através do algodão. As bolhas de resina e as paredes do frasco são extraídas diversas vezes a 56° C com $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1, 7/3, 3/2, 1/1, 2/3, 3/7 e 1/4, 2 mL cada). As diversas frações são passadas através de um Dowex 50x8 – 100 resina (H^+) e então unida e concentrada. O

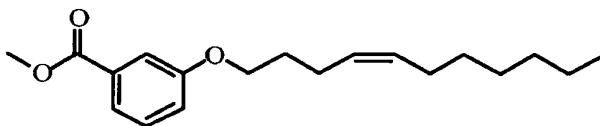
resíduo é lavado sucessivamente com EtOAc (3 x 1 mL) e então H₂O (3 x 1 mL) e depois redissolvido em H₂O/ CH₃CN (1/1, 10 mL) pelo aquecimento a 56° C, e então por sonicação. A solução é então congelada a seco e o produto expresso é obtido na forma de um pó branco (2,5 mg, 28%).

5 O material de partida retido na resina ácida é então eluído (2,3 mg, 31%) utilizando a solução de amônia aquosa (H₂O, 2%).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆/D₂O 20/1) δ (ppm):

7,43 - 7,30 (m, 3 H, ArH-2, ArH-6 e ArH-5); 7,05 (m, 1 H, ArH-4);
 5,45 - 5,32 (m, 2 H, CH=CH); 4,84 (d, 0,8H, J_{1,2} = 1,9 Hz, H-1 α^I); 4,66 (d, 0,8H,
 10 J_{1,2} < 1,0 Hz, H-1Fuc-GlcNAc), 4,65 (d, 0,2H, J_{1,2} < 1,0 Hz, H-1Fuc-GlcNAc β),
 4,52 (d, H, J = 8,5 Hz, H-1 β^{IV}), 4,45/ 4,35/ 4,33 (4d, 4H, J = 8,5 Hz, H-1 β^{II-IV}),
 4,42 (d, 0,2H, J = 7,0 Hz, H-1 β^I); 3,99 (t, 2H, J = 6,1 Hz, ArOCH₂-CH₂), 3,88
 (dt, 1H, H-5Fuc), 3,78 - 3,05 (m, 33H, outros açúcares Hs), 2,17 (dt, 2H, J = 6,0
 e J = 6,8 Hz, CH₂-CH=CH), 1,99 (dt, 2H, J = 5,9 e J = 6,2 Hz, CH=CH-CH₂),
 15 1,82/ 1,81/ 1,81/ 1,79 (4s, 12H, 4 COCH₃), 1,80 - 1,72 (m, 2 H, ArOCH₂-CH₂),
 1,31 - 1,15 (m, 8H, 4 CH₂), 1,08 (d, 0,6H, J_{5,6} = 6,9 Hz, H-6Fuc-GlcNAc β), 1,05
 (d, 2,4H, J_{5,6} = 6,5 Hz, H-6Fuc-GlcNAc), 0,82 (t, 3 H, CH₃, J = 6,5 Hz).

3-(undec-4Z-eniloxi)benzoato de metila (15)



850 mg de 14 (6,15 mmol) e 900 mg de K₂CO₃ (6,51 mmol) são
 20 adicionados a 1,7 g de 13 (6,07 mmol) em DMF anidro (20 mL). Após a reação
 por 4 horas a 90° C, o meio de reação é concentrado, obtido em DCM e então
 lavado com água. 1,87 g de um óleo amarelo são obtidos, e são
 cromatografados em sílica gel em pentano/ acetato de etila (50/ 1). 1,37 g de
 um óleo amarelo são isolados, isto é, um rendimento de 76%.

25 ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

7,60 (ddd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 8,0 Hz e $J_{6,4} \sim J_{6,2}$ 0,5 Hz), 7,52 (dd, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}$ 3,0 Hz), 7,31 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,0 Hz), 7,07 (ddd, 1 H, ArH-4), 5,38 (m, 2 H, CH=CH), 3,98 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 3,89 (s, 3 H, OCH₃), 2,22 - 1,99 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,83 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,55 - 1,20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,84 (t, 3 H, CH₃, J 7,5 Hz).

¹³C NMR (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

131 - 129 - 128 (C-5, CH=CH), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 66 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃).

10 Espectro de massa:

Positivo ESI $m/z = 327,2$ [M + Na]⁺

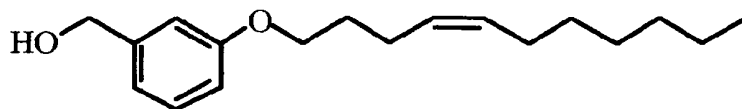
Alta res. Calculado para C₁₉H₂₈O₃Na: 327,193614, Encontrado: 327,193200

Análise Elemental:

15		Calculado	Encontrado
	C	74,96	74,68
	H	9,27	9,37
	O	15,77	15,79

20 Infravermelho (cm⁻¹): 2970 - 2950 - 2927 - 2858 - 1726 - 1586 - 1446 - 1288 - 1228 - 756

Álcool 3-(undec-4Z-eniloxi)benzílico (16)



35 mg de hidreto de lítio (922 μ mol) são adicionados a 0° C, a 140 mg de 15 (460 μ mol) em éter (3 mL). Após a reação por 1 horas e 30 minutos, o meio de reação é diluído com éter e hidrolisado com duas gotas de água. Após a filtração através da Celita, a secagem sobre Na₂SO₄ e a

25

concentração, 127 mg do óleo incolor são isolados, isto é, um rendimento de 99%.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7,18 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,6}$ 8,0 Hz e $J_{5,4}$ 8,3 Hz), 6,84 (m, 2 H, ArH-2 e ArH-4), 6,75 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2,9 Hz), 5,32 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,58 (s, 2 H, CH_2OH), 3,89 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, J 6,3 Hz), 2,16 - 1,95 (2 m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$), 1,76 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$, J 6,8 Hz), 1,45 - 1,18 (m, 8 H, 4 CH_2), 0,84 (t, 3 H, CH_3 , J 6,3 Hz)

^{13}C NMR (62,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

159 (C-3), 142 (C-1), 131 - 130 - 128 (C-5, $\text{CH}=\text{CH}$), 119 (C-6), 114 (C-4), 113 (C_2), 67 ($\text{CH}_2\text{-OAr}$), 65 (CH_2OH), 32 - 23 (7 CH_2), 14 (CH_3)

Espectro de massa:

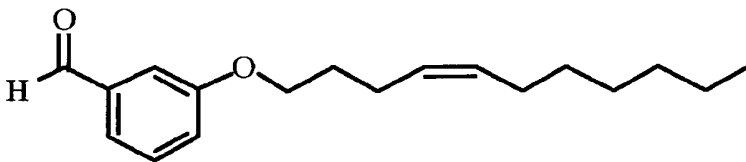
Positivo ESI m/z = 299,2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Alta res. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$: 299,198700, Encontrado:

15 299,199250

Infravermelho (cm^{-1}): 3329, 3005, 2940, 2925, 2855, 1669, 1602, 1452, 1264.

3-(undec-4Z-eniloxi)benzaldeído (17)



10 mL de DCM anidro e depois 190 mg de PCC (881 μmol) são adicionados sob argônio a 120 mg de álcool 16 (434 μmol) seco por co-evaporação com tolueno. A reação é aquecida no ponto de refluxo do DCM por 1 hora. Após o resfriamento, o meio de reação é diluído com éter e filtrado através do Florisil. Após a concentração, 118 mg de um óleo amarelo são obtidos, isto é, um rendimento de 99%.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

9,95 (s, 1 H, CHO), 7,42 (m, 2 H, ArH-6 e ArH-5), 7,36 (d, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}$ 2,9 Hz), 7,15 (m, 1 H, ArH-4), 5,39 (m, 2 H, CH=CH), 3,99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,21-1,99 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,84 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,40 - 1,15 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,84 (t, 3 H, CH₃, J 6,6 Hz).

^{13}C NMR (62,5 MHz, CDCl_3) (ppm):

192 (CHO), 160 (C-3), 138 (C-I), 131 - 130 - 128 (C-5, CH=CH), 123 (C-6), 122 (C-4), 113 (C-2), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Espectro de massa:

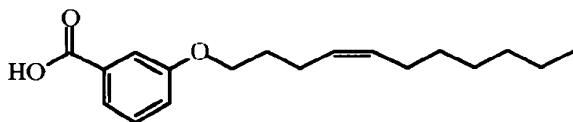
Ionização química (CI) 1% da solução em DCM

Um pico de desorção fino $M + 1 = 275$

Infravermelho (cm^{-1}): 3005 - 2940 - 2927 - 2855 - 2723 - 1700 -

1599 - 1452 - 1263 - 787.

Ácido 3-(undec-4Z-eniloxi)benzoico (18)



4 mL de solução de hidróxido de sódio a 1 N (4,0 mmol) são adicionados em porções a 1,14 g de 15 (3,74 mmol) em metanol (30 mL). A solução é refluxada durante a noite. Mais 4 mL de solução de hidróxido de sódio a 1N são adicionados e a mistura é refluxada por mais 1 hora e 30 minutos. Após evaporar o solvente, o meio de reação é acidificado com 0,5 N de HCl e extraído com DCM. 1,04 g de um óleo amarelo são obtidos, isto é, um rendimento de 96%.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

10,00 - 9,00 (bd, 1 H, CO₂H), 7,69 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,8 Hz), 7,60 (d, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}$ 2,4 Hz), 7,35 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,3 Hz), 7,14 (dd, 1

H, ArH-4), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 4,00 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,21-2,00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,85 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6,8 Hz), 1,35 - 1,05 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,85 (t, 3 H, CH₃, J 6,5 Hz)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

5 172 (CO₂H), 159 (C-3), 131 – 130 – 130 – 128 (C-1, C-5, CH=CH), 121 - 122 (C-4, C-6), 115 (C-2), 67 (CH₂-OAr), 32 - 23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Espectro de massa:

Negativp ESI m/z = 289,1 [M-H]-

Alta res. Calculado para C₁₈H₂₅O₃: 289,180370, Encontrado:

10 289,180730

Análise Elemental:

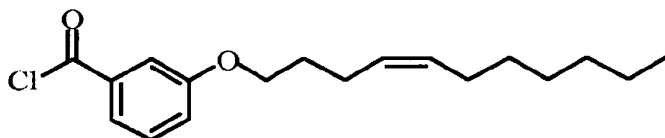
Calculado Encontrado

C 74,45 74,29

H 9,02 9,01

15 Infravermelho (cm⁻¹): 2970 – 2950 – 2925 – 2854 – 1695 – 1585 – 1286 – 757

Cloreto de 3-(undec-4Z-eniloxi)benzoil (19)



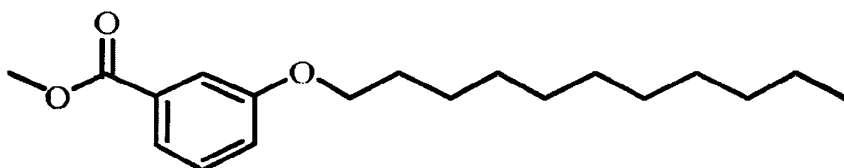
1 mL de cloreto de oxalila (11,5 mmol) e duas gotas de DMF anidro são adicionadas em argônio a 100 mg de tolueno –seco 18 (345 μmol) dissolvido em 20 mL de DCM anidro. O meio é agitado à temperatura ambiente por duas horas e então concentrado para fornecer 106 mg do cloreto esperado na forma de um óleo amarelo, isto é, um rendimento de 99%.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

25 7,71 (ddd, 1 H, ArH-6, J_{6,5} 8,3 Hz, J_{6,4} 2,4 Hz e J_{6,2} 0,9 Hz), 7,57 (dd, 1 H, ArH-2, J_{2,4} 1,6 Hz), 7,39 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8,3 Hz), 7,20 (ddd, 1 H,

ArH-4), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 3,99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,23 - 2,00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,85 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 7,0 Hz), 1,28 - 1,15 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,85 (t, 3 H, CH₃, J 6,5Hz)

metil 3-(undeciloxi)benzoato (21)



5 350 mg de 14 (2,30 mmol) e 330 mg de K₂CO₃ (2,39 mmol) são adicionados a 554 mg de 1-bromoundecano (2,35 mmol) e DMF anidro (7 mL). Após a reação por 16 horas a 90° C, o meio de reação é concentrado, obtido em DCM e então lavado com água. 607 mg de um óleo amarelo são obtidos, e são cromatografados em sílica gel em pentano/acetato de etila (60/1). 579 mg
10 do produto de união esperado são isolados na forma de um óleo amarelo, isto é, um rendimento de 82%.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

7,62 (m, 1 H, ArH-6), 7,55 (m, 1 H, ArH-2), 7,34 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8,1 Hz e J_{5,6} 7,7 Hz), 7,10 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,6} 2,8 Hz e J_{4,2} 0,8 Hz), 4,00
15 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,6 Hz), 3,92 (s, 3 H, OCH₃), 1,80 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6,6 Hz e J 6,4 Hz), 1,52 - 1,20 (m, 16 H, 8 CH₂), 0,89 (t, 3 H, CH₃, J 6,7 Hz)

¹³C NMR (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

167 (CO₂CH₃), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-
20 4), 115 (C-2), 68 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (9 CH₂), 14 (CH₃)

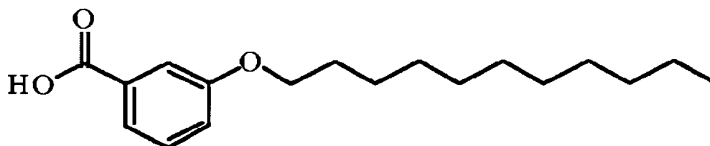
Espectro de massa:

Positivo ESI m/z = 329,2 [M + Na]⁺

Alta res. Calculado para C₁₉H₃₀O₃Na: 329,209264, Encontrado: 329,207940

Infravermelho (cm^{-1}): 2950 – 2925 – 2854 – 1727 – 1586 – 1446 – 1287 – 1228 – 756.

Ácido 3-(undeciloxi)benzoico (22)



600 μL de solução de hidróxido de sódio a 1N (600 μmol) são adicionados em porções a 112 mg de 21 (366 μmol) em metanol (4 mL). A solução é refluxada por duas horas. Após a evaporação do solvente, o meio de reação é acidificado com 0,5 N de HCl e extraído com DCM. 107 mg do ácido esperado são obtidos na forma de um sólido branco, isto é, um rendimento de 99%.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7,70 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,8 Hz), 7,62 (m, 1 H, ArH-2), 7,38 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,0 Hz), 7,16 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2,1 Hz), 4,02 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, J 6,5 Hz), 1,99 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, J 6,6 Hz), 1,55 - 1,20 (m, 16 H, 8 CH_2), 0,89 (t, 3 H, CH_3 , J 6,5 Hz).

^{13}C NMR (62,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

171 (CO_2H), 159 (C-3), 130 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 121 (C-4), 115 (C-2), 68 ($\text{CH}_2\text{-OAr}$), 32 - 23 (9 CH_2), 14 (CH_3).

Espectro de massa:

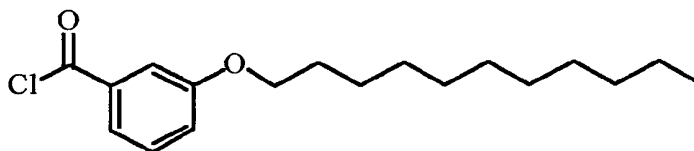
Negativo ESI m/z = 291,2 $[\text{M-H}]^-$

Alta res. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3$: 291,196020, Encontrado: 291,196560

Infravermelho (cm^{-1}): 2950 – 2920 – 2850 – 2700 – 2400 – 1680 – 1603 – 1455 – 1420 – 1312 – 1247 - 757

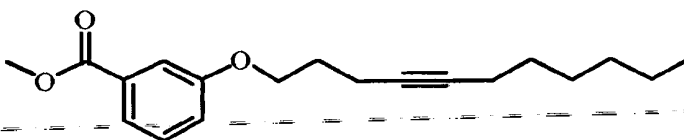
Ponto de fusão: 88°C

Cloreto de 3-(undecaniloxi)benzoil (23)



1 mL de cloreto de oxalila (11,5 mmol) e duas gotas de DMF anidro são adicionados em argônio a 93 mg de tolueno – ácido seco 22 (318 μ mol) dissolvido em 20 mL de DCM anidro. O meio é agitado à temperatura ambiente por duas horas, e então concentrado para fornecer 99 mg de um óleo amarelo, isto é, um rendimento de 99%.

3-(undec-4-inoxi)benzoato de metila (25)



325 mg de 14 (2,14 mmol) e 300 mg de K_2CO_3 (2,17 mmol) são adicionados a 600 mg de 24 (2,16 mmol) em DMF anidro (7 mL). Após a reação por 6 horas a 90° C, o meio de reação é concentrado, lavado com DCM e então obtido em água. 639 mg de um óleo amarelo são obtidos, e são cromatografados em sílica gel em pentano/ acetato de etila (50/1). 429 mg de um óleo amarelo, isto é, um rendimento de 66%.

^1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

7,63 (m, 1 H, ArH-6), 7,57 (m, 1 H, ArH-2), 7,31 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,1 Hz e $J_{5,6}$ 7,8 Hz), 7,11 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2,4 Hz e $J_{4,2}$ 0,8 Hz), 4,11 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6,2 Hz), 3,92 (s, 3 H, OCH_3), 2,39 - 2,15 (2 m, 4 H, $CH_2-C\equiv C-CH_2$), 1,98 (tt, 2 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv C$, J 6,5 Hz), 1,52 - 1,23 (m, 8 H, 4 CH_2), 0,88 (t, 3 H, CH_3 , $J_{6,7}$ Hz).

^{13}C NMR (62,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

167 (CO_2CH_3), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 81-79 ($C\equiv C$), 67 (CH_2-OAr), 52 (CH_3O), 31-15 (7 CH_2), 14 (CH_3)

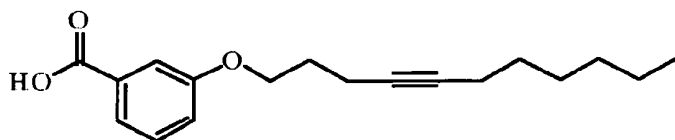
Espectro de massa:

Positivo ESI $m/z = 325,1 [M + Na]^+$

Alta res. Calculado para $C_{19}H_{26}O_3Na$: 325,177964, Encontrado:
325,178070

5 Infravermelho (cm^{-1}): 2950 – 2931 – 2857 – 1726 – 1586 – 1446 –
1288 – 1228 – 756

Ácido 3-(undec-4-inoxi)benzoico (26)



300 μ L de solução de hidróxido de sódio a 1 N (300 μ mol) são
adicionados em porção a 48 mg de 25 (157 μ mol) em metanol (2 mL). A
10 solução é refluxada por 1 hora e 30 minutos. Após a evaporação do solvente, o
meio de reação é acidificado com 0,5 N HCl e extraído com DCM. 45 mg de um
óleo amarelo claro são obtidos, isto é, um rendimento de 99%.

^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):

11,00-10,00 (bd, 1 H, CO_2H), 7,72 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,7 Hz),
15 7,64 (m, 1 H, ArH-2), 7,38 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8,1 Hz), 7,17 (dd, 1 H, ArH-4,
 $J_{4,2}$ 2,7 Hz), 4,13 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6,1 Hz), 2,39 – 2,15 (2 m, 4 H, $CH_2-C\equiv C-$
 CH_2), 1,99 (tt, 2 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv C$, $J_{6,5}$ Hz), 1,50 – 1,20 (m, 8 H, 4
 CH_2), 0,88 (t, 3 H, CH_3 , $J_{6,7}$ Hz)

^{13}C NMR (62,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 172 (CO_2H), 159 (C-3), 131
20 (C-1), 129 (C-5), 123 (C-6), 121 (C-4), 115 (C-2), 81 – 79 ($C\equiv C$), 67 (CH_2-OAr),
31-15 (7 CH_2), 14 (CH_3).

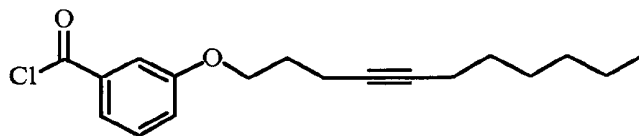
Espectro de massa:

Negativo ESI $m/z = 287,1 [M-H]^-$

Alta res. Calculado para $C_{18}H_{23}O_3$: 287,164719, Encontrado:
25 287,164820

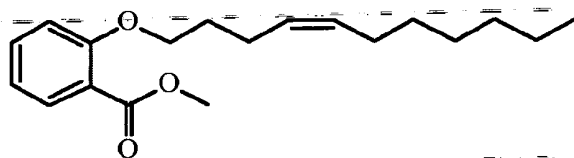
Infravermelho (cm^{-1}): 2954 – 2929 – 2855 – 2700 – 2400 – 1690 – 1592 – 1452 – 1414 – 1288 – 1247 – 756

Cloreto de 3-(undec-4Z-iniloxi)benzoil (27)



5 850 μL de cloreto de oxalila (9,74 mmol) e duas gotas de DMF anidro são adicionados em argônio a 80 mg de tolueno - ácido seco 26 (278 μmol) dissolvido em 17 mL de DCM anidro. O meio é agitado à temperatura ambiente por duas horas, e então concentrado para fornecer 85 mg de um óleo amarelo, isto é, um rendimento de 99%.

2-(undec-4Z-eniloxi)benzoato metila (29)



10 88 mg de 28 (578 μmol) e 77 mg de K_2CO_3 (557 μmol) são adicionados a 140 mg de 13 (500 μmol) em DMF anidro (2 mL). Após a reação por 8 horas a 90° C, o meio de reação é concentrado, obtido em DCM e então lavado com água. 137 mg de um óleo amarelo são obtidos, e são cromatografados em sílica gel em pentano/ acetato de etila (40/ 1). 100 mg de
15 um óleo amarelo são isolados, isto é, um rendimento de 66%.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7,79 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 8,1 Hz e $J_{6,4}$ 1,9 Hz), 7,43 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,3}$ 8,5 Hz, $J_{4,5}$ 7,3 Hz), 6,94 (m, 2 H, ArH-5 e ArH-3), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 4,02 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, J 6,3 Hz), 3,89 (s, 3 H, OCH_3), 2,28 - 2,01 (2
20 m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$, J 6,6 Hz), 1,89 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, J 6,6 Hz), 1,50 - 1,16 (m, 8 H, 4 CH_2), 0,86 (t, 3 H, CH_3 , J 6,6 Hz).

^{13}C NMR (62,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

167 (C=O), 158 (C-2), 133 (C-4), 131 (CH=CH), 128 (C-6), 120 (C-1), 119 (C-5), 113 (C-3), 68 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

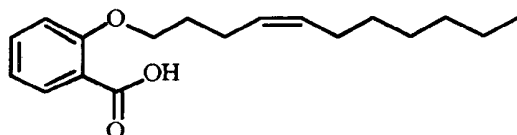
Espectro de massa:

Positivo ESI m/z = 327,2 [M + Na]⁺

5 Alta res. Calculado para C₁₉H₂₈O₃Na: 327,193914, Encontrado: 327,192560

Infravermelho (cm⁻¹): 3000 – 2962 – 2925 – 2855 – 1734 – 1601 – 1491 – 1456 – 1305 – 1250 – 754

Ácido 2-(undec-4Z-eniloxi)benzoico (30)



10 500 µL de solução de hidróxido de sódio a 1 N (500 µmol) são adicionados em porção a 80 mg de 29 (263 µmol) em metanol (3 mL). A solução é refluxada por 24 horas. Após a evaporação do solvente, o meio de reação é acidificado com 0,5 N HCl e extraído com DCM. 76 mg de um óleo amarelo claro são obtidos, isto é, um rendimento de 99%.

15 ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

12,00 - 10,00 (bd, 1 H, CO₂H), 8,16 (dd, 1 H, ArH-6, J_{6,5} 7,8 Hz e J_{6,4} 1,9 Hz), 7,54 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,3} 8,4 Hz e J_{4,5} 7,6 Hz), 7,10 (ddd, 1H, ArH-5, J_{5,3} 0,8 Hz), 7,03 (dd, 1 H, ArH-3), 5,40 (m, 2 H, CH=CH), 4,24 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,4 Hz), 2,25 (m, 2 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,97 (m, 4 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH-CH₂), 1,35 - 1,10 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,84 (t, 3 H, CH₃, J 6,6 Hz)

20 ¹³C NMR (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

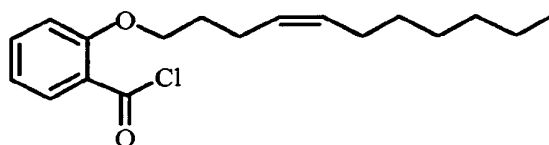
165 (CO₂H), 157 (C-2), 135 (C-4), 134 - 132 (CH=CH), 127 (C-6), 122 (C-5), 117 (C-1), 112 (C-3), 69 (CH₂-OAr), 32 - 22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Espectro de massa:

25 Negativo ESI m/z = 289,2 [M-H]⁻

Alta res. Calculado para $C_{18}H_{25}O_3$: 289,180370, Encontrado: 289,179060

Cloreto 2-(undec-4Z-eniloxi)benzoíla (31)

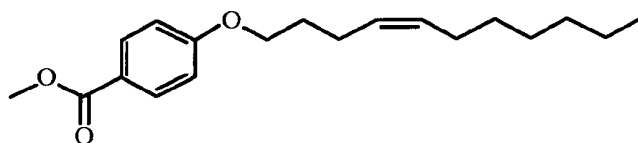


800 μ L de cloreto de oxalila (9,17 mmol) e duas gotas de DMF anidro são adicionados em argônio a 76 mg de tolueno - ácido seco 30 (262 μ mol) dissolvido em 15 mL de DCM anidro. O meio é agitado à temperatura ambiente por duas horas, e então concentrado para fornecer 80 mg de um óleo amarelo, isto é, um rendimento de 99%.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7,97 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7,9 Hz e $J_{6,4}$ 1,7 Hz), 7,46 (m, 1 H, ArH-4), 6,90 (m, 2H, ArH-5 e ArH-3), 5,30 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 3,95 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, J 6,3 Hz), 2,20 - 1,90 (2 m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$), 1,79 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$, J 6,6 Hz), 1,20-1,09 (m, 8 H, 4 CH_2), 0,76 (t, 3 H, CH_3 , J 6,7 Hz)

4-(undec-4Z-eniloxi)benzoato de metila (33)



90 mg de 32 (590 μ mol) e 81 mg de K_2CO_3 (590 μ mol) são adicionados a 150 mg de 13 (535 μ mol) em DMF anidro (2 mL). Após a reação por 7 horas a 90° C, o meio de reação é concentrado, obtido em DCM e então lavado com água. 163 mg de um óleo amarelo são obtidos, e são cromatografados em sílica gel em pentano/ acetato de etila (80/ 1). 129 mg do produto de união esperado são isolados na forma de um óleo amarelo, isto é, um rendimento de 79%.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7,97 (d, 2 H, ArH-2 e ArH-6, $J_{6,5} \sim J_{2,3}$ 8,8 Hz), 6,89 (d, 2 H, ArH-3 e ArH-5), 5,39 (m, 2 H, CH=CH), 3,99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 3,88 (s, 3 H, OCH₃), 2,22 - 2,00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,84 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6,8 Hz), 1,40 - 1,12 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,85 (t, 3 H, CH₃, J 6,6 Hz).

¹³C NMR (62,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 167 (C=O), 163 (C-4), 131 (C-2 e C-6), 130 - 128 (CH=CH), 122 (C-1), 114 (C-5 e C-3), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32 - 23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

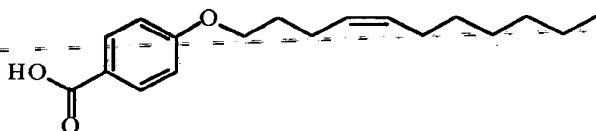
Espectro de massa:

Positivo ESI m/z = 327,2 [M + Na]⁺

Alta res. Calculado para C₁₉H₂₈O₃Na: 327,193914, Encontrado: 327,192630

Infravermelho (cm⁻¹): 3000 - 2962 - 2925 - 2855 - 1720 - 1607 - 1511 - 1435 - 1279 - 1254 - 846

Ácido 4-(undec-4Z-eniloxi)benzoico (34)



550 μ L de solução de hidróxido de sódio a 1N (550 μ mol) são adicionados em porções a 109 mg de 33 (358 μ mol) em metanol (4 mL). A solução é refluxada por 20 horas. Após a evaporação do solvente, o meio de reação é acidificado com 0,5 N de HCl e extraído com DCM. 102 mg do ácido esperado são obtidos na forma de um sólido branco, isto é, um rendimento de 98%.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

12,00 - 11,00 (bd, 1 H, CO₂H), 8,07 (d, 2 H, ArH-2 e ArH-6, $J_{2,3} \sim J_{6,5}$ 8,5 Hz), 6,94 (d, 2 H, ArH-3 e ArH-5), 5,42 (m, 2 H, CH=CH), 4,03 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6,3 Hz), 2,26 - 2,03 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1,88 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6,8 Hz), 1,40 - 1,10 (m, 8 H, 4 CH₂), 0,89 (t, 3 H, CH₃, J 6,6 Hz)

^{13}C NMR (62,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

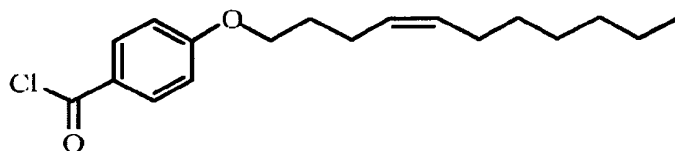
172 (CO_2H), 164 (C-4), 132 (C-2 e C-6), 131 - 128 ($\text{CH}=\text{CH}$), 121 (C-1), 114 (C-3 e C-5), 67 ($\text{CH}_2\text{-OAr}$), 32 - 22 (7 CH_2), 14 (CH_3)

Espectro de massa:

5 Negativo ESI $m/z = 289,2$ $[\text{M-H}]^-$

Alta res. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_3$: 289,180370, Encontrado: 289,178710

Cloreto de 4-(undec-4Z-eniloxi)benzoil (35)



1 mL de cloreto de oxalila (11,5 mmol) e duas gotas de DMF anidro são adicionadas em argônio a 101 mg de tolueno – ácido seco 34 (348 μmol) dissolvido em 18 mL de DCM anidro. O meio é agitado à temperatura ambiente por duas horas e então concentrado para fornecer 107 mg de um óleo amarelo, isto é, um rendimento de 99%.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

15 7,96 (d, 2 H, ArH-2 e ArH-6, $J_{2,3} \sim J_{6,5}$ 8,7 Hz), 6,99 (d, 2 H, ArH-3 e ArH-5), 5,43 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,10 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, J 6,3 Hz), 2,27 - 2,03 (2 m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$), 1,91 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, J 6,7 Hz), 1,35 - 1,12 (m, 8 H, 4 CH_2), 0,89 (t, 3 H, CH_3 , J 6,6 Hz).

V. TESTES DE ATIVIDADE

20 V.1 TESTES DE ATIVIDADE NOS LEGUMES TEMPERADOS NO GRUPO GALEGOID

Os legumes temperados do grupo Galegoid são nodulados pela rizóbia que produz os fatores Nod com a cadeia hidrofóbica possuindo uma ligação dupla conjugada no grupo carbonila. Este grupo inclui os cultivos de legumes importantes, tais como de alfafa, ervilha, fava, grão de bico e trevo.

As composições são testadas na alfafa para a introdução da formação de nódulos de raiz, e no legume modelo *Medicago truncatula* para a introdução da expressão de um gene simbiótico que codifica uma nodulina precoce.

V.1.1 TESTES DE NODULAÇÃO EM ALFAFA

As plântulas (*plantlets*) são cultivadas sob condições axênicas nos tubos teste em um meio agar pobre em nitrogênio (Demont-Caulet *et al.*, *Plant Physiol.*, 120, 83 – 92, 1999). As plântulas não tratadas ou as plântulas tratadas com os fatores nod naturais ou sintéticos LCOs servem como controle.

V.1.2 TESTES PARA A INTRODUÇÃO DE NODULINA PRECOCE EM MEDICAGO

TRUNCATULA

Estes testes são realizados para determinar se as composições induzem as respostas simbióticas pela ativação da mesma via de transdução de sinal que os fatores Nod naturais. Os testes são realizados no legume modelo *Medicago truncatula*. A atividade das composições é estudada nas plantas do “tipo selvagem” e em um mutante no gene DMI1 que é alterado na transdução do sinal do fator Nod (Catoira *et al.*, *Plant Cell*, 12, 1647 – 1665, 2000). O composto que serve como referência é o tetrâmero sulfatado 12 acilado com a cadeia C16:2 Δ 2E,9Z, que é um análogo do fator Nod natural. As plântulas não tratadas ou as plântulas tratadas apenas com os fatores nod natural ou LCOs sintéticos servem como controle.

V.1.2.1 GENE REPÓRTER

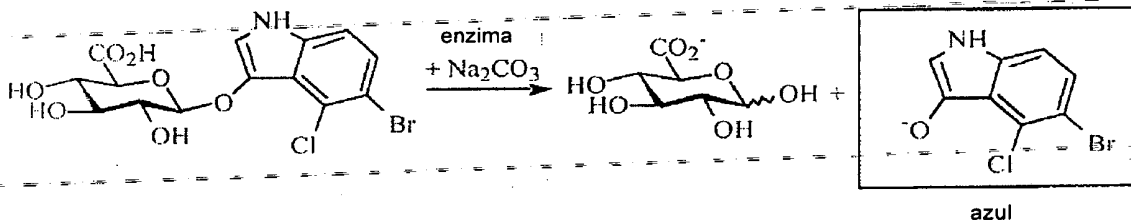
É geralmente difícil determinar a regulação da expressão de um gene particular, durante o processo biológico, uma vez que a maioria dos produtos específicos destes genes não é prontamente detectável ou mensurável. Para superar este problema, uma técnica de fusão com os “genes repórter” é utilizada, isto é, genes que codificam uma proteína capaz de ser prontamente testada. A fusão consiste na combinação da sequência de DNA

contendo as regiões do gene regulador, que são desejadas para o estudo, com a sequência de DNA do gene repórter. O conjunto é então reintroduzido na planta por transformação. Portanto, se o gene alvo for expresso, o gene repórter é automaticamente expresso. Esta é, então, uma maneira de avaliar a

5 proteína do gene repórter.

De modo a evitar uma interação negativa com a atividade da planta, os genes repórter que não codificam nenhuma enzima normalmente formada pelas plantas são utilizadas. Uma das enzimas, mais comumente utilizadas é a β -glucuronidase (GUS) da *Escherichia coli*, uma hidrolase que

10 catalisa a quebra de uma grande variedade de β -glucuronídeos. Como substrato comercial desta enzima, é possível utilizar: X-Gluc (Sigma B-4782): 5-bromo-4-cloro-3-indolil glucuronídeo; o ânion formado possui uma cor azul.



V.1.2.2 ENOD11::GUSA

Os genes para os legumes envolvidos na modulação podem ser

15 classificados em dois tipos maiores:

- genes de nodulina precoces (ENOD), que são ativados nos primeiros dias da infecção e ativação do processo de nodulação;
 - genes de nodulina tardios, que não são ativados até diversos dias após a aplicação da bactéria, e não intervêm até o período de maturação
- 20 dos nódulos.

Um novo gene de *Medicago truncatula*, MtENODII, que codifica um RPRP (proteína rica em prolina repetitiva) e transcrito durante as primeiras etapas de infecção de nodulação nas raízes e tecidos com nódulo foi identificada (Journet *et al.*, *Mol. Plant-Microbe Interact.*, 14, 737 – 748, 2001).

Utilizando a planta transgênica *Medicago truncatula* que expressa a fusão MtENODI 1 :: GUSA, é possível determinar se uma composição adicionada no meio de cultura da planta possui transcrição introduzida do gene ENOD11.

Para os testes de transcrição ENODII, um meio Fahraeus é utilizado para os testes de modulação, mas sem agar. As mudas são colocadas no papel em bolsas contendo o meio de cultura. As respostas dos dois tipos de plantas transgênicas que carregam a fusão MtENODI 1::GUS: são comparadas: uma planta Jemalong "tipo selvagem" (WT) e uma planta que carrega uma mutação no gene DMI1, que é incapaz de transduzir o sinal do fator Nod. As plantas são deixadas crescer por 5 dias e as plântulas são então tratadas com diversas concentrações de LCO. Após 6 horas, as plântulas são removidas e colocadas em meio aquoso contendo X-Glu por 1 a 2 horas. O número de raízes que fornecem uma resposta azul característica é então contado.

Este teste é relativamente sensível, na medida em que é possível trabalhar nas concentrações de LCO que são menores do que aquelas para os testes de nodulação.

V.2 TESTES DE ATIVIDADE EM OUTROS LEGUMES

Lotus corniculatus é uma cultura forrageira que é nodulada pela rizobia que produz os fatores Nod bastantes similares àqueles produzidos pela rizobia que nodula a soja: a cadeia principal do oligômero de quitina possui cinco resíduos de glicosamina, a cadeia de N-acila é essencialmente o ácido vacênico (C18:1) e o resíduo de glicosamina redutor não é sulfatado e é O-substituído por um resíduo fucosila. O *Lotus corniculatus* foi selecionado como um sistema modelo porque as sementes e mudas são pequenas e convenientes para manusear.

V.2.1 TESTE DE DEFORMAÇÃO DO CABELO DA RAIZ NO *LOTUS CORNICULATUS*

As sementes de *Lotus corniculatus* (cv Rodeo) foram esterilizadas. As sementes germinadas com radículas de cerca de 1 cm de

comprimento foram assepticamente transferidas sobre os pratos de agar suaves Farhaeus. Os pratos foram selados com Parafilme e colocados verticalmente por dois dias em uma câmara de crescimento da planta (a 25° C, com um período de luz de 16 horas, uma umidade relativa de 75%, OsramVFluora L 77 como o tipo de luz, e a intensidade da luz no nível do topo dos pratos de 30 $\mu\text{E.m} - 2.s - 1$) para permitir o crescimento da planta e o desenvolvimento do cabelo da raiz. Então, 2 mL de uma solução estéril derivada do fator Nod foi despejado para cobrir o sistema de raiz Lotus, e após 30 mm, o líquido em excesso foi removido. Uma incubação adicional foi realizada por 16 horas na câmara de crescimento da planta. As raízes das cinco plantas foram transferidas entre lâmina e a lamínula e observadas por microscopia de campo claro (*bright field microscopy*) após corar com azul de metileno.

Para estimar a resposta da planta, um critério de ramificação do cabelo de corte bem definido foi selecionado (ramificação numerosa em mais de um lugar no sistema da raiz) e as plantas que exibiram estas reações pronunciadas foram classificadas como <+>. A significância estatística (em $P = 0,05$) da proporção das respostas <+> foi calculada utilizando as comparações das proporções com base no teste de Fisher <Exato> (software SAS).

20 V.3 CÁLCULO DO EFEITO SINÉRGICO

Um efeito sinérgico dos fungicidas está sempre presente quando a atividade fungicida das combinações do composto ativo excede o total das atividades dos compostos ativos quando aplicado individualmente.

A atividade esperada para uma dada combinação de dois compostos ativos pode ser calculada conforme segue (cf. Colby, S. R., *Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations*, Weeds 1 a 5, págs 20 – 22, 1967):

Se:

- X for a eficácia, quando se aplica o composto ativo A em uma proporção de aplicação do composto ativo de $\underline{m}$ g/ha,

- Y for a eficácia, quando se aplica o composto ativo B em uma proporção de aplicação do composto ativo de $\underline{n}$ g/ha,

5 - E for a eficácia esperada, quando se aplica os compostos ativos A e B em proporções de aplicação do composto ativo de $\underline{m}$ e $\underline{n}$ g/ha,

$$\text{Então, } E = X + Y - \frac{X.Y}{100}$$

O grau de eficácia, expressa em % é denotada. 0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observada nenhuma doença.

10 A atividade fungicida atual excede o valor calculado, então a atividade da combinação é superaditiva, isto é, existe um efeito sinérgico. Neste caso, a eficácia que foi realmente observada deve ser superior ao valor para a eficácia esperada (E) calculada a partir da fórmula mencionada acima.

15 V.4. MICROTESTE IN VITRO DE *PENICILLIUM BREVICAULE*

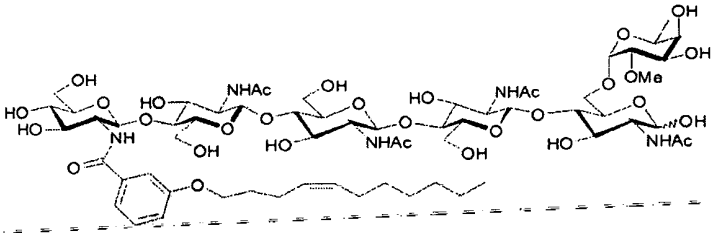
O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol. Uma suspensão de esporo de *Penicillium*
20 *brevicaule* foi utilizada para a inoculação. Após 7 dias de incubação no escuro sob agitação (10 Hz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum
25 crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 1

Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
N-[2-(1,3,dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazole-4-carboxamida	A1	0,3	37
	B1	0,00003	0

5

TABELA 2

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A1 + B1	10.000:1	0,3 + 0,00003	40	37

V.5 MICROTESTE IN VITRO DE *CORIOLUS VERSICOLOR*

O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol.

Uma suspensão de micélio de *Coriolus versicolor* foi utilizada para a inoculação. Após 3 dias de incubação no escuro sob agitação (10 Hz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

10

0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 3

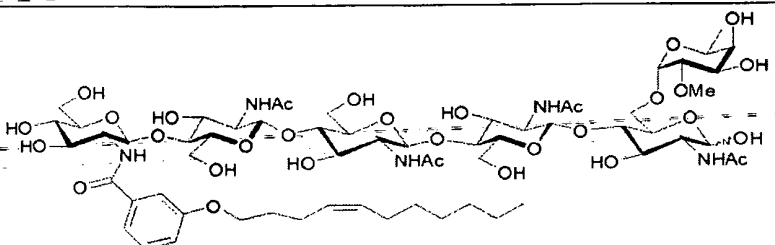
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
N-[2-(1,3,dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazole-4-carboxamida	A1	0,01	97
	B1	0,000001	22

TABELA 4

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A1 + B1	10.000:1	0,01 + 0,000001	100	98

10

TABELA 5

Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Protioconazol	A2	0,003	48

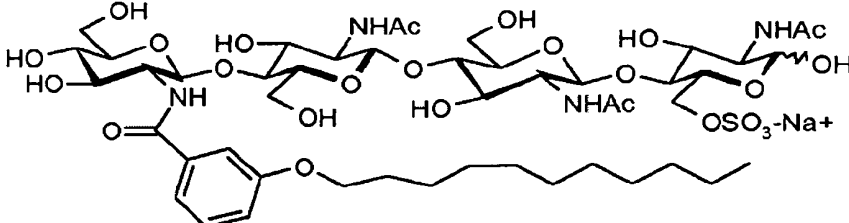
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
	B2	0,0000003	4

TABELA 6

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A2 + B2	10.000:1	0,003 + 0,0000003	79	50

V.6 MICROTESTE IN VITRO DE *ALTERNARIA MALI*

O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata-dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

5 O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol. Uma suspensão de esporo de *Alternaria mali* foi utilizada para a inoculação. Após 4 dias de incubação no escuro sob agitação (10 Hrz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

10 0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 7

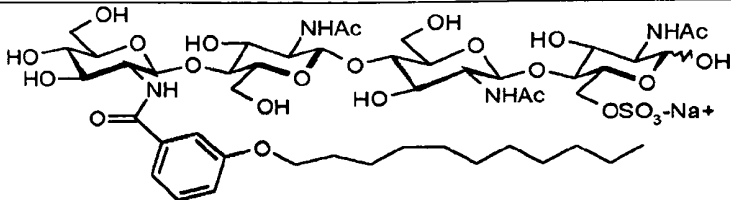
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Tebuconazol	A3	3	97
	B2	0,0003	19

TABELA 8

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A3 + B2	10.000:1	3 + 0,0003	100	98

V.7 MICROTESTE IN VITRO DE *PYRICULARIA ORYZAE*

O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol. Uma suspensão de esporo de *Pyricularia oryzae* foi utilizada para a inoculação. Após 5 dias de incubação (combinação de A3 + B1) ou 3 dias (combinação de A4 + B1) no escuro sob agitação (10 Hz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente

invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 9

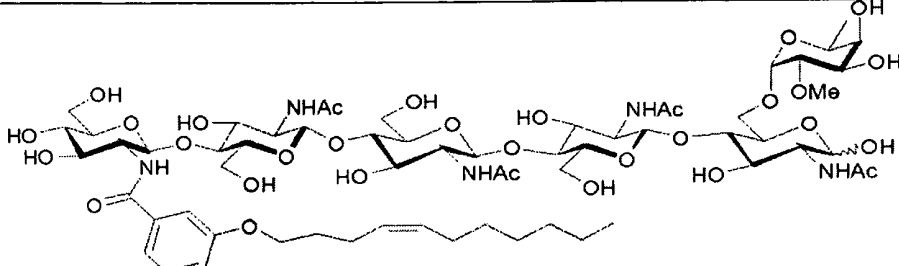
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Tebuconazol	A3	0,3	96
	B1	0,00003	5

TABELA 10

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A3 + B1	10.000:1	0,3 + 0,00003	99	96

5

TABELA 11

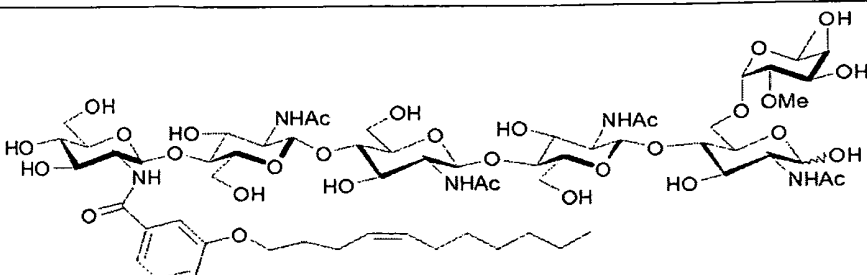
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Trifloxistrobin	A4	0,1	63
	B1	0,00001	2

TABELA 12

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A4 + B1	10.000:1	0,1 + 0,00001	97	64

V.8 MICROTESTE IN VITRO DE *SEPTORIA TRITICI*

O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

5 O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol. Uma suspensão de esporo de *Septoria tritici* foi utilizada para a inoculação. Após 3 dias de incubação no escuro sob agitação (10 Hrz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

10 0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 13

Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
N-[2-(1,3,dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazole-4-carboxamida	A1	0,01	4

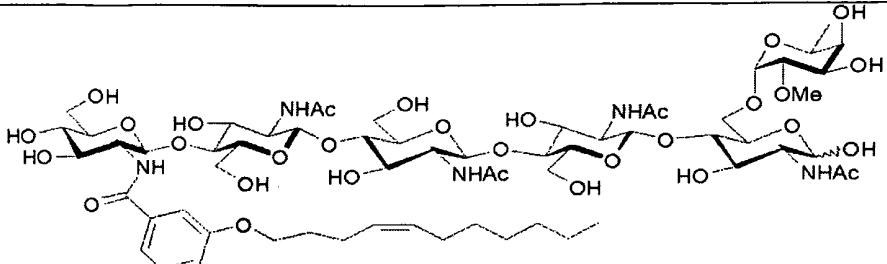
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
	B1	0,000001	1

TABELA 14

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A1 + B1	10.000:1	0,01 + 0,000001	24	5

V.9 MICROTESTE IN VITRO DE *BOTRYTIS CINEREA*

O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol. Uma suspensão de esporo de *Botrytis cinerea* foi utilizada para a inoculação. Após 5 dias de incubação (combinação de A2 + B1) ou 4 dias (combinação de A3 + B3) ou 7 dias (combinação A5 + B1) no escuro sob agitação (10 Hrz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 15

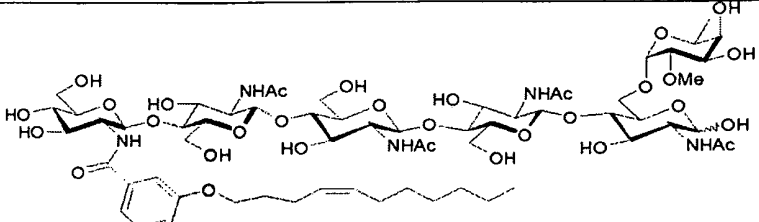
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Protioconazol	A2	0,3	40
	B1	0,00003	18

TABELA 16

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A2 + B1	10.000:1	0,3 + 0,00003	70	51

TABELA 17

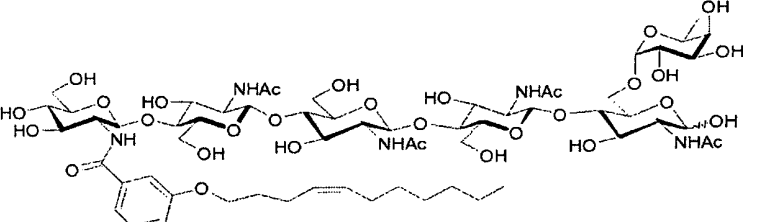
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Tebuconazole	A3	0,1	33
	B3	0,00001	6

TABELA 18

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A3 + B3	10.000:1	0,1 + 0,00001	43	37

TABELA 19

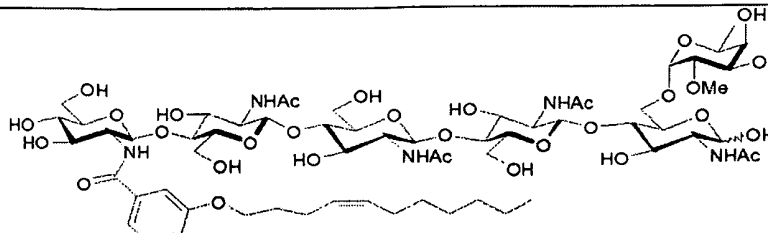
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Metalaxil	A5	0,0003	4
	B1	0,00000003	10

TABELA 20

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A5 + B1	10.000:1	0,0003 + 0,00000003	30	14

V.10 MICROTESTE IN VITRO DE *RHIZOCTANIA SOLANI*

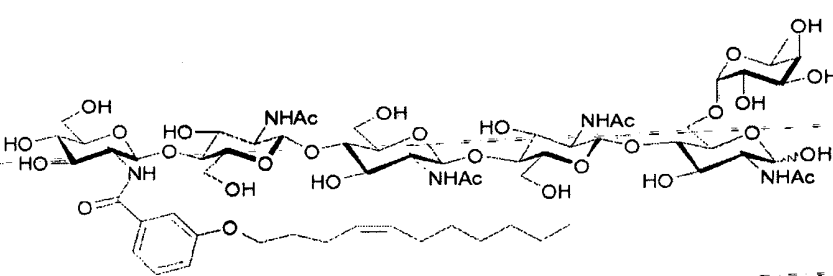
O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol. Uma suspensão de micélio de *Rhizoctania solani* foi utilizada para a inoculação. Após 3 dias de incubação (combinação de A1 + B3, A3 + B2), 7 dias (combinação de A2 + B1), 4 dias (combinação A4 + B2) ou 5 dias (combinação A5 + B1) no escuro sob agitação (10 Hrz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 21

Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
N-[2-(1,3,dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida	A1	0,003	79
	B3	0,0000003	32

5

TABELA 22

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A1 + B3	10.000:1	0,003 + 0,0000003	93	86

TABELA 23

Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Protioconazol	A2	0,1	50

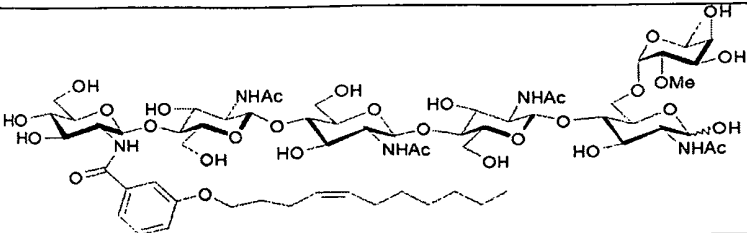
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
	B1	0,00001	9

TABELA 24

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A2 + B1	10.000:1	0,1 + 0,00001	72	55

TABELA 25

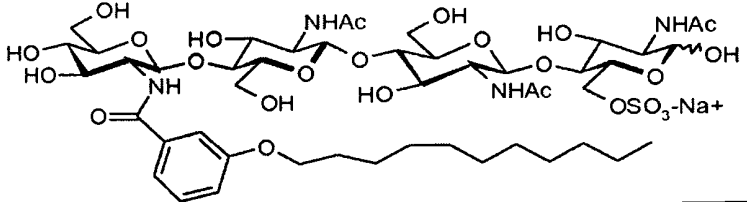
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Tebuconazole	A3	3	47
	B2	0,0003	15

TABELA 26

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A3 + B2	10.000:1	3 + 0,0003	67	55

TABELA 27

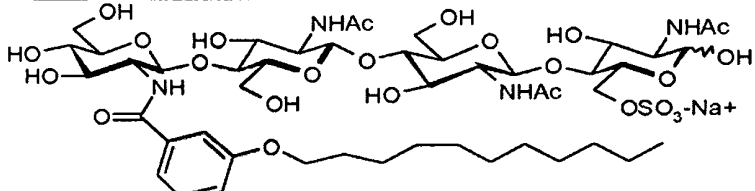
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Trifloxistrobin	A4	1	43
	B2	0,0001	39

TABELA 28

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A4 + B2	10.000:1	1 + 0,0001	80	65

TABELA 29

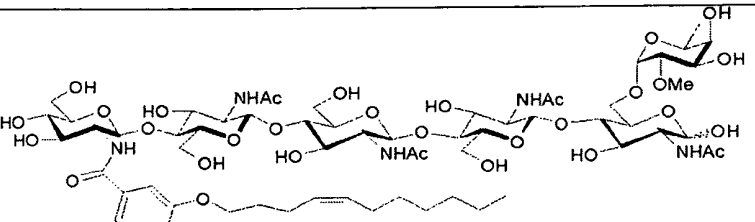
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Metalaxil	A5	0,0003	80
	B1	0,00000003	41

TABELA 30

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A5 + B1	10.000:1	0,0003 + 0,00000003	93	88

V.11 MICROTESTE IN VITRO DE *PHYTOPHTHORA CRYPTOGEA*

O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol. Uma suspensão de micélio de *Phytophthora cryptogea* foi utilizada para a inoculação. Após 4 dias de incubação no escuro sob agitação (10 Hz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

15

TABELA 31

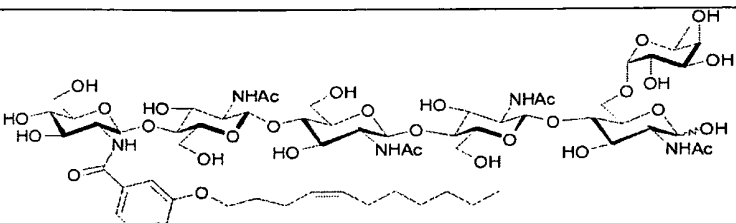
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Protioconazol	A2	3	19
	B3	0,0003	16

TABELA 32

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
Protioconazol +	10.000:1	3 + 0,0003	61	32

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
LCO – CC150				

V.12 MICROTESTE IN VITRO DE *USTILAGO AVENAE*

O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol.

Uma suspensão de esporo de *Ustilago avenae* foi utilizada para a inoculação. Após 5 dias de incubação no escuro sob agitação (10 Hrz), a densidade óptica em cada cavidade foi avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 33

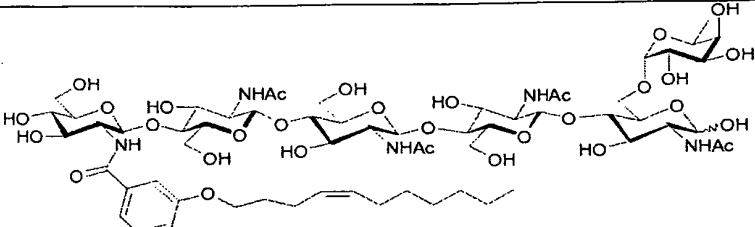
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Trifloxistrobil	A4	1	92
	B3	0,0001	15

TABELA 34

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A4 + B3	10.000:1	1 + 0,0001	98	93

V.13 MICROTESTE IN VITRO DE *GIBBERELLA ZEAE*

O microteste foi realizado em meio líquido com caldo de batata – dextrose (PDB) utilizando placas de microtitulação.

- 5 O composto ativo é aplicado conforme a substância técnica se dissolve em metanol. Uma suspensão de esporo de *Gibberella zeae* foi utilizada para a inoculação. Após 4 dias de incubação (combinação de A1 + B3) 3 dias (combinação de A3 + B1, A4 + B1) ou 5 dias (combinação A4 + B2) no escuro sob agitação (10 Hz), a densidade óptica em cada cavidade foi
- 10 avaliada com o auxílio de um leitor de placa de microtitulação.

0% significa uma eficácia que corresponde aquela do controle enquanto uma eficácia de 100% significa que não é observado nenhum crescimento fúngico.

- As tabelas abaixo mostram claramente que a atividade
- 15 observada da combinação do composto ativo de acordo com a presente invenção é superior à atividade calculada, isto é, um efeito sinérgico está presente.

TABELA 35

Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
N-[2-(1,3,dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazole-4-carboxamida	A1	1	39

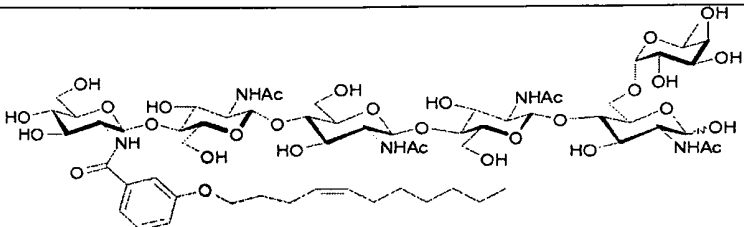
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
	B3	0,0001	17

TABELA 36

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A1 + B3	10.000:1	1 + 0,0001	58	49

TABELA 37

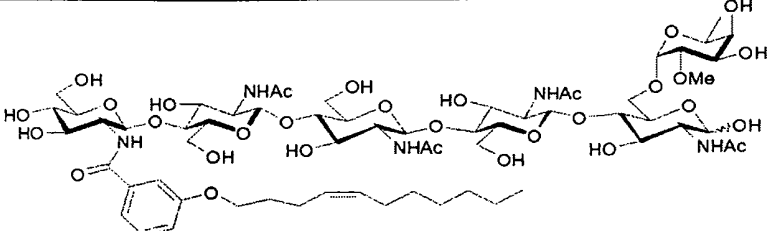
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Tebuconazol	A3	0,01	9
	B1	0,000001	4

TABELA 38

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A3 + B1	10.000:1	0,01 + 0,000001	40	13

TABELA 39

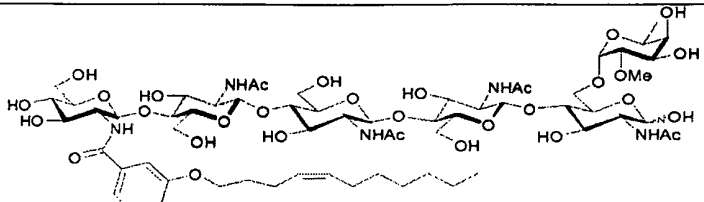
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Trifloxistrobil	A4	0,1	88
	B1	0,00001	12

TABELA 40

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A4 + B1	10.000:1	0,1 + 0,00001	98	89

TABELA 41

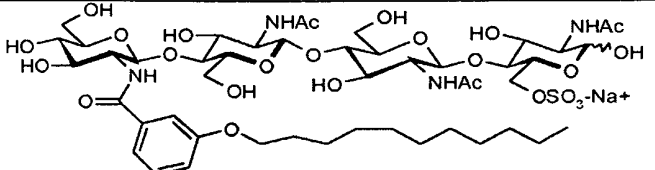
Composto	Código	Taxa de Aplicação (em ppm)	Eficácia em %
Trifloxistrobil	A4	1	75
	B2	0,0001	16

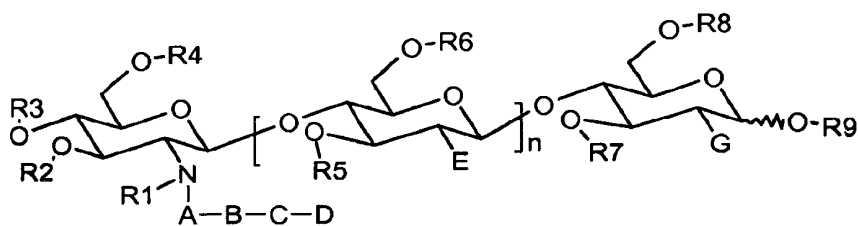
TABELA 42

Combinante	Taxa da mistura	Taxa da Aplicação do composto ativo (em ppm)	Eficácia Real (%)	Valor esperado, calculado utilizando a fórmula de Colby
A4 + B2	10.000:1	1 + 0,0001	84	79

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) um composto de fórmula geral (I):



(I)

5 em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- A representa um substituinte selecionado a partir de -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- e -C(S)NH-;

10 - B representa:

- um arileno;

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir de nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

15 - um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir de nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada;

20 - um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir de nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno; ou

- um heterobifenileno que compreende 1 ou 2

heteroátomos selecionados a partir de nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2 substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, de halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

- C representa um substituinte selecionado a partir de $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}$, $-NH-$ e $-NR^{19}$;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;

- E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 e NHR^{20} ;

- R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$;

- R^2 , R^3 , R^6 , R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^{19} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)C_1-C_6$ alquila, $C(S)C_1-C_6$ alquila, $-C(O)OC_1-C_6$ alquila, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_1-C_6$ alquila, $-C(S)NHC_1-C_6$ alquila e $C(NH)NHC_1-C_6$ alquila;

- R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 e R^{21} ;

- R^5 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila e R^{22} ;

- R^7 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , arabinosila e R^{23} ;

- R^8 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(\text{alquila } C_1-C_8)_4$ e R^{24} ;

- R^9 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila

C₁-C₆, manose, glicerol e R²⁵;

- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷, R¹⁸ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C₁-C₆ e F;

- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ e R²⁵ representam, independentemente
5 um do outro, um substituinte selecionado a partir de C(O)C₁-C₆ alquila, C(S)C₁-C₆ alquila, -C(O)OC₁-C₆ alquila, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁-C₆ alquila, -C(S)NHC₁-C₆ alquila e C(NH)NHC₁-C₆ alquila;

- e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos,
10 sulfonas, seus complexos metálicos ou metalóides, que são agricolamente aceitáveis, tais como os sais de lítio, sódio, potássio e tetra-alquilamônio; e

(b) um composto fungicida,

em uma proporção em peso (a)/(b) de 1/1 a 1/10¹⁴.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com reivindicação 1,
15 caracterizada pelo fato de que possui uma ou outra das seguintes características para o composto de fórmula (I), tomadas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;

- A representa -C(O)- ou -CH₂-;

20 - B representa um fenileno;

- C representa -O-;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear, contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH₃;

25 - R¹ representa H, CH₃ ou C(O)CH₃;

- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁹ representam H;

- R⁴ representa H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;

- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁-C₈

alquila)₄, fucosila ou metilfucosila.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (I):

- 5 - n representa 2 ou 3;
- A representa -C(O)- ou -CH₂-;
- E e G representam NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁹ representam H;
- 10 - R⁴ representa H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁-C₈ alquila)₄, fucosila ou metilfucosila.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (I):

- n representa 2 ou 3;
- A representa -C(O)- ou -CH₂-;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear, contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- 20 - E e G representam NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁹ representam H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁-C₈ alquila)₄, fucosila ou metilfucosila.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (I):

- n representa 2 ou 3;
- A representa -C(O)- ou -CH₂-;
- C representa -O-;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto

5 saturada ou insaturada, linear, contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁹ representam H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;

10 - R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁-C₈ alquila)₄, fucosila ou metilfucosila.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (I):

- 15
- n representa 2 ou 3;
 - A representa -C(O)- ou -CH₂-;
 - B representa um fenileno;
 - C representa -O-;
 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear

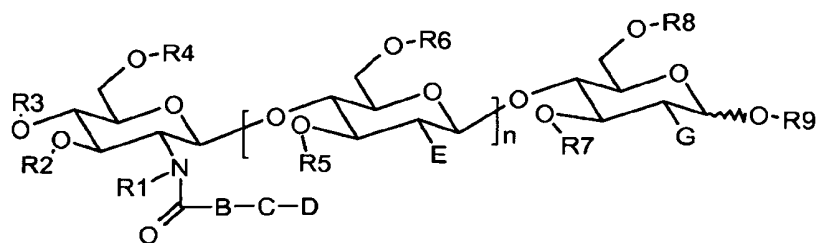
20 que contém 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁹ representam H;
- R⁴ representa H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;
- R⁸ representa H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-

25 C₈)₄, fucosila ou metilfucosila.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de que possui a fórmula (Ia) para o composto (I):



(Ia)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- B representa:

- um arileno;

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos

fundidos de 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou

heteroaromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada e compreendendo 1

ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno; ou

- um heterobifenileno que compreende 1 ou 2

heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2

substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do

halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} ,

$NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

- C representa um substituinte selecionado a partir de -O-, -S-, -CH₂-, -CHR¹⁷-, -CR¹⁷R¹⁸-, -NH- e -NR¹⁹;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;

5 - E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR²⁰, NH₂ e NHR²⁰;

- R¹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, C(O)H e C(O)CH₃;

10 - R², R³, R⁶ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ ou alquila C(NH)NHC₁-C₆;

- R⁴ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆ e R²¹;

15 - R⁵ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila e R²²;

- R⁷ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, arabinosila e R²³;

20 - R⁸ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄ e R²⁴;

- R⁹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, manose, glicerol e R²⁵;

25 - R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ e R¹⁸ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C₁-C₆ ou F;

- R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ e R¹⁹ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila -C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂,

alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila $C(NH)NHC_1-C_6$;

- R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} e R^{25} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila $-C(NH)NHC_1-C_6$;

- e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas, seus complexos metálicos ou metalóides, que são agricolamente aceitáveis, em que os compostos mais importantes são os sais, particularmente, os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alquilamônio.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que possui uma ou outra das seguintes características para o composto da fórmula (Ia), tomadas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- C representa $-O-$;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 7 ou 8, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ia):

- n representa 2 ou 3;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- 5 - R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 7 a 9, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes

10 características para o composto (Ia):

- n representa 2 ou 3;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- 15 - R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

20 11. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 7 a 10, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes

características para o composto (Ia):

- n representa 2 ou 3;
- C representa -O-;
- 25 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;

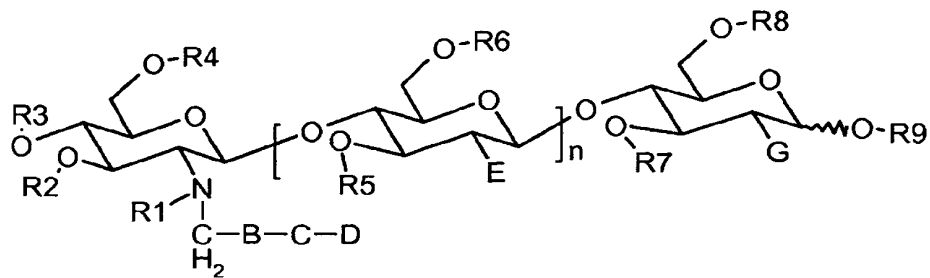
- R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila.

5 12. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 7 a 11, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ia):

- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- C representa -O-;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam $NHC(O)CH_3$;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $C(O)CH_3$ ou $C(O)NH_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , SO_3N (alquila C_1-C_8)₄, fucosila ou metilfucosila.

20 13. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que possui a fórmula (Ib) para o composto (I):



(Ib)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- B representa:

- um arileno;

- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

5 selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos

selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos

10 fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou

heteroaromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1

ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um bifenileno; ou

15 - um heterobifenileno que compreende 1 ou 2

heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2 substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} ,
20 $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

- C representa um substituinte selecionado a partir de -O-, -S-, -
 CH_2 -, $-CHR^{17}$ -, $-CR^{17}R^{18}$ -, -NH- ou $-NR^{19}$;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;

25 - E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;

- R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$;

- R^2 , R^3 e R^6 representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $-C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila $-C(NH)NHC_1-C_6$;

5 - R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 ou R^{21} ;

- R^5 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila ou R^{22} ;

10 - R^7 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , arabinosila ou R^{23} ;

- R^8 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(alquila\ C_1-C_8)_4$ ou R^{24} ;

15 - R^9 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , manose, glicerol ou R^{25} ;

- R^{10} , R^{11} , R^{17} e R^{18} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C_1-C_6 ou F;

20 - R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^{19} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H ou alquila C_1-C_6 , alquila $-C(O)C_1-C_6$, alquila $-C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila $-C(NH)NHC_1-C_6$;

25 - R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} e R^{25} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $-C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila $-C(NH)NHC_1-C_6$;

- e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos,

sulfonas e seus complexos metálicos ou metalóides, que são agricolamente aceitáveis, em que os compostos mais importantes são os sais, mais particularmente, os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alquilamônio.

14. COMPOSIÇÃO, de acordo a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que possui uma ou outra das seguintes características para o composto (Ib), tomadas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- C representa -O-;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;

- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;

- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;

- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

15. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 13 ou 14, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ib):

- n representa 2 ou 3;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

16. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 13 a 15, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ib):

- n representa 2 ou 3;
- 5 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- 10 - R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

17. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 13 a 16, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ib):

- n representa 2 ou 3;
- C representa -O-;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- 20 - E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.
- 25

18. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 13 a 17, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ib):

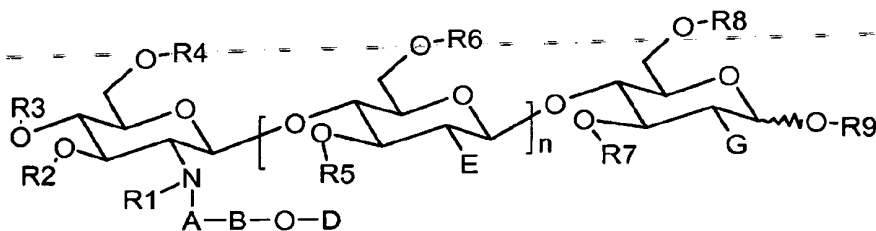
- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- C representa -O-;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear

5 contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_{1-}$

$\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

19. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que possui a fórmula (Ic) para o composto (I):



(Ic)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3;
- A representa um substituinte selecionado a partir de -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- ou -C(S)NH-;

- B representa:

- um arileno;
- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;
- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;
- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada;
- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;
- um bifenileno; ou
- um heterobifenileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;
- estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2 substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;
- E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 e NHR^{20} ;
- R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 e R^6 representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila $C(S)C_1-C_6$, alquila $-C(O)OC_1-C_6$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, alquila $-C(O)NHC_1-C_6$, alquila $-C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila $C(NH)NHC_1-C_6$;
- R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 ou R^{21} ;
- R^5 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila

C₁-C₆, fucosila ou R²²;

- R⁷ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila

C₁-C₆, arabinosila ou R²³;

- R⁸ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila

5 C₁-C₆, fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄ ou R²⁴;

- R⁹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila

C₁-C₆, manose, glicerol e R²⁵;

- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ e R¹⁸ representam, independentemente um do

10 outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C₁-C₆ ou F;

- R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ e R¹⁹ representam, independentemente um do

outro, um substituinte selecionado a partir de H ou alquila C₁-C₆, alquila -

C(O)C₁-C₆, alquila -C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -

C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ ou alquila -

15 C(NH)NHC₁-C₆;

- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ e R²⁵ representam, independentemente

um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C(O)C₁-C₆, alquila -

C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -

C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ ou alquila -C(NH)NHC₁-C₆;

20 - e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos,

enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos,

sulfonas e seus complexos metálicos ou metalóides, que são agricolamente

aceitáveis, em que os compostos mais importantes são os sais, particularmente

os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alquilamônio.

25 20. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 19,

caracterizada pelo fato de que possui uma ou outra das seguintes

características para o composto de fórmula (Ic), tomadas separadamente ou

em combinação:

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-\text{C}(\text{O})-$ ou $-\text{CH}_2-$;
- B representa um fenileno;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou

5 insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$;
- R^1 representa H, CH_3 ou $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ou $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$,

10

fucosila ou metilfucosila.

21. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 19 ou

20, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ic):

15

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-\text{C}(\text{O})-$ ou $-\text{CH}_2-$;
- E e G representam $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$;
- R^1 representa H, CH_3 ou $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;
- R^4 representa H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ou $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$,

20

fucosila ou metilfucosila;

22. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 19 a

21, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes

25 características para o composto (Ic):

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-\text{C}(\text{O})-$ ou $-\text{CH}_2-$;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou

insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 ou C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

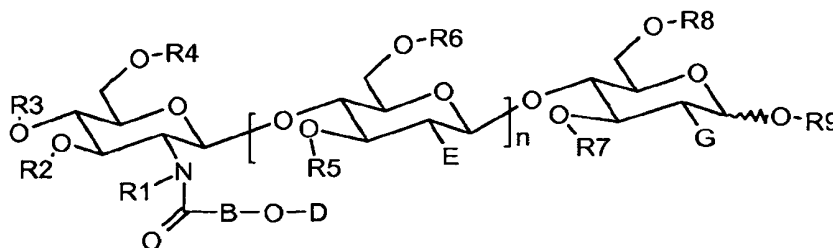
23. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 19 a 22, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ic):

- n representa 2 ou 3;
- A representa $-\text{C(O)}-$ ou $-\text{CH}_2-$;
- B representa um fenileno;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear

contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H, CH_3 ou C(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

24. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que possui a fórmula (Id) para o composto (I):



(Id)

em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- B representa:

- um arileno;

5 - um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

10 - um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos contendo cada um 5 ou 6 átomos e que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio

15 e enxofre;

- um bifenileno; ou

- um heterobifenileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

20 - estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2 substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;

25 - E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 e NHR^{20} ;

- R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$;

- R^2 , R^3 , R^6 representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila - $C(S)C_1-C_6$, alquila - $C(O)OC_1-C_6$, - $C(O)NH_2$, - $C(S)NH_2$, - $C(NH)NH_2$, alquila - $C(O)NHC_1-C_6$, alquila - $C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila - $C(NH)NHC_1-C_6$;

5 - R^4 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 ou R^{21} ;

- R^5 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila ou R^{22} ;

10 - R^7 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , arabinosila ou R^{23} ;

- R^8 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(\text{alquila } C_1-C_8)_4$ ou R^{24} ;

15 - R^9 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , manose, glicerol ou R^{25} ;

- R^{10} , R^{11} , R^{17} e R^{18} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C_1-C_6 ou F;

20 - R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^{19} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H ou alquila C_1-C_6 , alquila - $C(O)C_1-C_6$, alquila - $C(S)C_1-C_6$, alquila - $C(O)OC_1-C_6$, - $C(O)NH_2$, - $C(S)NH_2$, - $C(NH)NH_2$, alquila - $C(O)NHC_1-C_6$, alquila - $C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila - $C(NH)NHC_1-C_6$;

25 - R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} e R^{25} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila $C(O)C_1-C_6$, alquila - $C(S)C_1-C_6$, alquila - $C(O)OC_1-C_6$, - $C(O)NH_2$, - $C(S)NH_2$, - $C(NH)NH_2$, alquila - $C(O)NHC_1-C_6$, alquila - $C(S)NHC_1-C_6$ ou alquila - $C(NH)NHC_1-C_6$;

- e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos,

sulfonas e seus complexos metálicos ou metalóides, que são agricolamente aceitáveis, em que os compostos mais importantes são os sais, particularmente os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alkilamônio.

25. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de que possui uma ou outra das seguintes características para o composto (Id), obtidas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- 10 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- 15 - R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(alkila C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

26. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 24 ou 25, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Id):

- n representa 2 ou 3;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- 25 - R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(alkila C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

27. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 24

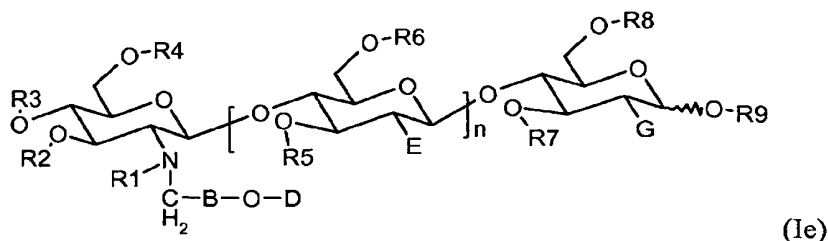
a 26, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Id):

- n representa 2 ou 3;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

28. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 24 a 27, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Id):

- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

29. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que possui a fórmula (Ie) para o composto (I):



em que:

- n representa 1, 2 ou 3;

- B representa:

- um arileno;

5 - um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- um naftileno;

- um heteronaftileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

10 - um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada;

- um radical bivalente derivado de 2 anéis aromáticos ou heteroaromáticos fundidos contendo 5 ou 6 átomos cada, que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

15 - um bifenileno; ou

- um heterobifenileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2 substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 ;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear ou ramificada contendo de 2 a 20 átomos de carbono;

25 - E e G representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;

- R^1 representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C_1-C_6 , $C(O)H$ e $C(O)CH_3$;

- R^2 , R^3 e R^6 representam, independentemente um do outro, um

substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila C(O)C₁-C₆, alquila C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ ou alquila -C(NH)NHC₁-C₆;

5 - R⁴ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆ ou R²¹;

 - R⁵ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila ou R²²;

 - R⁷ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, arabinosila ou R²³;

10 - R⁸ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(alquila C₁-C₈)₄ ou R²⁴;

 - R⁹ representa um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, manose, glicerol ou R²⁵;

15 - R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ e R¹⁸ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C₁-C₆ ou F;

 - R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ e R¹⁹ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H, alquila C₁-C₆, alquila -C(O)C₁-C₆, alquila -C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂,
20 alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ ou alquila -C(NH)NHC₁-C₆;

 - R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ e R²⁵ representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de alquila C(O)C₁-C₆, alquila -C(S)C₁-C₆, alquila -C(O)OC₁-C₆, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, alquila -C(O)NHC₁-C₆, alquila -C(S)NHC₁-C₆ ou alquila -C(NH)NHC₁-C₆;

25 - e também os possíveis isômeros geométricos e/ou ópticos, enantiômeros e/ou diastereoisômeros, tautômeros, sais, N-óxidos, sulfóxidos, sulfonas e seus complexos metálicos ou metalóides, que são agricolamente aceitáveis, em que os compostos mais importantes são os sais, particularmente

os sais de lítio, sódio, potássio ou tetra-alkilamônio.

30. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de que possui uma ou mais das seguintes características para o composto de fórmula (Ie), tomadas separadamente ou em combinação:

- n representa 2 ou 3;
- B representa um fenileno;
- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-}$

$\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

31. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 29 ou 30, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ie):

- n representa 2 ou 3;
- E e G representam NHC(O)CH_3 ;
- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ e R^9 representam H;
- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;
- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-}$

$\text{C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

32. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 29 a 31, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ie):

- n representa 2 ou 3;

- D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada linear contendo de 3 a 17 átomos de carbono;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;

5 - R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;

- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

10 33. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 29 a 32, caracterizada pelo fato de que possui simultaneamente as seguintes características para o composto (Ie):

- n representa 2 ou 3;

- B representa um fenileno;

15 - D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os carbonos 4 e 5;

- E e G representam NHC(O)CH_3 ;

- R^1 representa H ou C(O)CH_3 ;

20 - R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 e R^9 representam H;

- R^4 representa H, C(O)CH_3 ou C(O)NH_2 ;

- R^8 representa H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila C}_1\text{-C}_8)_4$, fucosila ou metilfucosila.

25 34. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 33, caracterizada pelo fato de que possui as seguintes características para o composto (I):

- B representa:

- um naftileno;

- um arileno
- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre; ou

- um heteronatileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2 substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 .

35. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 34, caracterizada pelo fato de que possui as seguintes características para o composto (I):

- B representa:

- um arileno; ou
- um heteroarileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2 substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 .

36. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 35, caracterizada pelo fato de que possui as seguintes características para o composto (I):

- B representa

- um fenileno; ou
- um heterofenileno que compreende 1 ou 2 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre;

- estes grupos sendo possivelmente substituídos por 1 ou 2

substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 .

37. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 33, caracterizada pelo fato de que possui as seguintes características para o composto (I):

B representa um substituinte selecionado a partir de:

B1		B6		B11		B16	
B2		B7		B12		B17	
B3		B8		B13		B18	
B4		B9		B14		B19	
B5		B10		B15		B20	

- em que R^{12} e R^{13} representam dois substituintes selecionados, independentemente um do outro, do halogênio, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ e alquila C_1-C_6 .

38. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de que B representa um fenileno B1 que pode ser substituído por 1 ou 2 substituintes R^{12} e R^{13} selecionados, independentemente um do outro, a partir do halogênio, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} ,

NR¹⁵R¹⁶ e alquila C₁-C₆.

39. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 38, caracterizada pelo fato de que possui uma das seguintes características para o composto (I), tomadas separadamente ou em combinação:

- 5 - n = 2 ou 3;
- A representa -C(O)- ou -CH₂-;
- C representa -O-;
- E e G representam NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H ou C(O)CH₃;
- 10 - R², R³, R⁵, R⁶ e R⁷ representam um átomo de hidrogênio;
- R⁴ representa um substituinte selecionado a partir de H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;
- R⁸ representa um substituinte selecionado a partir de H, fucosila, metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na,
- 15 SO₃K e SO₃N(alquila C₁-C₈)₄;
- R⁹ representa um átomo de hidrogênio.

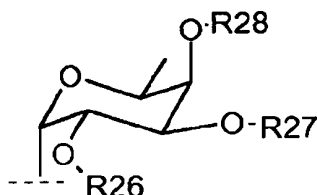
40. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 39, caracterizada pelo fato de que possui todas as características dadas a seguir para o composto (I):

- 20 - n = 2 ou 3;
- A representa -C(O)- ou -CH₂-;
- C representa -O-;
- E e G representam NHC(O)CH₃;
- R¹ representa H ou C(O)CH₃;
- 25 - R², R³, R⁵, R⁶ e R⁷ representam um átomo de hidrogênio;
- R⁴ representa um substituinte selecionado a partir de H, C(O)CH₃ ou C(O)NH₂;
- R⁸ representa um substituinte selecionado a partir de H, fucosila,

metilfucosila, sulfofucosila, acetilfucosila, arabinosila, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K ou $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$; e

- R^9 representa um átomo de hidrogênio.

41. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 40, caracterizada pelo fato de que R^8 representa H , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$ ou um substituinte de fórmula:



em que:

- R^{26} representa um substituinte selecionado a partir de H e CH_3 ;

- R^{27} e R^{28} representam, independentemente um do outro, um substituinte selecionado a partir de H , $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K e $\text{SO}_3\text{N}(\text{alquila } \text{C}_1\text{-C}_8)_4$.

42. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 41, caracterizada pelo fato de que R^{26} , R^{27} e R^{28} representam um átomo de hidrogênio.

43. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 42, caracterizada pelo fato de que D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto saturada ou insaturada, linear contendo de 7 a 15 átomos de carbono.

44. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 43, caracterizada pelo fato de que D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto, de acordo com uma das fórmulas representadas abaixo:

D1		D4	
D2		D5	
D3		D6	

em que:

- $m = 1$ a 12 ;
- $p = 0$ a 11 ;
- $q = 6$ a 14 ;
- $s = 5$ a 13 ,
- com $m + p \leq 12$ e $m + p \geq 4$.

45. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 44, caracterizada pelo fato de que D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto, de acordo com uma das fórmulas representadas abaixo:

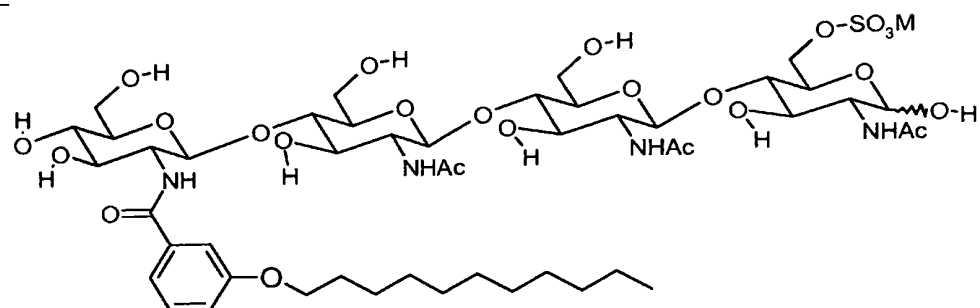
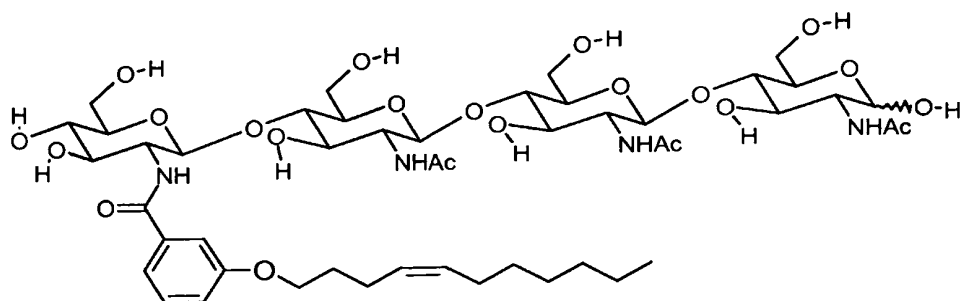
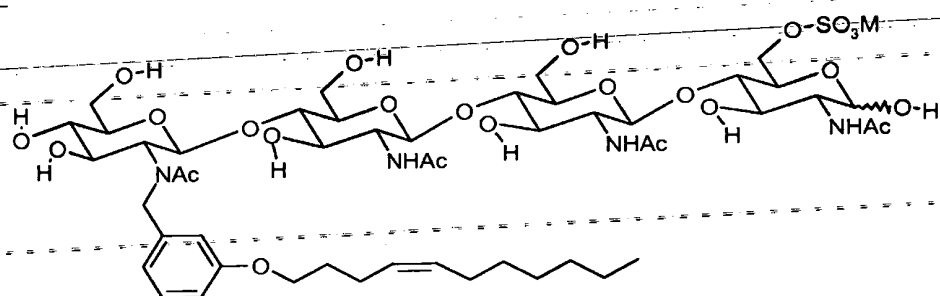
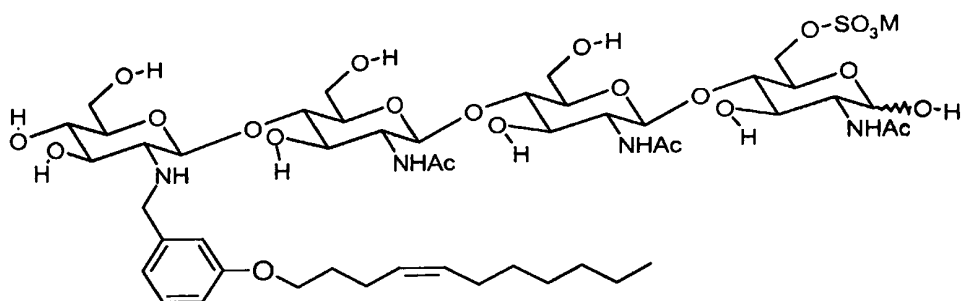
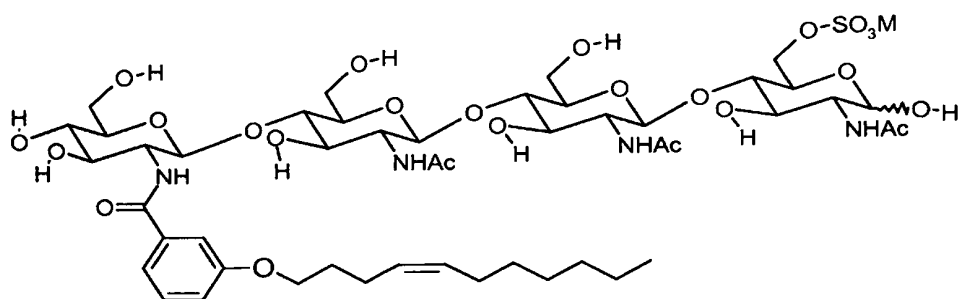
D1	
D2	
D3	

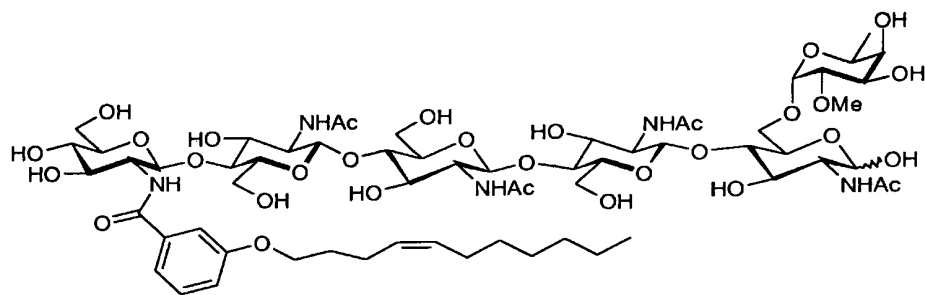
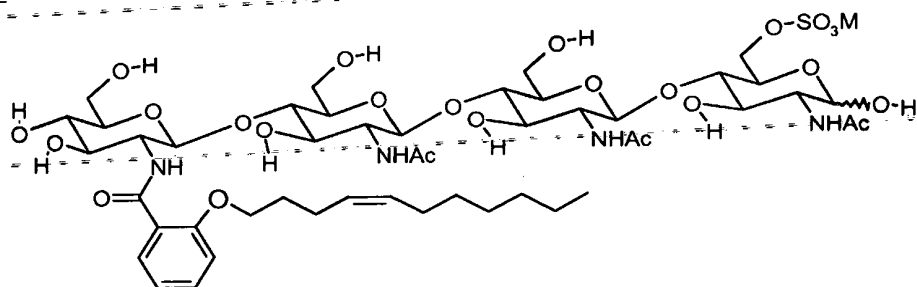
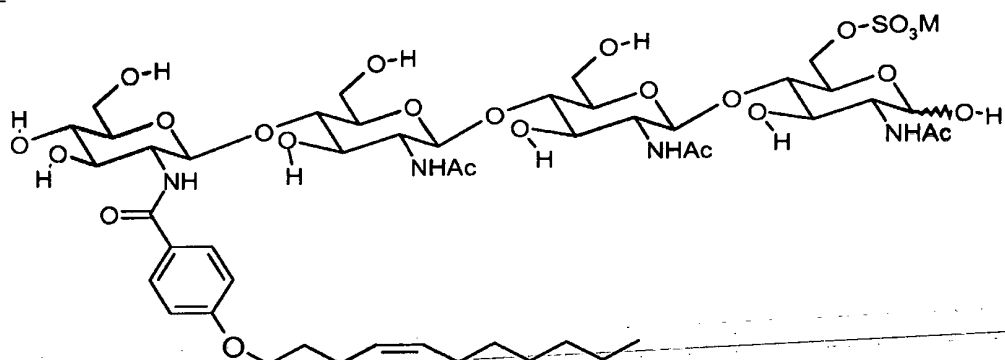
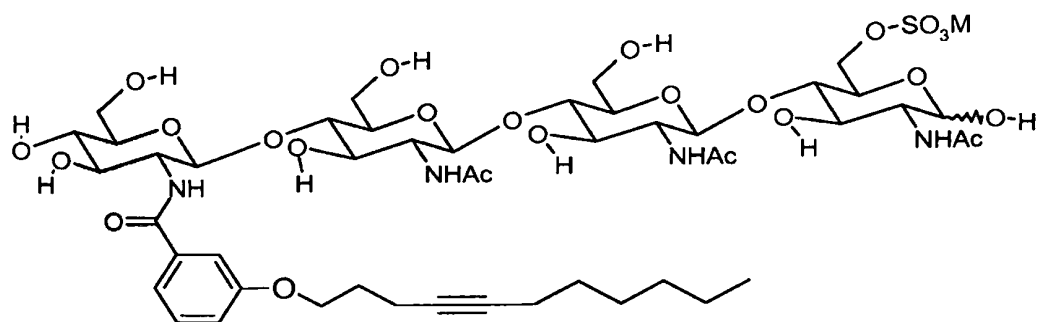
em que:

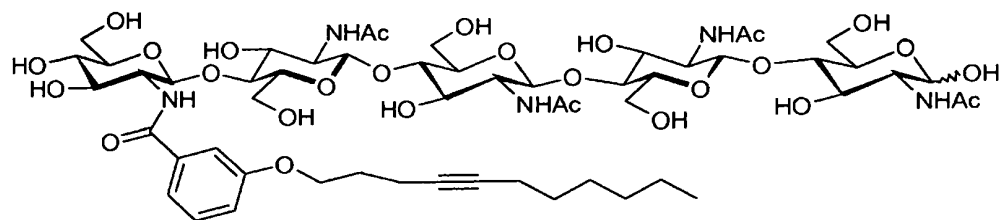
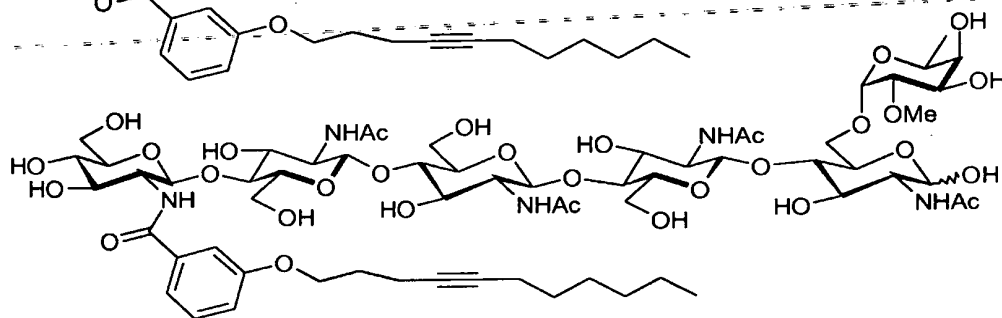
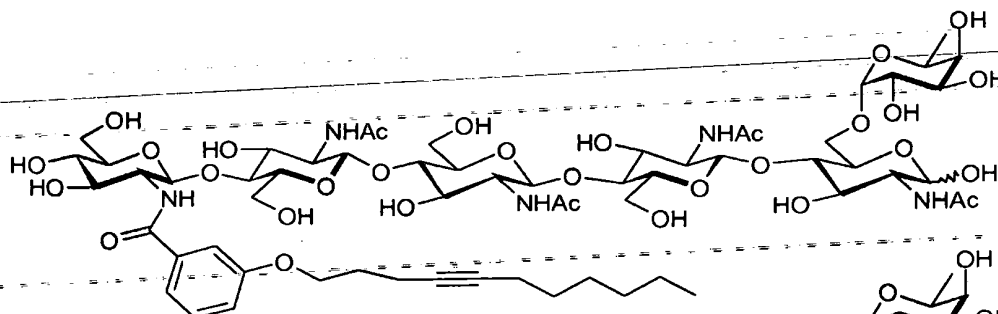
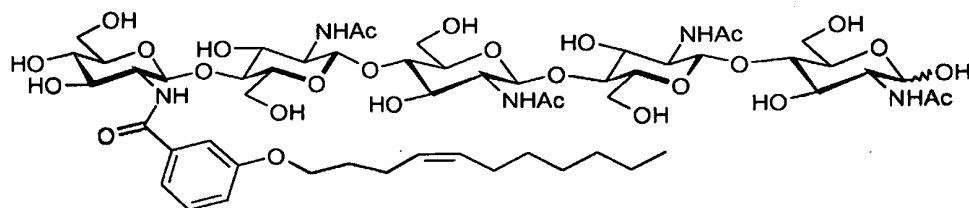
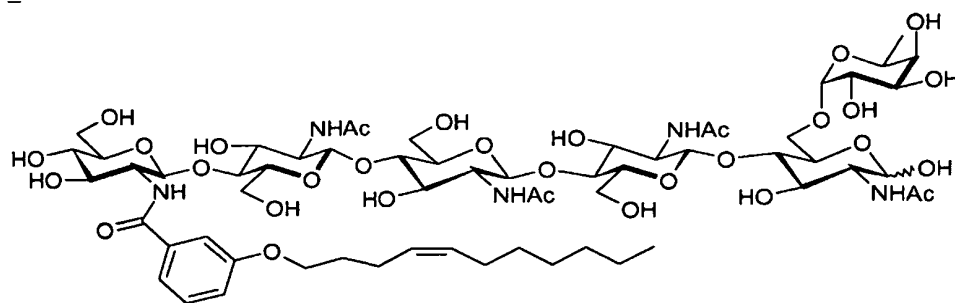
- $m = 1$ a 12 ;
- $p = 0$ a 11 ;
- $q = 6$ a 14 ,
- com $m + p \leq 12$ e $m + p \geq 4$.

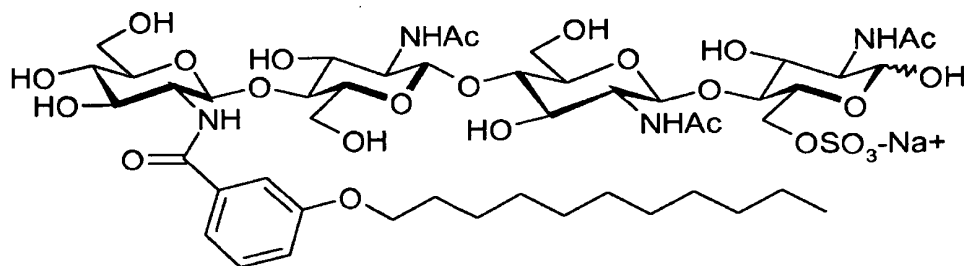
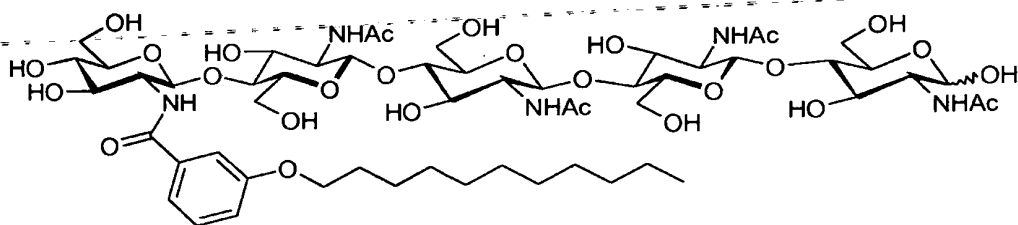
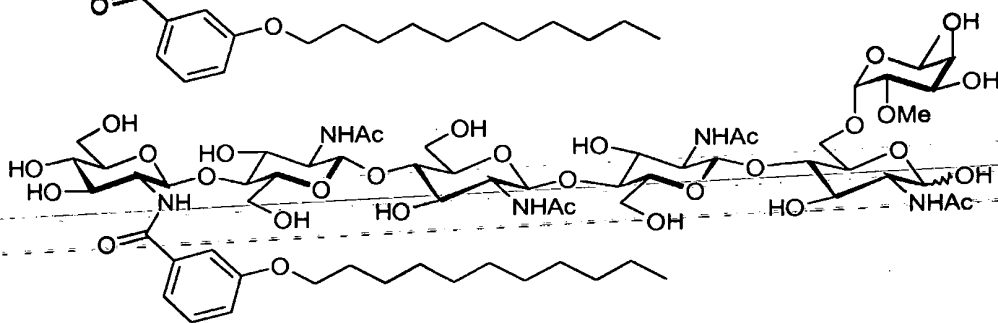
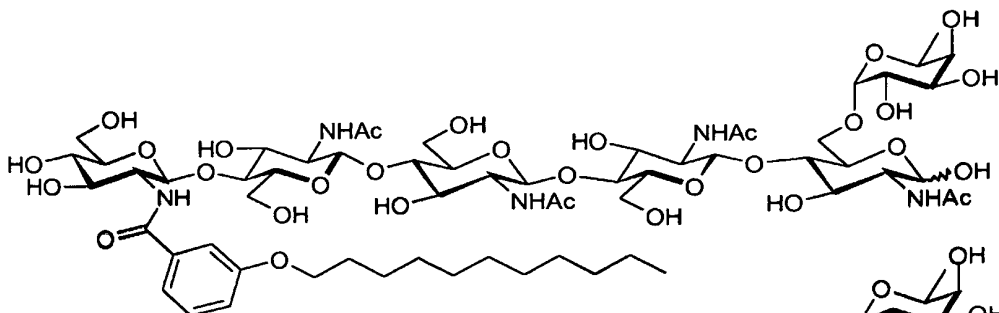
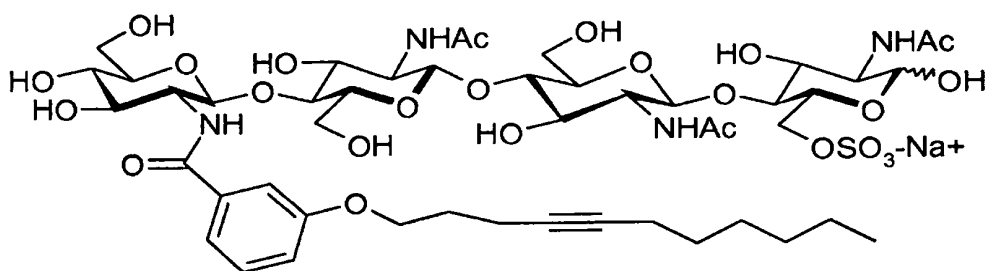
46. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 45, caracterizada pelo fato de que D representa uma cadeia com base em hidrocarboneto linear contendo 11 átomos de carbono, que é saturada ou insaturada entre os átomos de carbono 4 e 5.

47. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 46, caracterizada pelo fato de que o composto (I) corresponde a uma das seguintes fórmulas:









- em que, quando presente, M representa um cátion selecionado a partir de H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ e alquila (C₁-C₈)N⁺.

48. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 47, caracterizada pelo fato de que o composto fungicida (b) é selecionado a

partir do grupo que consiste em benalaxil, benalaxil-M, bupirimato, clozilacon, dimetirimol, etirimol, furalaxil, himexazol, mefenoxam, metalaxil, metalaxil-M, ofurace, oxadixil, ácido oxolínico, benomila, carbendazim, dietofencarb, etaboxam, fuberidazol, pencicurona, tiabendazol, tiofanato-metila, zoxamida, diflumetorim, boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanil, furametpir, furmeciclox, 5 mepronila, oxicarboxina, pentiopirad, tifulzamida, amisulbrom, azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, cresoxim-metila, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, dinocap, fluazinam, 10 meptildinocap, acetato de fentina, cloreto de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam, andoprim, blasticidina-S, ciprodinil, kasugamicina, hidrato de cloridrato de kasugamicina, mepanipirim, pirimetanil, fenpiclonil, fludioxonil, quinoxifen, bifenila, clozolinato, edifenfós, etridiazol, iodocarb, iprobenfós, iprodiona, isoprotilano, procimidona, propamocarb, cloridrato de propamocarb, 15 pirazofós, tolclófós-metila, vinclozolina, aldimorf, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, dodemorf, acetato de dodemorf, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fenehexamida, fenpropidin, fenpropimorf, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, *cis*-furconazol, 20 hexaconazol, imazalil, sulfato de imazalil, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, naftifine, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, procloraz, propiconazol, protioconazol, piributicarb, pirifenox, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, terbinafina, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, tridemorfe, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, 25 viniconazol, voriconazol, bentiavalicarb, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, mandipropamida, polioxinas, polioxorim, validamicina A, carpropamida, diclocimet, fenoxanil, ftalida, piroquilon, triciclazol, acibenzolar-S-metila, probenazol, tiadinila, mistura Bordeaux, captafol, captan, clorotalonil,

naftalenato de cobre, óxido de cobre, oxicloreto de cobre, preparações de
 cobre, tais como o hidróxido de cobre, sulfato de cobre, diclofluanid, ditianon,
 dodina, base livre de dodina, ferbam, flurofolpet, folpet, guazatina, acetato de
 guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina,
 5 mancobre, mancozeb, maneb, metiram, metiram de zinco, oxine-cobre,
 propineb, enxofre e preparações de enxofre incluindo o polissulfeto de cálcio,
 tiram, tolilfluanid, zineb, ziram, (2E)-2-(2-([6-(3-cloro-2-metilfenóxi)-5-
 fluoropirimidin-4-il]óxi)fenil)-2-(metoxi-imino)-N-metilacetamida, (2E)-2-{2-
 [(((1E)-1-(3-([(E)-1-fluoro-2-fenilvinil]óxi)fenil) etilideno]amino)óxi)metil]fenil}-2-
 10 (metoxi-imino)-N-metilacetamida, 1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)ciclo-
 heptanol, 1-[(4-metóxfenóxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxilato,
 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetóxi) fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-
 carboxamida, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2-butóxi-6-iodo-3-
 propil-4H-cromen-4-ona, 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-
 15 il)nicotinamida, 2-fenilfenol e sais, 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-
 tetrafluoroetóxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[(9R)-9-
 isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-
 carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[(9S)-9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-
 metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4'-
 20 (3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3,4,5-
 tricloropiridina-2,6-dicarbonitrila, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-
 il]piridina, 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilpiridazina, 4-(4-
 clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-
 1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazol[1,5-a]pirimidina, sulfato de 8-
 25 hidroxiquinolina, bentiazol, betoxazin, capsimicina, carvona, quinometionat,
 cufraneb, ciflufenamida, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclorofen, diclomezina,
 dicloran, difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, difenilamina, ecomato,
 ferimzona, flumetover, fluopicolida, fluoroimida, flusulfamida, fosetil-alumínio,

fosetil-cálcio, fosetil-sódio, hexaclorobenzeno, irumamicina, isotianil, metasulfocarb, metil(2E)-2-{2-[(ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil}tio)metil}fenil}-3-metoxiacrilato, metil 1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato, metil isotiocianato, metrafenona, mildiomicina N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-(formilamino)-2-hidroxibenzamida, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbenzenossulfonamida, N-(4-clorobenzil)-3-[3-metóxi-4-(prop-2-in-1-ilóxi)fenil]propanamida, N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metóxi-4-(prop-2-in-1-ilóxi)fenil]propanamida, N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-dicloronicotinamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-iodonicotinamida, N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[(Z)-[(ciclopropilmetóxi)imino]-[6-(difluorometóxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida, N-[2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil]-2-(trifluorometil)benzamida, natamicina, N-etil-N-metil-N'-[2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propóxi]fenil]imidoformamida, N-etil-N-metil-N'-[2-metil-5-(difluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propóxi]fenil]imidoformamida, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropil, O-{1-[(4-metoxifenóxi)metil]-2,2-dimetilpropil}1H-imidazol-1-carbotioato, octilinona, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol e sais, ácido fosforoso e seus sais, piperalina, propamocarb fosetilato, propanosina-sódio, proquinazid, piribencarb, pirrolnitrina, quintozeno, S-alil-5-amino-2-isopropil-4-(2-metilfenil)-3-oxo-2,3-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioato, tecloftalam, tecnazeno, triazóxido, triclâmica, valifenal, zarilamida.

49. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 18, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um composto fungicida (c).

50. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 49, caracterizada em que o composto fungicida (c) é selecionado a partir do grupo que consiste em N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, benalaxil, etirimol, himexazol, mefenoxam, metalaxil, metalaxil-M, benomil, carbendazim, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, zoxamida, boscalid, carboxina, flutolanil, furametpir, pentiopirad, tfluzamida, azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, fluazinam, siltiofam, ciprodinil, kasugamicin, mepanipirim, pirimetanila, fenpiclonila, fludioxonila, iprodiona, procimidona, propamocarb, tolclofós-metil, bitertanol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenhexamida, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imazalil, imibenconazol, ipconazol, metconazol, procloraz, protioconazol, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, trflumizol, triticonazol, carpropamida, tolilfluanida, fluopicolida, isotianila, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]-fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, propamocarb fosetilato, triazóxido, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida.

51. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 50, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um suporte, veículo, carga e/ou tensoativo agricolamente aceitáveis.

52. MÉTODO PARA O CONTROLE CURATIVO OU PREVENTIVO DE FUNGOS FITOPATOGÊNICOS, de culturas, caracterizado pelo fato de que uma quantidade eficaz e não fitotóxica de uma composição conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 51 é aplicada por meio do tratamento da semente, aplicação foliar, aplicação caulinar ou aplicação por imersão/ gotejamento (quimigação) à semente, à planta e/ou ao fruto da planta

ou ao solo e/ou ao substrato inerte, pedra-pomes, materiais piroclásticos / tufo, substratos orgânicos sintéticos, substratos orgânicos e/ou substrato líquido, em que a planta está crescendo ou em que se deseja que ela cresça.

53. MÉTODO PARA AUMENTAR O RENDIMENTO DE
5 CULTURAS, caracterizado pelo fato de que uma quantidade eficaz e não fitotóxica de uma composição conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 51 é aplicada por meio do tratamento da semente, aplicação foliar, aplicação caulinar ou aplicação por imersão/ gotejamento (quimigação) à semente, à planta e/ou ao fruto da planta ou ao solo e/ou ao substrato inerte, pedra-pomes,
10 materiais piroclásticos / tufo, substratos orgânicos sintéticos, substratos orgânicos e/ou substrato líquido, em que a planta está crescendo ou em que se deseja que ela cresça.

54. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 52 ou 53, caracterizado pelo fato de que a composição é aplicada ao sulco do solo.

15 55. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 52 a 54, caracterizado pelo fato de que a cultura é uma planta leguminosa ou não leguminosa.

56. USO DA COMPOSIÇÃO, conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 51, caracterizado pelo fato de que é para controlar de modo
20 curativo ou preventivo os fungos fitopatogênicos e aumentar a nodulação para uma planta.

57. USO, de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo fato de que a dita planta é um legume.

58. USO DA COMPOSIÇÃO, conforme descrita em uma das
25 reivindicações 1 a 51, caracterizado pelo fato de que é para controlar, de modo curativo ou preventivo, os fungos fitopatogênicos e aumentar o rendimento de uma cultura.

59. USO DA COMPOSIÇÃO, conforme descrita em uma das

reivindicações 1 a 51, caracterizado pelo fato de que é para controlar, de modo curativo ou preventivo, os fungos fitopatogênicos e atuar como um fator de estimulação de crescimento de uma planta.

60. USO, de acordo com uma das reivindicações 58 ou 59,
5 caracterizado pelo fato de que dita planta é uma planta leguminosa ou uma planta não leguminosa.

RESUMO**“COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA O CONTROLE CURATIVO OU PREVENTIVO DE FUNGOS FITOPATOGÊNICOS, MÉTODO PARA AUMENTAR O RENDIMENTO DE CULTURAS E USOS DA COMPOSIÇÃO”**

5

A presente invenção se refere a uma composição que compreende pelo menos um composto (a) de fórmula geral (I): e um composto fungicida (b) em uma proporção em peso (a)/ (b) de 1/1 para $1/10^{14}$. Um método para combater preventivamente ou de forma curativa as pestes e doenças de culturas e aumentar seu rendimento pelo uso desta composição.