

Wifama

P.I. Nº. 92.547

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

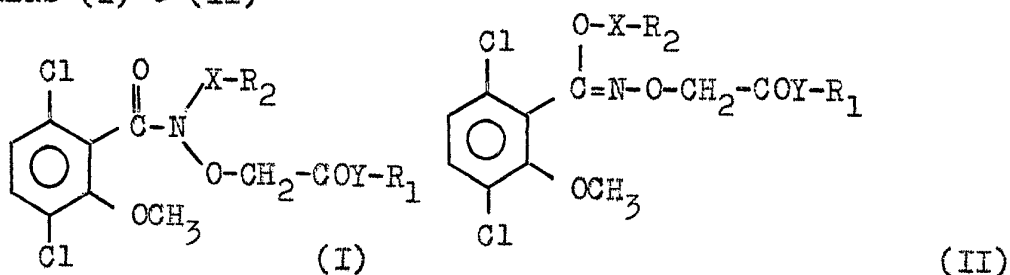
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DO ÁCIDO BENZO-HIDROXÂMICO"

que apresenta

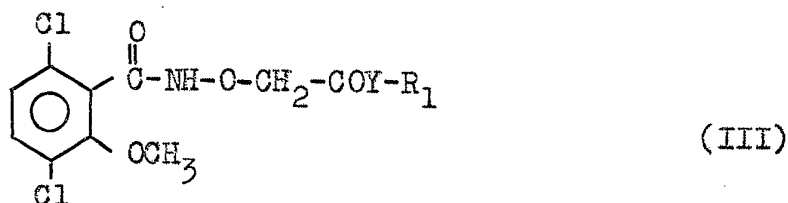
SANDOZ, S. A., suíça, industrial, com sede em Basileia, Suíça

RESUMO:

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de derivados de ácido benzo-hidroxiâmico das fórmulas (I) e (II)



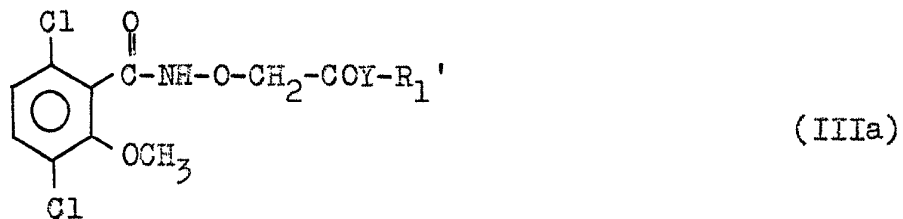
em que X, Y, R₁ e R₂ têm as significações mencionadas nas reivindicações os quais são úteis como herbicidas, que compreende a reacção entre um composto de fórmula (III)



com um halogeneto de acilo ou de sulfonilo de fórmula (IV)



Refere-se ainda ao processo para a preparação de composições herbicidas que contêm como ingrediente activo, pelo menos, um dos compostos de fórmula (I) ou (II) ou um seu sal aceitável do ponto de vista agrícola, assim como de compostos intermediários de fórmula (IIIa)



mediante reacção dum composto de fórmula (V)

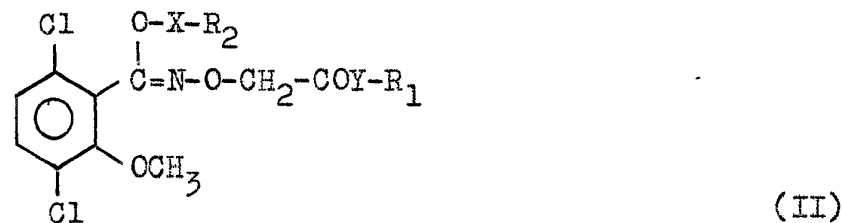
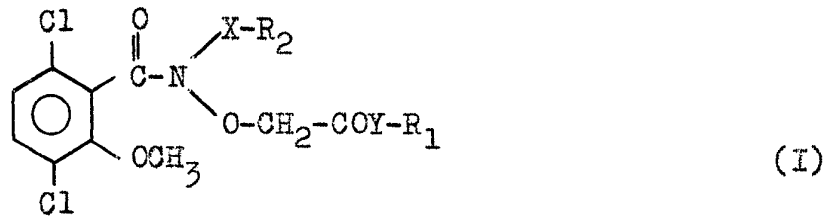


com um composto de fórmula (VI)



A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de derivados do ácido benzo-hidroxâmico, ao seu uso como herbicidas, e a composições agrícolas que os contêm.

A presente invenção refere-se, mais particularmente, a um processo para a preparação de compostos das fórmulas (I) e (II):



em que

X é C(O) ou SO₂;

Y é O ou S;

R₁ é escolhido do grupo que consiste em H; alquilo em C₁-C₁₂ não substituído ou substituído por halogéneo; ciano-alquilo em C₁-C₁₂; alcenilo em C₂-C₁₂; alcinilo em C₂-C₁₂; ciclo-alquilo em C₃-C₈; alcanoil em C₂-C₅; alquilo em C₁-C₅; alcanoiloxi em C₂-C₅; alquilo em C₁-C₅; (dialcoxi em C₁-C₅; carbonil-alquilo em C₁-C₅)-alquilo em C₁-C₅; Ar-(SO₂)_{n1}-(O)_{n2}-alquilo em C₁-C₅, em que o agrupamento alquilo em C₁-C₅ é não substituído ou substituído por CN;

R₂ é escolhido do grupo que consiste em H; alquilo em C₁-C₁₂; alcenilo em C₂-C₁₂; alcoxi em C₁-C₁₂; alcinilo em C₂-C₁₂; cicloalquilo em C₃-C₈, benziloxi; fenoxi; di-(alquilo em C₁-C₅)-amino; ciano; alcoxi em C₁-C₅-carbonil-alquilo em

4 -
Wifama

C_1-C_5 ; e $Ar'-(O)_{n_3}$ -alquilo em C_1-C_5 ;

Ar e Ar', são, independentemente, fenilo ou um anel heteroaromático pentagonal ou hexagonal, contendo um a três heteroátomos seleccionados do grupo que consiste em oxigénio e azoto, em que o fenilo ou o anel heteroaromático pode ser não substituído ou substituído por um ou mais substituintes seleccionados do grupo que consiste em halogéneo, alquilo em C_1-C_5 , NO_2 , alcoxi em C_1-C_5 , CN e alquiltio em C_1-C_5 ;

n_1 , n_2 e n_3 são, independentemente, 0 ou 1;

e suas das formas de sais.

Quando R_1 e/ou R_2 são um grupo alquilo em C_1-C_{12} , ele são, de preferência, um grupo alquilo em C_1-C_8 , mais preferencialmente, um grupo alquilo em C_1-C_4 . Qualquer grupo alquilo que tenha três ou mais átomos de carbono pode ser ou de cadeia linear ou ramificada.

Quando R_1 e/ou R_2 são um grupo alcoxi em C_1-C_{12} são, de preferência, um grupo alcoxi em C_1-C_8 , mais preferencialmente, um grupo alcoxi em C_1-C_4 . Qualquer grupo alcoxi que tenha 3 ou mais átomos de carbono pode ser, ou de cadeia linear ou ramificada.

Quando R_1 e/ou R_2 são um grupo alcenilo em C_2-C_{12} , são, de preferência, um grupo alcenilo em C_2-C_8 , mais preferencialmente, um grupo alcenilo em C_2-C_5 . Qualquer grupo alcenilo que tenha três ou mais átomos de carbono pode ser ou de cadeia linear ou ramificada.

Quando R_1 e/ou R_2 são um grupo alcinilo em C_2-C_{12} são, de preferência, um grupo alcinilo em C_2-C_8 , mais preferencialmente, um grupo alcinilo em C_2-C_5 . Qualquer grupo alcinilo que tenha três ou mais átomos de carbono pode ser, ou de cadeia linear ou ramificada.

*Wifama*⁵⁻

Quando R_1 e/ou R_2 são um grupo cicloalquilo em C_3 - C_8 , são de preferência, um grupo cicloalquilo em C_3 - C_5 , mais preferencialmente, ciclopropilo ou ciclopentilo.

Quando R_1 e/ou R_2 contêm um grupo alcanoilo tendo quatro ou cinco átomos de carbono, o grupo alcanoilo pode ser, ou de cadeia linear ou ramificada.

Quando R_1 e/ou R_2 contêm um halogéneo, é de preferência, cloro, bromo, flúor ou iodo.

Quando R_1 é alquilo em C_1 - C_{12} substituído por halogéneo, compreende, de preferência, de um a quatro átomos de carbono e de um a três átomos de halogéneo.

Quando R_1 é cianoalquilo em C_1 - C_{12} é, de preferência, cianoalquilo em C_1 - C_5 , por exemplo, CH_2CH_2CN .

Quando Ar e/ou Ar' são fenilo substituído são, de preferência, substituídos por um a três substituintes seleccionados do grupo que consiste em halogéneo, alquilo em C_1 - C_4 , alcoxi em C_1 - C_4 , ciano e nitro.

Quando Ar e/ou Ar' são um anel heteroaromático pentagonal ou hexagonal são, de preferência, furilo. Quando Ar e/ou Ar' são um anel heteroaromático pentagonal ou hexagonal substituído são, de preferência, substituídos por um ou dois substituintes seleccionados do grupo que consiste em alquilo em C_1 - C_4 , halogéneo, e alquiltio em C_1 - C_5 .

Um sub-grupo de compostos preferidos da fórmula (I) tem uma ou mais das características seguintes:

R_1 é alquilo em C_1 - C_5 não substituído ou substituído por um a três átomos de halogéneo; cicloalquilo em C_3 - C_6 ; alcoxi em C_1 - C_5 ; carbonil-alquilo em C_1 - C_5 ; Ar_1 -alquilo em C_1 - C_2 , em que Ar_1 é furilo ou fenilo são substituídos ou substituído por um ou dois substituintes seleccionados do grupo que consiste em halogéneo, nitro, e alcoxi em C_1 - C_4 ;

- 6 -
Wifama

ou é Ph-CH(CN), em que Ph é fenilo; e

R₂ é alquilo em C₁-C₁₂; alcoxi em C₁-C₄; cicloalquilo em C₃-C₆; alcenilo em C₂-C₅; benziloxi; ou fenilo monossubstituído por alquilo em C₁-C₄ ou halogéneo.

Um sub-grupo preferido de compostos de fórmula (II) tem uma ou mais das características seguintes:

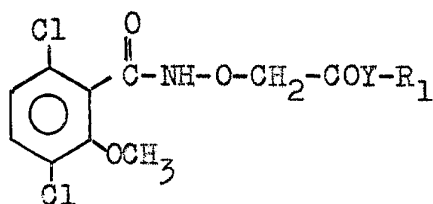
X é C(O);

Y é O;

R₁ é alquilo em C₁-C₄; cicloalquilo em C₃-C₆; e

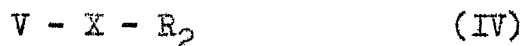
R₂ é alquilo em C₁-C₄; alcenilo em C₂-C₄; cicloalquilo em C₃-C₆; ou fenilo monossubstituído por alquilo em C₁-C₄ ou halogéneo.

Os compostos das fórmulas (I) e (II) podem ser preparados tratando-se um composto da fórmula (III)



(III)

em que Y e R₁ são tal como se definiu anteriormente, com um halogeneto de acilo ou um halogeneto de sulfonilo da fórmula (IV)



em que V é halogéneo e X-R₂ são tal como se definiu acima, na presença de uma base. De preferência, V é cloro.

Este processo pode ser levado a cabo de forma análoga a processos conhecidos para a O-acilação ou N-acilação de amidas. Os solventes apropriados incluem éter dietílico, tetra-hidrofurano, dimetoxietano, tolueno, xileno, piri-

W. F. ...

dina, diclorometano, clorofórmio, dimetilformamida, dimetil-sulfóxido, éter metil-t-butílico e suas misturas.

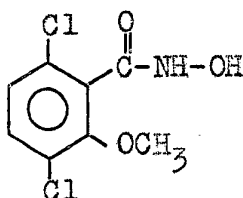
A temperatura a que a reacção é efectuada depende-rá, em larga medida, da escolha do dissolvente, mas situar-se-á, em geral, entre -20°C e 100°C .

Os compostos das fórmulas (III) e (IV), reagirão, na presença de uma base, para originar uma mistura de compos-tos das fórmulas (I) e (II). A proporção do composto de fó-rmula (I) para o composto de fórmula (II) na mistura, depen-derá, em parte, da natureza do halogeneto de acilo e do ha-logeneto de sulfonilo e das condições reaccionais. Em geral, os dissolventes são polares (por exemplo, o xileno e o tolué-no) e os reagentes de halogenetos volumosos (por exemplo, cloreto de benzilo, i.e. reagentes em que R_2 é grande) ten-dem a favorecer a produção de compostos da fórmula (II). In-versamente, dissolventes polares (por exemplo, a piridina e o tetra-hidrofurano) e reagentes de halogenetos em que R_2 é pequeno (por exemplo, cloreto de acetilo) tendem a favorecer a produção de compostos de fórmula (I).

A mistura de compostos de fórmulas (I) e (II) po-de ser separada por meio de técnicas conhecidas, por exemplo, por cromatografia rápida.

Os compostos de fórmulas (I) e (II) podem ser con-vertidos na forma de sais agricolamente aceitáveis, por meio de reacções de adição de ácidos conhecidas, em que R_1 é H.

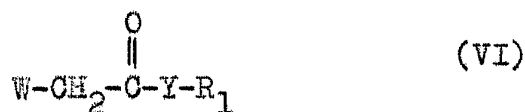
Os compostos de fórmula (III) podem ser preparados fazendo reagir um composto de fórmula (V)



(V)

Wifaria⁸⁻

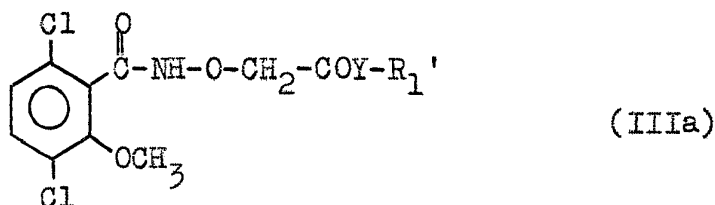
com um composto da fórmula (VI)



em que W é halogéneo, de preferência cloro ou bromo e Y e R₁ são tal como se definiu acima.

Esta reacção pode ser levada a cabo a temperaturas compreendidas entre cerca de 25°C e 150°C, de preferência, entre 60°C e 120°C, na presença de uma base e num meio de dissolvente. As bases preferidas são os hidróxidos de metais alcalinos, tais como o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio. Os dissolventes preferidos são os alcanóis inferiores, tais como o metanol ou o etanol. O produto desejado de fórmula (III) pode ser isolado e recuperado trabalhando-se por meio de processos conhecidos.

Crê-se que alguns dos compostos de fórmula (III) são novos, e formam um outro aspecto da presente invenção. São, de particular interesse, os compostos de fórmula (IIIa)



em que

Y é O ou S; e

R₁' é alquilo em C₁-C₅ substituído por ciano; alcinilo em C₂-C₅; alcancilo em C₂-C₅-alquilo em C₁-C₅; alcanciloxi em C₂-C₅-alquilo em C₁-C₅; Ar₂-alquilo em C₁-C₅ em que o agrupamento alquilo é substituído por CN; ou Ar₂-O-alquilo em C₁-C₅; em que Ar₂ é fenilo, não substituído ou substituído por um ou dois substituintes seleccionados de ha-

Wifaria⁹

logéneo e alcoxi em C_1-C_4 .

Exemplos desses compostos preferidos de fórmula (IIIa) incluem os compostos 4.23, 4.24, 4.27, 4.29, 4.36, 4.38 e 4.39 da Tabela 4, abaixo referida.

Outros compostos preferidos de fórmula III são os compostos 4.15, 4.32, 4.33, 4.37 e 4.40 retirados da Tabela 4, abaixo referida; serão referidos, a partir de agora, por conveniência, compostos IIIb.

Os compostos de fórmula (V) são preparados de acordo com procedimentos conhecidos, por exemplo, adicionando o cloreto de benzilo correspondente, do composto de fórmula (V), gota a gota, a uma solução contendo carbonato de potássio e cloridrato de hidroxilamina, em água e éter dietílico. O produto impuro pode ser, subsequentemente, lavado com água e tratado com HCl, para originar o ácido benzoil-hidroxiâmico.

Quando a produção dos materiais de partida usados na preparação dos compostos descritos na presente invenção não for particularmente descrita, estes compostos, ou são novos, ou podem ser preparados a partir de materiais conhecidos, por meio de métodos convencionais (veja-se, por exemplo, EP A C 255 800).

Os compostos das fórmulas (I), (II) e (IIIa) e os Compostos (IIIb) (incluindo os seus sais agrícolamente aceitáveis) referidos, a partir de agora, como compostos da invenção, são úteis uma vez que controlam o crescimento de plantas. Por plantas entende-se as sementes em germinação, as estacas, e a vegetação estabelecida, incluindo as partes debaixo do solo. Em particular, os compostos são úteis como herbicidas, conforme se indicou, causando danificações nas plantas monocotiledóneas e dicotiledóneas, em várias avaliações exibidos nas plantas no estado de pré-emergência e pós-emergência. Esses efeitos herbicidas indicam que os compostos de

fórmulas (I), (II) e (IIIa) e os Compostos IIIb são, de particular interesse, no combate das ervas daninhas (plantas in desejadas).

Os compostos das fórmulas (I), (II) e (IIIa) e os Compostos IIIb são indicados principalmente por actuarem com mais força contra as plantas dicotiledóneas do que contra as plantas monocotiledóneas.

Indica ainda uma toxicidade relativamente mais baixa em relação às culturas do que em relação às ervas daninhas. Assim, os compostos são de particular interesse como herbicidas selectivos, no combate às ervas daninhas nos locais de cultura, em particular, no local de uma cultura monocotiledónea tal como por exemplo, nos cereais (milho), aveia, arroz, trigo, sorgo e semelhantes, em especial nos cereais (milho).

A presente invenção proporciona também um método para combater as ervas daninhas no habitat, que compreende a aplicação às ervas daninhas, ou ao seu habitat, de uma quantidade herbicidamente efectiva de um composto da invenção. Quando se deseja uma acção selectiva no local da cultura, a quantidade aplicada deverá ser suficiente para combater as ervas daninhas sem danificar, de forma substancial, a cultura.

Para o uso herbicida em geral, bem como para o uso herbicida selectivo, dos compostos da invenção, as quantidades em particular a serem aplicadas dependerão de factores reconhecidos, tais como, do composto empregue, das plantas, principalmente do local, do ritmo, do modo e formulação de aplicação, das várias condições do tratamento, tais como do solo, das condições climatéricas e semelhantes. Contudo, obtêm-se geralmente resultados satisfatórios no controlo das ervas daninhas com a aplicação dos compostos da invenção numa taxa compreendida entre 0,05 e 10 Kg/hectare, mais usualmente, entre 0,05 e 2 Kg/hectare e, de preferência, entre 0,1 e 1 Kg/

/hectare, repetindo-se, se necessário, a aplicação. Quando é usada em culturas, a aplicação não excederá, em geral, cerca de 5 Kg/hectare, situando-se, em geral, na média de 0,1 a 2 Kg/hectare.

Para o uso prático como herbicidas, os compostos das fórmulas (I), (II) e (IIIa) e os Compostos IIIb podem e devem ser empregues, de preferência, em composições herbicidas compreendendo uma quantidade herbicidamente efectiva do composto e um agente veicular inerte que seja agricolamente aceitável no sentido de que, devido à sua presença, não envenene o ambiente agrícola, incluindo o solo imediato de aplicação ou quaisquer culturas que se encontrem presentes no mesmo o que, por qualquer razão, não sejam seguras para a aplicação. Essas composições de formulações podem conter 0,01% a 99% em peso de ingredientes activo, de 0 a 20% em peso de agentes tensio-activos agricolamente aceitáveis e 1 a 99,99% em peso do agente veicular inerte. São por vezes desejáveis proporções mais elevadas de agente tensio-activo para o ingrediente activo, consequente as mesmas por incorporação na formulação ou por mistura em tanque. As formas de aplicação da composição contêm, tipicamente, entre 0,01 e 25% em peso de ingrediente activo, podendo naturalmente encontrar-se presentes, níveis mais elevados ou menores de ingrediente activo, dependendo do uso pretendido e das propriedades físicas do composto. As formas concentradas da composição destinada a ser diluída antes de ser usada, contem, em geral, entre 2 e 90%, de preferência, entre 10 e 80% em peso de ingrediente activo.

As composições ou formulações úteis dos compostos da invenção incluem pós, grânulos, pastilhas, concentrados em suspensão, pós molháveis, concentrados emulsionáveis e semelhantes. São obtidos por meio de formas convencionais, por exemplo, por mistura dos compostos da invenção com o agen

te veicular inerte. Mais especificamente, as composições líquidas são obtidas misturando-se os ingredientes, as composições sólidas finas por mistura e usualmente moagem, as suspensões por moagem em condições de humidade e os grânulos e pastilhas por impregnação ou revestimento (pré-formado) de agentes veiculares em grânulo com o ingrediente activo, ou por meio de técnicas de aglomeração.

Por exemplo, os pós podem ser preparados moendo e misturando o composto activo com um agente veicular sólido inerte, tal como, talco, argila, sílica e semelhantes. As formulações granulares podem ser preparadas impregnando-se o composto, usualmente dissolvido no seio de um dissolvente apropriado, sobre e em agentes veiculares em grânulo, tais como as atapulgites e as vermiculites, usualmente com uma média de granulometria entre cerca de 0,3 e 1,5 mm. Os pós molháveis, que podem ser dispersos em água ou óleo para qualquer concentração desejada do composto activo, podem ser preparados por incorporação de agentes molhantes nas composições em pó concentradas.

Em alternativa, os compostos da invenção podem ser usados na forma micro-encapsulada.

Podem empregar-se nas composições herbicidas aditivos agricolamente aceitáveis para aumentar o desempenho do ingrediente activo e reduzir a formação de espuma, de torrões e de corrosão.

Agente tensio-activo tal como aqui é usado, significa um material agricolamente aceitável que permite a emulsionabilidade, o espalhamento, a molhagem, a dispersão ou outras propriedades de modificação da superfície.

Exemplos de agentes tensio-activos são lignino-sulfonato de sódio e o sulfato de laurilo.

Agentes veiculares tal como aqui são usados, signi-

ficam um material sólido ou líquido usado para diluir um material concentrado para uma eficácia usável ou desejável. Para os pós ou grânulos podem ser, por exemplo, o talco, caulino, ou terra de diatomáceas, para as formas concentradas líquidas, um hidrocarbonato tal como xileno ou um álcool tal como isopropanol; e para as formas de aplicação líquidas, por exemplo, água, ou óleo combustível.

As composições da presente invenção podem também compreender outros compostos com actividade biológica, por exemplo, compostos que tenham uma actividade herbicida semelhante ou complementar, ou compostos com actividade antidotal, fungicida ou insecticida.

As composições herbicidas típicas, de acordo com a presente invenção, são ilustradas pelos Exemplos A, B e C seguintes, em que as quantidades são em partes em peso.

EXEMPLO A

Preparação de um pó

Misturam-se 10 partes de um composto, de acordo com a presente invenção, com 90 partes de talco em pó e misturam-se num moinho misturador mecânico e moem-se até se obter um pó homogêneo, de escorregamento livre, com a granulometria desejada. Este pó é apropriado para a aplicação directa ao local da infestação provocada pelas ervas daninhas.

EXEMPLO B

Preparação de um pó molhável

Misturam-se 25 partes de um composto, de acordo com a presente invenção, e moem-se com 25 partes de sílica fina sintética, 2 partes de lauril-sulfato de sódio, 3 partes de lignino-sulfonato de sódio e 45 partes de caulino finamente dividido até se atingir uma granulometria média de cerca de 5 micra. Dilui-se o pó molhável resultante com água

Wifama^{14 -}

antes de se usar para se obter um líquido de pulverização com a concentração desejada.

EXEMPLO C

Preparação de um concentrado emulsionável (CE)

Misturam-se 13,37 partes de um composto, de acordo com a presente invenção, num recipiente com 1,43 partes de Toximul 360A (uma mistura de agentes tensio-activos aniônicos e não-iônicos, contendo agentes tensio-activos aniônicos em grande quantidade), 5,61 partes de Toximul 360A (uma mistura de agentes tensio-activos aniônicos e não-iônicos, contendo agentes tensio-activos não iônicos em grande quantidade), 23,79 partes de dimetilformamida e 55,8 partes de Tenneco 500-100 (predominantemente uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos alquilados, tais como xileno e etilbenzeno) até a solução estar efectuada. Dilui-se o concentrado emulsionável semelhante com água para ser usado.

COMPOSTOS FINAIS

Nos exemplos seguintes, as temperaturas são em graus Celsius e "Ph" representa fenilo.

Exemplo 1-1

N-acetil-N-(3,6-dicloro-2-metoxi)benzoilaminooxiacetato de metilo

A uma solução de 3,1 g de N-(3,6-dicloro-2-metoxi)benzoilaminooxiacetato de metilo em 100 ml de piridina, a -5°C , adiciona-se, gota a gota, durante 30 minutos, uma solução de 2,3 ml de cloreto de acetilo em 7,0 ml de tetra-hidrofurano. Agita-se a mistura resultante, durante 1 hora, a 0°C , depois deixa-se aquecer para a temperatura ambiente e evapora-se até à secura, em vácuo. Dissolve-se o resíduo em acetato de etilo e lava-se quatro vezes com água. Seca-se em

Wifarias

tão a fase orgânica sobre $MgSO_4$, filtra-se e evapora-se em vácuo para originar 4,3 g do produto impuro, sob a forma de um óleo.

Purifica-se o produto impuro por cromatografia rápida numa coluna de gel de sílica com 9:1 de diclorometano:hexano. Combinam-se as fracções 2-8 e evaporam-se para originarem 2,68 g de um xarope incolor que é conforme com o produto desejado por IV e Ressonância magnética nuclear de 1H . O espectro de ressonância magnética nuclear de 1H , a 360 MHz, revela um alargamento das linhas à temperatura ambiente que coalesce a $150^\circ C$ até se obter um único conjunto de ressonâncias nítidas.

De forma análoga, preparam-se os compostos seguintes de fórmula (I) referidos na Tabela 1.

TABELA 1

Compostos de fórmula (I), em que X é C(O) e Y é O, com excepção dos compostos 1,78 e 1,83 em que Y é S.

Comp.	R ₁	R ₂	Características
1.2	$-CH_2(CH_2)_4CH_3$	$-CH_3$	n_D^{20} 1.5143
1.3	$-CH_3$	$-CH_2Cl$	p.f. 102-103°C
1.4	$-CH_2(2,4-diCl-Ph)$	$-CH_3$	xarope espesso
1.5	$-CH_2(2,4-diCl-Ph)$	$-CH_2CH_3$	xarope espesso
1.6	$-CH_2(2,4-diCl-Ph)$	$-CH_2Cl$	xarope espesso
1.7	$-CH_2(2,4-diCl-Ph)$	ciclopropilo	xarope espesso
1.8	$-CH_3$	ciclopropilo	xarope espesso
1.9	$-CH_3$	$-CH_2CH_3$	xarope espesso
1.10	$-CH_2(2,4-diCl-Ph)$	-Ph	p.f. 119-120°C

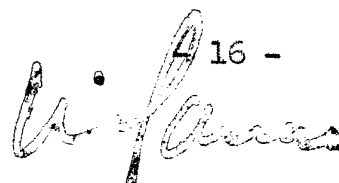


TABELA 1 (Cont.)

Comp.	R ₁	R ₂	Características
1.11	-CH ₃	-Ph	p.f. 90-91°C
1.12	-CH ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.13	-CH ₂ (2,4-diCl-Ph)	-OCH ₃	xarope espesso
1.14	-CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.15	-CH ₂ (2,4-diCl-Ph)	-N(CH ₃) ₂	xarope espesso
1.16	-CH(CH ₃)(2,4-diCl- -Ph)	-CH ₃	xarope espesso
1.17	-CH(CH ₃)(2,4-diCl- -Ph)	-CH ₂ CH ₃	xarope espesso
1.18	-CH ₂ CH ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.19	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.20	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	xarope espesso
1.21	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.22	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	xarope espesso
1.23	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.24	ciclopentilo	-CH ₃	xarope espesso
1.25	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.26	-CH ₂ Ph	-CH ₃	p.f. 98°C
1.27	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.28	-CH ₂ CH ₂ O(2,4- -diCl-Ph)	-CH ₃	xarope espesso
1.29	-CH ₂ CH ₂ OSO ₂ (4-CH ₃ -Ph)	-CH ₃	xarope espesso
1.30	-CH ₂ CH(CH ₃)COCH ₃	-CH ₃	xarope espesso

TABELA - 1 (Cont.)

Comp.	R ₁	R ₂	Características
1.31	-CH ₂ CH ₂ OPh	-CH ₃	xarope espesso
1.32	-CH ₂ CH ₂ (4-OCH ₃ -Ph)	-CH ₃	xarope espesso
1.33	-CH ₂ CH ₂ (4-OCH ₃ -Ph)	-CH ₂ CH ₃	xarope espesso
1.34	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.35	-CH ₂ Ph	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.36	-C(CH ₃) ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.37	ciclopentilo	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.38	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.39	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.40	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.41	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.42	-CH ₃	-2-NO ₂ -Ph	p.f. 117-118°C
1.43	-CH ₃	-4-Cl-Ph	xarope espesso
1.44	-CH ₃	-(2-NO ₂ -4-Cl-Ph)	p.f. 132-133°C
1.45	-CH ₃	-4-OCH ₃ -Ph	xarope espesso
1.46	-CH ₂ (2,4-diCl-Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso

TABELA 1 (Cont.)

Comp.	R ₁	R ₂	Características
1.47	-CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.48	-CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	xarope espesso
1.49	-CH ₃	-CH ₂ O(2,4-diCl-Ph)	p.f. 93-94°C
1.50	-CH(CH ₃)(2,4-diCl-Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.51	-CH ₃	-(4-CN-Ph)	xarope espesso
1.52	-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	xarope espesso
1.53	-CH ₂ (CH ₂) ₃ Ph	-CH ₃	xarope espesso
1.54	-CH ₂ (CH ₂) ₂ -(2-OCH ₃ -Ph)	-CH ₃	xarope espesso
1.55	-CH ₂ CH ₂ -(4-Cl-Ph)	-CH ₃	xarope espesso
1.56	-CH ₂ CH ₂ -(4-OCH ₃ -Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃	xarope espesso
1.57	-CH ₂ CH ₂ -(4-OCH ₃ -Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.58	-CH ₂ CH ₂ -(4-OCH ₃ -Ph)	-2,3,4,5,6-penta-F-Ph	xarope espesso
1.59	-CH ₂ CH ₂ -(4-OCH ₃ -Ph)	-CH=CHCH ₃	xarope espesso
1.60	-CH ₂ CH ₂ -(4-OCH ₃ -Ph)	-CH ₂ Ph	xarope espesso
1.61	-CH ₂ CH ₂ -(4-OCH ₃ -Ph)	ciclopropilo	xarope espesso
1.62	-CH ₂ (2,4-(OCH ₃) ₂ -Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.63	-CH ₃	-(4-NO ₂)Ph	p.f. 116-118°C
1.64	-CH ₃	-OPh	xarope espesso
1.65	-CH ₃	-(4-CH ₃)Ph	xarope espesso
1.66	-CH ₂ (2,4-(OCH ₃ -Ph)	-CH ₃	xarope espesso

TABELA 1 (Cont.)

Comp.	R ₁	R ₂	Características
1.67	-CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	xarope espesso
1.68	-CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	xarope espesso
1.69	-CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₉ CH ₃	xarope espesso
1.70	-CH ₃	-CH=CHCH ₃ (E)	xarope espesso
1.71	-CH ₂ (2,4-Cl ₂ -Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	xarope espesso
1.72	-CH ₂ (2,4-Cl ₂ -Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₉ CH ₃	xarope espesso
1.73	-CH ₂ (2,4-Cl ₂ -Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	xarope espesso
1.74	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.75	-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	xarope espesso
1.76	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₃	xarope espesso
1.77	-CH ₂ (3,4-diCl-Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	xarope espesso
1.78	-CH ₂ Ph	-CH ₃	xarope espesso
1.79	-CH ₂ (3,4-diCl-Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	xarope espesso
1.80	-CH ₃	ciclohexilo	xarope espesso
1.81	-ciclopentilo	-CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	xarope espesso
1.82	-ciclopentilo	-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	xarope espesso
1.83	-CH ₂ Ph	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	xarope espesso
1.84	-CH ₂ Ph	-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	xarope espesso
1.85	-CH ₃	-OCH ₃	p.f. 82-83°C
1.86	-ciclopentilo	-Ph	xarope espesso
1.87	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	xarope espesso
1.88	-CH ₃	-C(CH ₃)=CHCH ₃	xarope espesso
1.89	-CH ₂ -(4-Cl)Ph	-CH ₃	p.f. 92-93°C
1.90	-CH ₃	-CH ₂ Ph	xarope espesso

20 -
Wifama

TABELA 1 (Cont.)

Comp.	R ₁	R ₂	Características
1.91	-CH ₂ -(4-Br)Ph	-CH ₃	p.f. 73°C
1.92	-CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	xarope espesso
1.93	-CH ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	xarope espesso
1.94	-CH ₂ CF ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.95	-C(CH ₃) ₃	-OCH ₃	p.f. 87-88°C
1.96	-C(CH ₃) ₃	-CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	xarope espesso
1.97	-C(CH ₃) ₃	-CH=CHCH ₃	xarope espesso
1.98	-CH(CN)Ph	-CH ₃	xarope espesso
1.99	-ciclopentil	-OCH ₃	xarope espesso
1.100	-CH ₃	-O-CH ₂ -Ph	xarope espesso
1.101	-ciclopentil	-CH=CH-CH ₃	xarope espesso
1.102	-CH ₃	2,3,5-tri-I-Ph	p.f. 125-126°C
1.103	-CH ₂ -Ph	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	xarope espesso
1.104	-CH(CH ₃)Ph	-CH ₃	xarope espesso
1.105	-CH ₂ -Ph	-OHC ₃	xarope espesso
1.106	-CH ₃	ciclopentil	xarope espesso
1.107	-CH ₂ -Ph	-CH=CH-CH ₃	xarope espesso
1.108	-CH ₂ -2-Furil	-CH ₃	xarope espesso
1.109	-(CH ₂) ₂ -(4-OCH ₃ -Ph)	-(CH ₂) ₂ -COOCH ₃	xarope espesso
1.110	-CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	xarope espesso
1.111	-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	-CH ₃	xarope espesso

21 -
Wiferna

TABELA 1 (Cont.)

Comp.	R ₁	R ₂	Características
1.112	-CH[CH(CH ₃) ₂] ₂	-CH ₃	xarope espesso
1.113	-CH ₃	-CH=CH ₂	xarope espesso
1.114	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.115	-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.116	-CH ₃	4-F-Ph	p.f. 87-88°C
1.117	-(CH ₂) ₂ -OCOCH ₃	-CH ₃	xarope espesso
1.118	-CH ₃	4-Br-Ph	p.f. 96-98°C
1.119	-CH ₃	4-I-Ph	p.f. 101-102°C
1.120	-CH(CH ₂ COOCH ₃) ₂	-CH ₃	xarope espesso
1.121	-CH ₂ CH ₂ -(4- -OCH ₃ -Ph)	ciclohexil	xarope espesso

Exemplo 2-1

N-[(3,6-dicloro-2-metoxifenil)benzoiloxi]metilenoaminoxia-
cetato de metilo

A uma solução de 7,7 g de N-(3,6-dicloro-2-metoxi)-benzoilaminoxiacetato de metilo em 250 ml de piridina, a -5°C, adiciona-se, gota a gota, uma solução de 8,7 ml de cloreto de benzoilo em 10 ml de tetra-hidrofurano. Agita-se a mistura resultante a 0°C, durante 1 hora, deixa-se aquecer para a temperatura ambiente, depois evapora-se em vácuo. Dissolve-se o resíduo em acetato de etilo e lava-se quatro vezes com água. Depois de se secar com MgSO₄, evapora-se a solução de acetato de etilo em vácuo para originar 14,4 g de produto impuro, sob a forma de um xarope.

Purifica-se o produto impuro por cromatografia rápida em gel de sílica, eluindo com 8:2 de hexano: éter tere-

W. J. A. M.

-butilmetílico. Combinam-se fracções de 48-57 e evaporam-se para dar 3,4 g de um xarope espesso incolor que é conforme com o produto desejado por IV e RMN de ^1H . O espectro de RMN de ^1H a 360MHz indica uma mistura de estereoisómeros consistindo em 97% de isómero sin e 3% de anti-isómero.

As fracções 80-84 da cromatografia revelam conter 1,05 g de um sub-produto sólido (p.f. 90-91°C) da reacção, correspondente ao isómero constitucional N-benzoilado, tal como indicado pela espectroscopia de RMN de ^1H a 360 MHz. O espectro de alargamento das linhas característico de rotação impedida, coalesce a 150°C para se obter um único conjunto de ressonâncias nítidas.

De forma análoga, são preparados os compostos seguintes de fórmula (II), referidos na Tabela 2A e 2B.

TABELA 2A

Compostos da fórmula (II), em que X é C(O)

Comp.	R ₁	R ₂	Característica
2.2	-CH ₂ (2,4-diCl-Ph)	-Ph	xarope espesso
2.3	-CH ₃	-(2,5-diCl-6-OCH ₃ -Ph)	p.f. 115-116°C
2.4	-CH ₃	-Ph	xarope espesso
2.5	-CH ₂ (2,4-diCl-Ph)	-(2,5-diCl-6-OCH ₃ -Ph)	p.f. 116-117°C
2.6	-CH ₂ (2,4-diCl-Ph)	-N(CH ₃) ₂	p.f. 130-131°C
2.7	-CH ₃	-2-NO ₂ -Ph	p.f. 102-103°C
2.8	-CH ₃	-4-Cl-Ph	p.f. 76-82°C
2.9	-CH ₃	-4-OCH ₃ -Ph	xarope espesso

TABELA 2A (Cont.)

Comp.	R ₁	R ₂	Característica
2.10	-CH ₃	-2-NO ₂ -4-Cl-Ph	xarope espesso
2.11	-CH ₃	-CH ₂ O(2,4-diCl-Ph)	p.f. 95-96°C
2.12	-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	xarope espesso
2.13	-CH ₃	-4-CN-Ph	p.f. 99-100°C
2.14	-CH ₂ CH ₂ -(4- -OCH ₃ -Ph)	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃	xarope espesso com 50% de N
2.15	-CH ₃	-4-NO ₂ -Ph	xarope espesso
2.16	-CH ₃	-4-CH ₃ -Ph	xarope espesso
2.17	-ciclopentilo	-Ph	p.f. 87-88°C
2.18	-CH ₃	-C(CH ₃)=CHCH ₃	xarope espesso
2.19	-CH ₃	-4-F-Ph	p.f. 81-82°C
2.20	-CH ₃	-4-Br-Ph	p.f. 77-78°C
2.21	-CH ₃	-4-I-Ph	p.f. 81-82°C

TABELA 2B

Compostos da fórmula (II), em que X é SO₂.

Comp.	R ₁	R ₂	Característica
2.22	-CH ₂ (2,4-diCl- -Ph)	-CH ₃	p.f. 102-103°C
2.23	-CH ₂ (2,4-Cl ₂)Ph	-4-CH ₃ -Ph	p.f. 116-117°C
2.24	-CH ₃	-CH ₃	p.f. 111-113°C
2.25	-CH ₃	-4-CH ₃ -Ph ₂	p.f. 119-120°C
2.26	-CH ₂ CH ₂ O(2,4- -diCl-Ph)	-CH ₃	xarope espesso
2.27	-CH ₂ Ph	-Ph	xarope espesso

Exemplo 3-1

N-(3,6-dicloro-2-metoxi)benzoil-N-(4-metilfenil)sulfonilaminoxiacetato de metilo

A uma solução de 6,2 g de N-(3,6-dicloro-2-metoxi)-benzoilaminooxiacetato de metilo em 200 ml de piridina, a -5°C, adiciona-se, gota a gota, uma solução de 11,5 g de cloreto de 4-metilfenilsulfonilo em 10 ml de tetra-hidrofurano. Agita-se esta mistura, durante 1 hora, a 0°C, depois durante 17 horas à temperatura ambiente e evapora-se em vácuo. Retira-se o resíduo em acetato de etilo e lava-se quatro vezes com água. Seca-se a fase orgânica sobre MgSO₄, filtra-se e evapora-se em vácuo para dar 15,7 g de produto impuro como uma mistura de isômeros N-sulfonilados e O-sulfonilados.

Purifica-se a mistura do produto impuro por cromatografia rápida em gel de sílica com 9:1 de diclorometano:hexano. As fracções 6-8 contêm 0,7 g de produto desejado, sob a forma de um xarope espesso incolor. O espectro de RMN de ¹H, a 360 MHz mostra o alargamento das linhas característico da rotação impedida, que coalesce a 150°C para se obter um único conjunto de ressonâncias nítidas.

As fracções 20-33 da cromatografia inicial contêm 1,09 g de um sólido branco com um ponto de fusão entre 119-120°C que é competente com o N-[(3,6-dicloro-2-metoxi)fenil-(4-metilfenil)sulfoniloxi]metilenoaminooxiacetato de metilo constituicionalmente isômero (isômero sin) por espectroscopia de RMN de ¹H a 360 MHz.

De forma análoga, são preparados os seguintes compostos de fórmula I, referidos na Tabela 3.

TABELA 3

Compostos de fórmula I, em que X é SO₂.

25 -
Wifama

Comp.	R ₁	R ₂	Características
3.2	-CH ₃	-CH ₃ -Ph	xarope espesso
3.3	-CH ₂ (2,4- -diCl-Ph)	-CH ₃	xarope espesso
3.4	-CH ₂ (3,4- -diCl-Ph)	-CH ₃	xarope espesso com 20% de O-su bst.
3.5	-CH ₂ (3-Cl-Ph)	-CH ₃	xarope espesso com 17% de O-su bst.
3.6	-CH ₂ (2-NO ₂ -Ph)	-CH ₃	xarope espesso com 20% de O-su bst.
3.7	-CH ₂ (4-F-Ph)	-CH ₃	xarope espesso com 20% de O-su bst.
3.8	-CH ₃	-CH ₃	xarope espesso

INTERMEDIÁRIOS

Exemplo 4-1

[(3,6-dicloro-2-metoxibenzoil)aminoxil]acetato de fenoxietilo

A uma solução de 2,15 g de hidróxido de potássio em 50 ml de metanol, adicionam-se 7,55 g de ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzohidroxâmico, seguido de agitação, até se obter a dissolução. A esta solução adicionam-se, gota a gota, 3,03 ml de bromoacetato de fenoxietilo em 25 ml de metanol. Leva-se a refluxo a mistura reaccional, durante 2 horas, e deixa-se a agitar durante a noite, à temperatura ambiente. A mistura reaccional adiciona-se 0,36 g de hidróxido de potássio adicional e aquece-se a mistura a refluxo, durante 4 horas, depois arrefece-se, filtra-se a concentra-se o filtra

do em vácuo para dar um produto semi-sólido impuro. Retira-se o produto impuro em cloreto de metileno e lava-se com água, NaHCO_3 aquoso a 5%, salmoura e depois seca-se sobre MgSO_4 , filtra-se e evapora-se em vácuo para originar um óleo viscoso. Este óleo cristaliza de uma mistura de acetato de etilo-hexano, para dar o composto do título.

De forma análoga, são preparados os seguintes compostos de fórmula (III), referidos na Tabela 4.

TABELA 4

Compostos da fórmula III

Comp.	R_1	Y	Características
4.2	$-\text{CH}_2(2\text{-Br})\text{Ph}$	0	p.f. 115-116°C
4.3	$-\text{CH}_2(4\text{-Br})\text{Ph}$	0	p.f. 153-155°C
4.4	$-\text{CH}_2(3\text{-Br})\text{Ph}$	0	p.f. 112-115°C
4.5	$-\text{CH}_2[2\text{-CH}_3\text{-3,5-di}(\text{NO}_2)]\text{Ph}$	0	p.f. 110-111°C
4.6	$-\text{CH}_2[2,5\text{-Cl}_2\text{-6-OCH}_3]\text{Ph}$	0	p.f. 144-145°C
4.7	$-\text{CH}_2[3,4\text{-di}(\text{CH}_3)\text{-Ph}]$	0	p.f. 134-136°C
4.8	$-\text{CH}_2(2\text{-Cl-6-F-Ph})$	0	p.f. 154-156°C
4.9	$-\text{CH}_2(3\text{-NO}_2\text{-Ph})$	0	p.f. 75- 77°C
4.10	$-\text{CH}_2(2,5\text{-diCl}_2\text{-Ph})$	0	p.f. 127-128°C
4.11	$-\text{CH}(\text{CH}_3)(2,4\text{-diCl-Ph})$	0	óleo
4.12	$-\text{CH}(\text{CH}_3)(4\text{-Br-Ph})$	0	p.f. 128-130°C
4.13	$-\text{CH}_2(4\text{-F-Ph})$	S	p.f. 114-116°C
4.14	$-\text{CH}_2[3,4,5\text{-tri}(\text{OCH}_3)\text{-Ph}]$	0	p.f. 118-120°C
4.15	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$	0	p.f. 106-108°C
4.16	$-\text{CH}_2[3,4\text{-di}(\text{OCH}_3)\text{Ph}]$	0	p.f. 125-127°C
4.17	$-\text{CH}_2(3,5\text{-diCl-2-OCH}_3\text{-Ph})$	0	p.f. 132-134°C

TABELA 4 (Cont.)

Comp.	R ₁	Y	Características
4.18	-CH ₂ CH ₂ CN	0	p.f. 112-114°C
4.19	-CH ₂ CH ₂ O(+,4-diCl-Ph)	0	p.f. 109-111°C
4.20	-CH ₂ CH ₂ O(4-Br-Ph)	0	p.f. 115-118°C
4.21	-CH(CH ₂ CH ₃)Ph	0	p.f. 93-94°C
4.22	-CH(CH ₂ CH ₂ CH ₃)Ph	0	p.f. 117-118°C
4.23	-CH ₂ COCH ₃	0	p.f. 101-102°C
4.24	-CH ₂ (CH ₂) ₂ COCH ₃	0	p.f. 98°C
4.25	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	0	p.f. 74-75°C
4.26	-CH ₂ CH ₂ OSO ₂ (4-CH ₃)Ph	0	p.f. 78-80°C
4.27	-CH ₂ CH(CH ₃)COCH ₃	0	óleo
4.28	-CH ₂ CH ₂ (4-OCH ₃ -Ph)	0	óleo
4.29	-CH ₂ C=CH	0	p.f. 102-103°C
4.30	-(CH ₂) ₃ -(4-OCH ₃ -Ph)	0	p.f. 100-101°C
4.31	-(CH ₂) ₄ (4-OCH ₃ -Ph)	0	óleo
4.32	-CH ₂ CH ₂ (2-OCH ₃ -Ph)	0	p.f. 142-144°C
4.33	-CH ₂ [2,4-di(OCH ₃)Ph]	0	p.f. 121-122°C
4.34	-CH ₂ (CH ₂) ₃ Ph	0	óleo
4.35	-CH ₂ CH ₂ (4-Cl-Ph)	0	p.f. 98-100°C
4.36	-CH ₂ CH ₂ O(4-OCH ₃ -Ph)	0	p.f. 92-96°C
4.37	-CH ₂ [3,5-di(OCH ₃)Ph]	0	p.f. 100°C
4.38	-CH ₂ CH ₂ CN	0	p.f. 119-120°C
4.39	-CH(CN)Ph	0	p.f. 124°C
4.40	-CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	0	p.f. 124°C

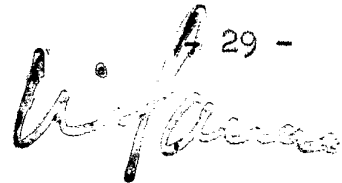
TABELA 4 (Cont.)

Comp.	R ₁	Y	Características
4.41	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	0	p.f. 62- 63°C
4.42	$-\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	0	p.f. 114-115°C
4.43	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0	p.f. 118-119°C
4.44	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$	0	xarope espesso
4.45	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$	0	p.f. 71- 73°C
4.46	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	0	p.f. 79- 80°C

Biologia

A actividade herbicida dos compostos da presente invenção é demonstrada por experiências levadas a cabo para o controlo de pré-emergência e pós-emergência, de várias ervas daninhas. Essas ervas daninhas incluem a *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Sinapis alba*, *Solanum nigrum*, *Bromus tectorum*, *Setaria viridis*, *Avena fatua*, e a *Echinochloa crus-galli*.

Nos ensaios de pré-emergência, carregaram-se pequenos recipientes em plástico, de estufa, com solo seco e semearam-se com várias sementes de ervas daninhas. Vinte e quatro horas ou menos depois da sementeira, pulverizam-se os recipientes com água até o solo estar húmido e pulverizam-se os compostos do teste, formulados como emulsões aquosas, de soluções em acetona contendo emulsionantes, nas concentrações desejadas, sobre a superfície do solo. Depois da pulverização, colocam-se os recipientes com o solo na estufa para plantas e fornece-se-lhe mais calor conforme fôr necessário e rega diária ou mais frequente. As plantas são mantidas nestas condições durante um período de 14 a 21 dias, momento em que se avaliam o estado das plantas e o grau de danificação nas plantas.



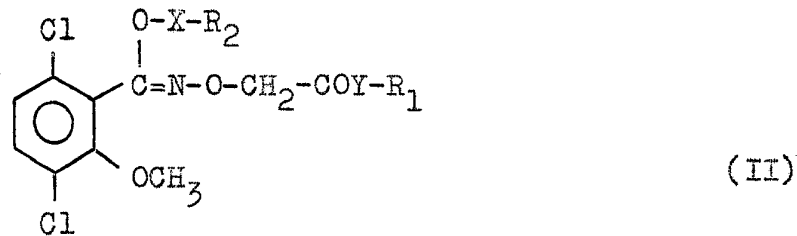
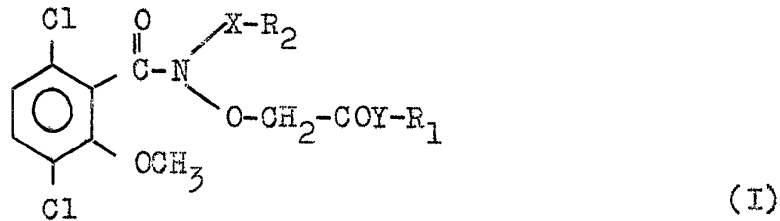
Nos ensaios de pós-emergência, os compostos a serem testados são formulados sob a forma de emulsões aquosas e pulverizados sobre a folhagem das várias espécies de ervas daninhas que atingiram um tamanho determinado. Depois da pulverização, as plantas foram colocadas numa estufa para plantas e regadas diariamente ou mais frequentemente. A água não é aplicada à folhagem das plantas tratadas. A gravidade da danificação é determinada 21 dias depois do tratamento e avaliada.

Em geral, os compostos da presente invenção demonstram uma boa actividade contra a maior parte de espécies de ervas daninhas acima referidas. São particularmente activos contra a *Abutilon theopasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Sinapis alba*, *Solanum nigrum* e a *Setaria viridis*, em ambos os ensaios de pré-emergência e pós-emergência.

Os compostos 1.4, 1.8, 1.12, 1.18-1.21, 1.27, 1.33, 1.35, 1.61, 1.65-1.70, 1.75, 1.78, 1.80, 1.83, 1.87, 1.88, 1.93, 1.94, 1.98, 1.100, 1.101, 1.105, 1.106, 1.109, 1.113, 1.116-1.119, 2.16, 2.18, 2.21, 3.5, 3.6 e 3.8 das Tabelas 1, 2A e 3 permitem um controlo substancial das ervas daninhas nos testes em estufa tanto na aplicação de pré-emergência como de pós-emergência, numa taxa de aplicação correspondente a 0,25 Kg/ha.

REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a preparação de derivados de ácido benzo-hidroxâmico das fórmulas (I) e (II)



em que

X é C(O) ou SO₂;

Y é O ou S

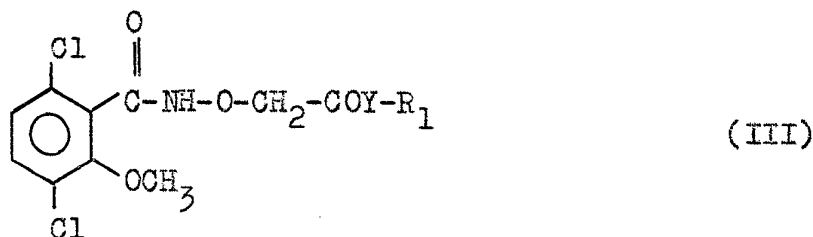
R₁ é escolhido do grupo que consiste em H; alquilo em C₁-C₁₂ não substituído ou substituído, por halogéneo, ciano-alquilo em C₁-C₁₂; alcenilo em C₂-C₁₂; cicloalquilo em C₃-C₈; alcanóilo em C₂-C₅-alquilo em C₁-C₅; alcanóiloxi em C₂-C₅-alquilo em C₁-C₅; di-(alcoxi em C₁-C₅) carbonil-alquilo em C₁-C₅-alquilo em C₁-C₅; Ar-(SO₂)_{n1}-(O)_{n2}-alquilo em C₁-C₅, em que o agrupamento alquilo em C₁-C₅ é não substituído ou substituído por CN;

R₂ é escolhido do grupo que consiste em H; alquilo em C₁-C₁₂; alcenilo em C₂-C₁₂; alcoxi em C₁-C₁₂; alcinilo em C₂-C₁₂; cicloalquilo em C₃-C₈; benziloxi; fenoxi; di-(alquilo em C₁-C₅)-amino; ciano; alcoxi em C₁-C₅-carbonil-alquilo em

Wifama

C_1-C_5 ; e $Ar'-(O)_{n_3}$ -alquilo em C_1-C_5 ;

Ar e Ar' são, independentemente, fenilo ou um anel heteroaromático pentagonal ou hexagonal contendo um a três heteroátomos seleccionados do grupo que consiste em oxigénio e azoto, em que o radical fenilo ou o anel heteroaromático pode ser não-substituído ou substituído por um ou mais substituintes seleccionados do grupo que consiste em halogéneo, alquilo em C_1-C_5 , NO_2 , alcoxi em C_1-C_5 , CN e alquiltio em C_1-C_5 ; n_1 , n_2 e n_3 são, independentemente, 0 ou 1; e as suas formas de sais, caracterizado pelo facto de se tratar um composto da fórmula (III)



com um halogeneto de acilo ou com um halogeneto de sulfonilo da fórmula (IV)



em que X, Y, R_1 e R_2 são tal como se definiu acima e V é halogéneo.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, na fórmula (I), R_1 ser alquilo em C_1-C_5 não substituído ou substituído por um a três átomos de halogéneo; cicloalquilo; em C_3-C_6 ; alcoxi em C_1-C_5 -carbonilalquilo em C_1-C_5 ; Ar_1 -alquilo em C_1-C_2 , em que Ar_1 é furilo ou fenilo não substituído ou substituído por um ou dois substituintes seleccionados do grupo que consiste em halogéneo, nitro e alcoxi em C_1-C_4 ; ou é $Ph-CH(CN)$, em que Ph é fenilo; e

R_2 é alquilo em C_1-C_{12} ; alcoxi em C_1-C_4 ; cicloalquilo em C_3-C_6 ; alcenilo em C_2-C_5 ; benziloxi; ou fenilo monossustituído por alquilo em C_1-C_4 ou halogéneo.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, na fórmula (II),

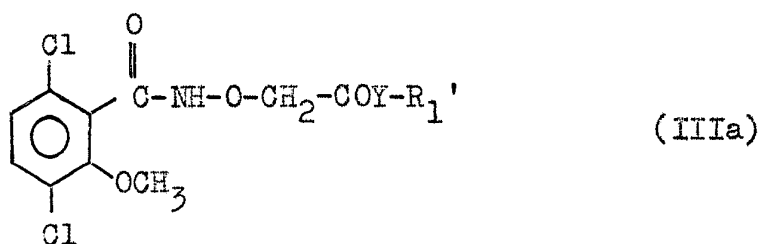
X ser C(O);

Y ser O;

R_1 ser alquilo em C_1-C_4 ; cicloalquilo em C_3-C_6 ; e

R_2 ser alquilo em C_1-C_4 ; alcenilo em C_2-C_4 ; cicloalquilo em C_3-C_6 ; ou fenilo monossustituído por alquilo em C_1-C_4 ou halogéneo.

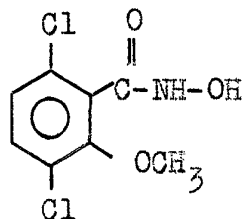
4a. - Processo para a preparação de um composto da fórmula (IIIa)



em que

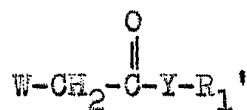
Y é O ou S; e

R_1' é alquilo em C_1-C_5 substituído por ciano; alcenilo em C_2-C_5 ; alcenoilo em C_2-C_5 -alquilo em C_1-C_5 ; alcenoiloxi em C_2-C_5 -alquilo em C_1-C_5 ; Ar_2 -alquilo em C_1-C_5 em que o agrupamento alquilo em substituído por CN; ou Ar_2 -O-alquilo em C_1-C_5 em que Ar_2 é fenilo, não substituído ou substituído por um ou dois substituintes seleccionados de halogéneo e alcoxi em C_1-C_4 , caracterizado pelo facto de se fazer reagir um composto de fórmula (V)

(V)

com um composto da fórmula (VI)



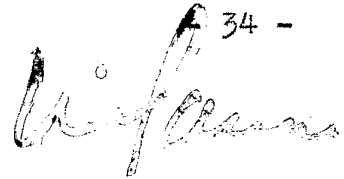
(VI)

em que W é halogéneo e Y e R₁' são tal como se definiu acima.

5ª. - Processo para a preparação de uma composição herbicida caracterizado pelo facto de compreender a operação de uma mistura de pelo menos um composto da fórmula (I), de acordo com a reivindicação 1, sob a forma livre ou sob a forma de um sal agricolamente aceitável com um agente veicular agricolamente aceitável.

6ª. - Processo para a preparação de uma composição herbicida caracterizado pelo facto de compreender a operação de mistura de, pelo menos, um composto da fórmula (II), de acordo com a reivindicação 1, sob a forma livre ou sob a forma de um sal agricolamente aceitável com um agente veicular agricolamente aceitável.

7ª. - Processo para a preparação de uma composição herbicida, caracterizado pelo facto de compreender a operação de mistura de, pelo menos, um composto da fórmula (IIIa) de acordo com a reivindicação 4, sob a forma livre ou sob a forma de um sal agricolamente aceitável com um agente veicular agricolamente aceitável.



8ª. - Processo para combater ervas daninhas, caracterizado pelo facto de se aplicar às ervas daninhas ou ao seu habitat, uma quantidade herbicidamente efectiva de um composto das fórmulas (I), (II) ou (IIIa) de acordo com as reivindicações 1 a 4, compreendida entre cerca de 0,05 a 10 Kg de ingrediente activo por hectare, usualmente entre 0,05 e 2 Kg de ingrediente activo por hectare e, preferivelmente, entre 0,1 e 1 quilograma de ingrediente activo, não se ultrapassando cerca de 5 quilogramas de ingrediente activo por hectare no caso de se encontrarem presentes culturas.

Lisboa, 12 de Dezembro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



Américo da Silva Sacramento
Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Castilho, 205 - 2.º Esq.
Telef. 65 1333 - 1000 LISBOA