

(11) *Número de Publicação:* **PT 769010 E**

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

C07D249/12 A C07D401/04 B
C07D403/04 B A01N043/653 B
A01N047/08 B C07C239/08 B

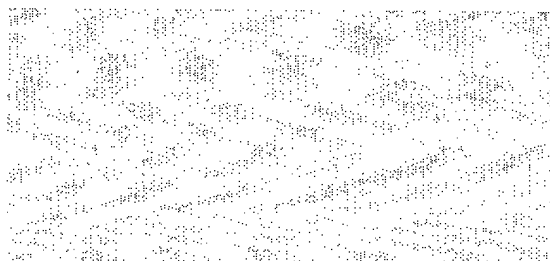
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) <i>Data de depósito:</i> 1995.06.21 (30) <i>Prioridade:</i> 1994.07.06 DE 4423613 (43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.04.23 (45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.08.30	(73) <i>Titular(es):</i> BASF AKTIENGESSELLSCHAFT - D-67056 LUDWIGSHAFEN DE (72) <i>Inventor(es):</i> HUBERT SAUTER EBERHARD AMMERMAN GISELA LORENZ BERND MÜLLER NORBERT GOTZ, DR. DE DE DE DE DE (74) <i>Mandatário(s):</i> AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT
---	--

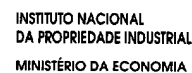
(54) *Epígrafe:* 2-[1',2',4'-TRIAZOL-3'-ILOXIMETILENO]-ANILIDAS E SUA UTILIZAÇÃO COMO PESTICIDAS

(57) *Resumo:*

2-[1',2',4'-TRIAZOL-3'-ILOXIMETILENO]-ANILIDAS E SUA UTILIZAÇÃO COMO PESTICIDAS



E-mail: inpi@mail.telepac.pt



PAT. INV. ☒		MOD. UTI. ☐		MOD. IND. ☐		DES. IND. ☐		TOP. SEMIC. ☐		CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)	
N.º 769010		(11)		DATA DO PEDIDO						(22)	
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em 67056 Ludwigshafen, ALEMANHA											
CÓDIGO POSTAL											
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) BERND MÜLLER, HUBERT SAUTER, NORBERT GÖTZ, HARTMANN KÖNIG, FRANZ RÖHL, GISELA LORENZ, EBERHARD AMMERMAN											
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)						FIGURA (para interpretação do resumo)					
DATA DO PEDIDO		PAÍS DE ORIGEM		N.º DO PEDIDO							
06-07-94		ALEMANHA		4423613							
EPIGRAFE (54) "2-[1',2',4'-TRIAZOL-3'-ILOXIMETILENO]-ANILIDAS E SUA UTILIZAÇÃO COMO PESTICIDAS"						COPILAR 1994/07/24					
RESUMO (max. 150 palavras) (57)											

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA
CUN. 15048-900 - RIO DE JANEIRO - RJ
TEL.: (21) 250-9349 FAX: (21) 250-9345

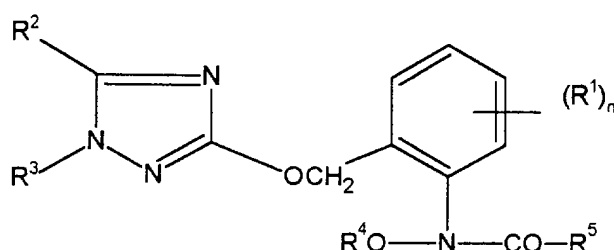
W. J. J. J.

1

DESCRIÇÃO

"2-[1',2',4'-TRIAZOL-3'-ILOXIMETILENO]-ANILIDAS E SUA UTILIZAÇÃO COMO PESTICIDAS"

A presente invenção refere-se a 2-[1',2',4'-triazol-3'-iloximetileno]-anilidas da fórmula I



em que os índices e os substituintes possuem os seguintes significados:

- n 0, 1, 2, 3 ou 4, em que os substituintes R^1 podem ser diferentes quando n for maior que 1;
- R^1 Halogénio, alquilo- C_1-C_4 , halogenoalquilo- C_1-C_2 , alcoxi- C_1-C_4 ou halogeno-alcoxi- C_1-C_2 ;
- R^2 Hidrogénio, nitro, ciano, halogénio, alquilo- C_1-C_4 , halogenoalquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 , alquiltio- C_1-C_4 ou alcóxicarbonilo- C_1-C_4 ;
- R^3 alquilo- C_1-C_4 ou cicloalquilo- C_3-C_6

fenilo ou benzilo, em que a fracção fenilo pode ser parcial ou completamente halogenada e/ou conter

- um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo- C_1-C_6 , halogeno-alquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 , halogenoalcoxi- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , cicloalquilo- C_3-C_6 , alquilcarbonilo- C_1-C_4 , alcóxicarbonilo- C_1-C_4 , fenilo, fenoxi, e fenil-alcoxi- C_1-C_4 , em que os anéis fenilo podem ser por seu lado parcial ou totalmente halogenados e/ou possuir um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo- C_1-C_4 , halogenoalquilo- C_1-C_2 , alcoxi- C_1-C_4 , halogenoalcoxi- C_1-C_2 , cicloalquilo- C_3-C_6 , alquilcarbonilo-

2

-C₁-C₄ ou alcóxicarbonilo-C₁-C₄ e/ou

- um grupo CR'=NOR", em que R' representa hidrogénio ou alquilo-C₁-C₄ e R" representa alquilo-C₁-C₆, e/ou
- dois átomos de carbono do anelo fenilo, vizinhos através de uma ponte oxi-C₁-C₃-alcoxi ou oxi-C₁-C₃-halogenoalcoxi.

piridilo, pirimidilo em que os anéis heteroaromáticos podem ser parcial ou totalmente halogenados e/ou possuir um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo-C₁-C₄, halogenoalquilo-C₁-C₂, alcoxi-C₁-C₄, halogenoalcoxi-C₁-C₂, cicloalquil-C₃-C₆, alquilcarbonilo-C₁-C₄ ou alcóxicarbonil-C₁-C₄;

R⁴ representa hidrogénio, alquilo-C₁-C₄ ou halogenoalquilo-C₁-C₂;

R⁵ representa metilo, etilo, ciclopropilo, metoxi ou metilamina.

Além disso a presente invenção refere-se a processos e produtos intermédios para a preparação destes compostos, aos agentes que os contêm bem como à sua utilização no combate de parasitas animais ou fungos.

A EP-A 325 516 descreve derivados de ácido cinâmico com actividade fungicida e insecticida; em que o anel fenilo do ácido cinâmico pode conter um substituinte ariloximetileno ou um 1,2,4-triazol-5-il-tiometileno na posição 2.

Da WO-A 93/15,046 são conhecidas as 2-[1,2,4-triazol-5-iloximetileno]-anilidas para o combate contra fungos.

Era objectivo da presente invenção o desenvolvimento de compostos com uma actividade melhorada.

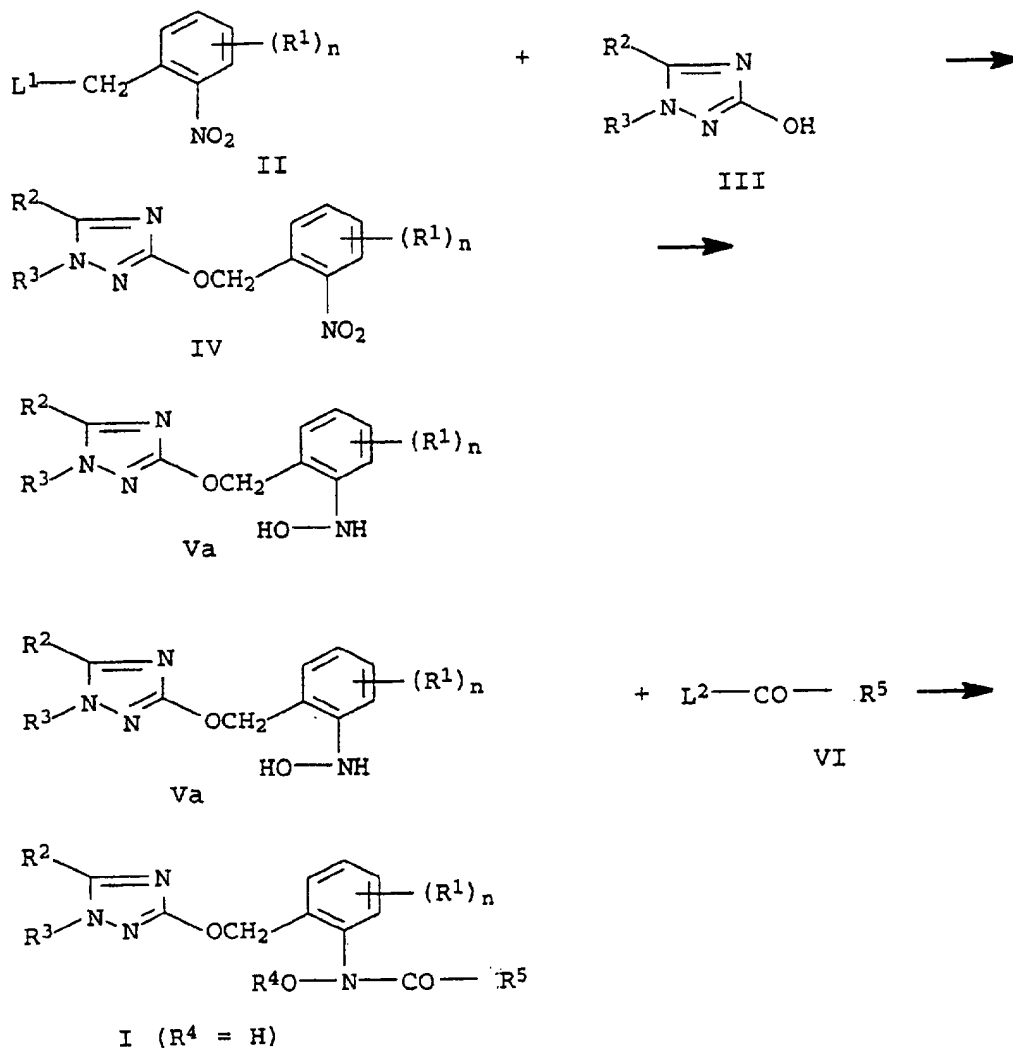
Em conformidade foram desenvolvidos os compostos I definidos inicialmente. Além disso foram descobertos processos e produtos intermédios para a sua preparação, misturas que os contêm bem como processos para o combate contra insectos, aracnídeos e nemátodos e fungos envolvendo a utilização dos compostos I.

Os compostos I são obtidos por diferentes vias.

W. J. J. J.

3

Obtêm-se aqueles compostos I em que R^4 significa hidrogênio e R^5 representa metilo, etilo, ciclopropilo ou metoxi, por exemplo transformando-se um derivado de benzilo da fórmula II em presença de uma base com um 3-hidroxi-triazolo da fórmula III no 2-[1,2,4-triazol-3-iloximetileno]-nitrobenzeno correspondente da fórmula IV, em seguida reduz-se IV para a N-hidroxilanilina da fórmula Va e transforma-se Va com um composto de carbonilo da fórmula VI em I.



L^1 na fórmula II e L^2 na fórmula VI significam, cada um, um grupo permutável nucleófilo, por exemplo halogênio (p. ex. cloro, bromo e iodo), ou um alquilsulfonato ou arilsulfonato (p. ex. metilsulfonato, trifluorometilsulfonato, fenilsulfonato e 4-metilfenilsulfonato).

A eterificação dos compostos II e III é realizada normalmente a temperaturas entre 0°C e 80°C , de preferência 20°C a 60°C .

Os solventes adequados são os hidrocarbonetos aromáticos como o tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, hidrocarbonetos halogenados como o cloreto de metileno, clorofórmio e clorobenzeno, éteres como o éter dietílico, éter diisopropílico, éter terc.-butilmetílico, dioxano, anisolo e tetra-hidrofurano, nitrilos como o acetonitrilo e propionitrilo, álcoois como o metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol e butanol terciário, cetonas como a acetona e metiletilcetona, bem como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, 1,3-dimetilimidazolidina-2-ona e 1,2-dimetiltetra-hidro-2(1H)-pirimidina, de preferência cloreto de metileno, acetona, tolueno, éter terc.-butilmetílico e dimetilformamida. Podem-se também utilizar misturas dos solventes mencionados.

Como bases são considerados em geral compostos inorgânicos como hidróxidos de metais alcalinos e de metais alcalinoterrosos (p. ex. hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de cálcio), óxidos de metais alcalinos e de metais alcalinoterrosos (p. ex. óxido de lítio, óxido de sódio, óxido de cálcio e óxido de magnésio), hidretos de metais alcalinos e de metais alcalinoterrosos (p. ex. hidreto de lítio, hidreto de sódio, hidreto de potássio e hidreto de cálcio), amidas de metais alcalinos (p. ex. amida de lítio, amida de sódio e amida de potássio), carbonatos de metais alcalinos e de metais alcalinoterrosos (p. ex. carbonato de lítio e carbonato de cálcio), bem como hidrogenocarbonatos de metais alcalinos (p. ex. hidrogenocarbonato de sódio), compostos organometálicos, em especial alquilos de metais alcalinos (p. ex. como metil-lítio, butil-lítio, e fenil-lítio), halogenetos de alquilmagnésio (p. ex. cloreto de metilmagnésio) bem como alcoolatos de metais alcalinos e metais alcalinoterrosos (p. ex. metanolato de sódio, etanolato de sódio, etanolato de potássio, butanolato terciário de potássio e dimetoximagnésio), bem como bases orgânicas, p. ex. aminas terciárias como trimetilamina, trietilamina, tri-isopropiletilamina e N-metilpiperidina, piridina, piridina substituída como colidina, lutidina e 4-dimetilaminopiridina, bem como aminas bicíclicas.

São especialmente preferidos o hidróxido de sódio, o carbonato de potássio e o butanolato terciário de potássio.

As bases são geralmente utilizadas em quantidades equimolares, excedentárias ou eventualmente como solvente.

Pode ser vantajoso para a reacção adicionar uma quantidade catalítica de



um éter em coroa (p. ex. 18-coroa-6 ou 15-coroa-5).

A reacção pode também ser executada em sistemas bifásicos, constituídos por uma solução de hidróxidos alcalinos ou alcalinoterrosos ou carbonatos alcalinos ou alcalinoterrosos em água e uma fase orgânica (p. ex. hidrocarbonetos aromáticos e/ou halogenados). São considerados enquanto catalisadores de transferência de fase, por exemplo halogenetos de amónio e tetrafluoroborato de amónio (p. ex. cloreto de benziltriethylamónio, brometo de benziltributylamónio, cloreto de tetrabutylamónio, brometo de hexadeciltrimethylamónio ou tetrafluoroborato de tetrabutylamónio) bem como halogenetos de fosfónio (p. ex. cloreto de tetrafenilfosfónio e brometo de tetrafenilfosfónio).

Pode ser vantajoso para a reacção fazer reagir primeiro o 3-hidroxitriazolo com a base para formar o hidroxilato correspondente, o qual será então feito reagir com o derivado de benzilo.

As substâncias de partida necessárias à produção dos compostos I são conhecidos da EP-A 513 580 ou podem ser preparados a partir dos métodos aí descritos [Synthesis 1991, 181; Anal. Chim. Acta 185, 295 (1986); EP-A 336 567]

Os 3-hidroxitriazolos III são igualmente conhecidos da literatura e podem ser preparados segundo os métodos aí descritos [Chem. Ber. 56, 1794 (1923); DE-A 21 50 169; DE-A 22 00 436; US-A 4,433,148; J. Med. Chem. 33, 2772 (1990); Synthesis 1987, 986; DE-A 22 60 015; DE-A 24 17 970].

A redução dos compostos nitrados IV para as N-hidroxianilinas IVa é realizada de forma análoga aos métodos conhecidos da literatura, por exemplo com metais como zinco [cf. Ann. Chem. 316, 278 (1901)] ou com hidrogénio (cf. EP-A 085 890).

A reacção da N-hidroxianilina Va com os compostos de carbonilo VI é realizada sob condições alcalinas, em especial a temperaturas entre os -10 °C e 30 °C. Os solventes preferidos são o cloreto de metileno, o tolueno, o éter terc.-butilmetílico ou o acetato de etilo. As bases preferidas são o hidrogenocarbonato de sódio, carbonato de potássio, hidróxido de sódio ou solução de hidróxido de sódio aquosa.

Além disso obtêm-se os compostos da fórmula I, em que R⁴ não significa hidrogénio e R⁵ representa metilo, etilo, ciclopropilo ou metoxi, por exemplo

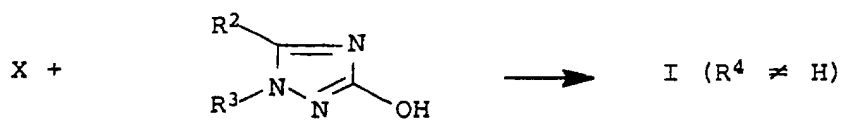
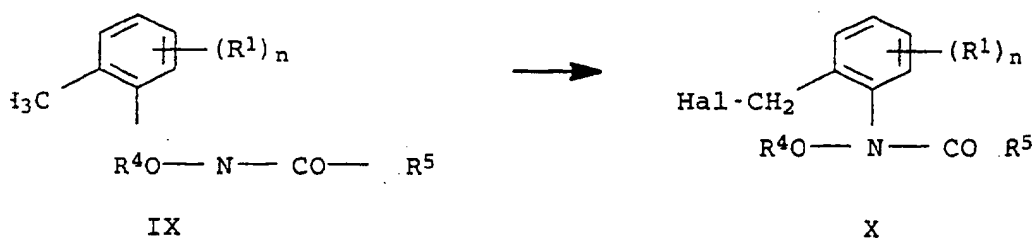
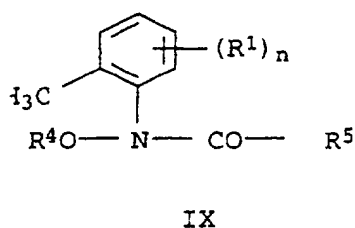
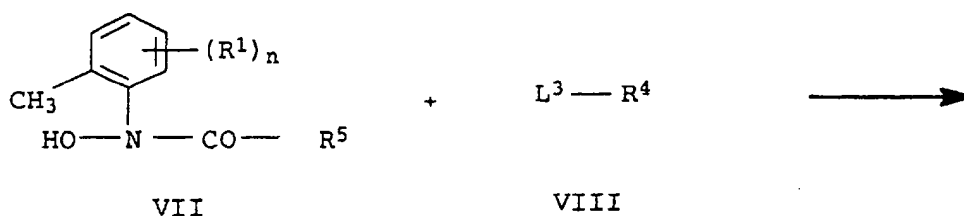
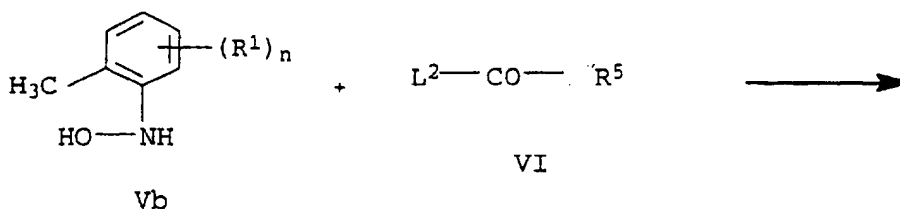
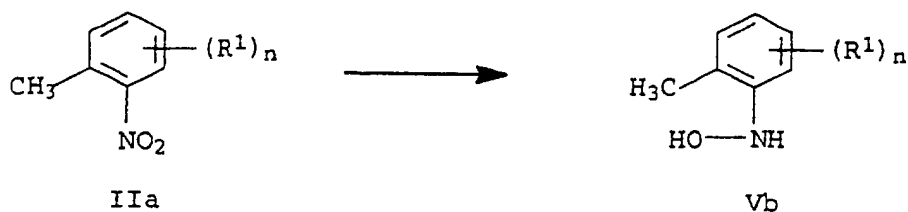


6

primeiro através de redução de um composto da fórmula IIa na hidroxianilina correspondente da fórmula Vb, transformação de Vb com um composto carbonilo da fórmula VI na anilida correspondente da fórmula VII, conversão de VII com um composto VIII na amida da fórmula IX, transformação subsequente de IX no halogeneto de benzilo da fórmula X e conversão de X em presença de uma base com um 3-hidroxitriazolo da fórmula III em I.

W. J. Jones

7



Na fórmula X Hal significa um átomo de halogénio, em especial cloro ou bromo.

L³ na fórmula VIII significa um grupo nucleófilo permutável, por exemplo halogénio (p. ex. cloro, bromo e iodo) ou um alquilsulfonato ou arilsulfonato de (p.

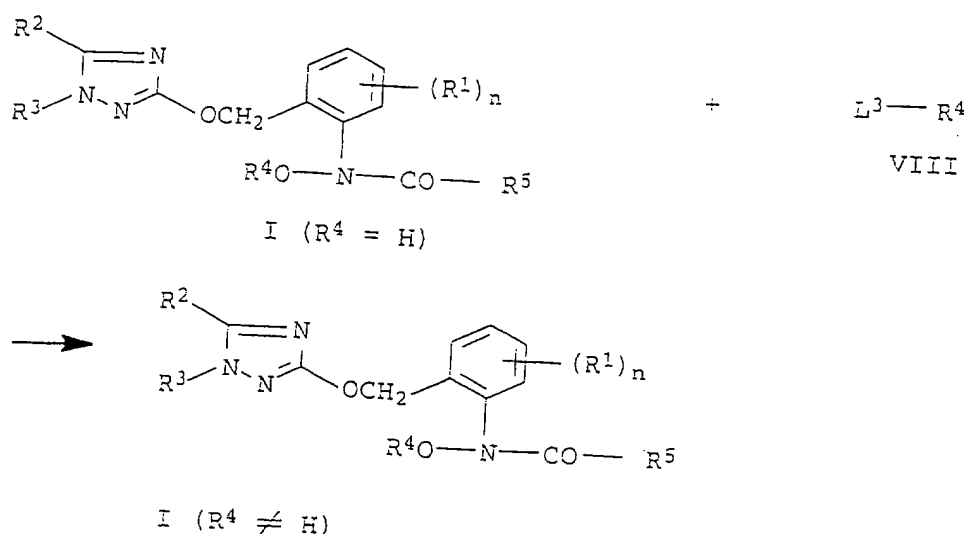
W. J. J. J.

ex. metilsulfonato, trifluorometilsulfonato, fenilsulfonato e 4-metilfenilsulfonato) e R^4 não representa hidrogénio.

As reacções são realizadas de forma análoga ao processo presentemente apresentado.

A halogenação dos compostos IX é realizada por radicais, podendo ser aplicados como agentes de halogenação, por exemplo, N-clorossuccinimida, N-bromossuccinimida, halogénios elementares (p. ex. cloro ou bromo) ou cloreto de tionilo, cloreto de sulfurilo, tricloreto de fósforo ou pentacloreto de fósforo. Normalmente utiliza-se ainda um iniciador de radicais (p. ex. azobisisobutironitrilo) ou executa-se a reacção sob irradiação (com raios UV). A halogenação é realizada de uma forma conhecida em si, num diluente orgânico habitual.

Os compostos I, nos quais R^4 não significa hidrogénio, são obtidos também através da reacção de um composto correspondente da fórmula I, em que R^4 significa hidrogénio, com um composto da fórmula VIII.



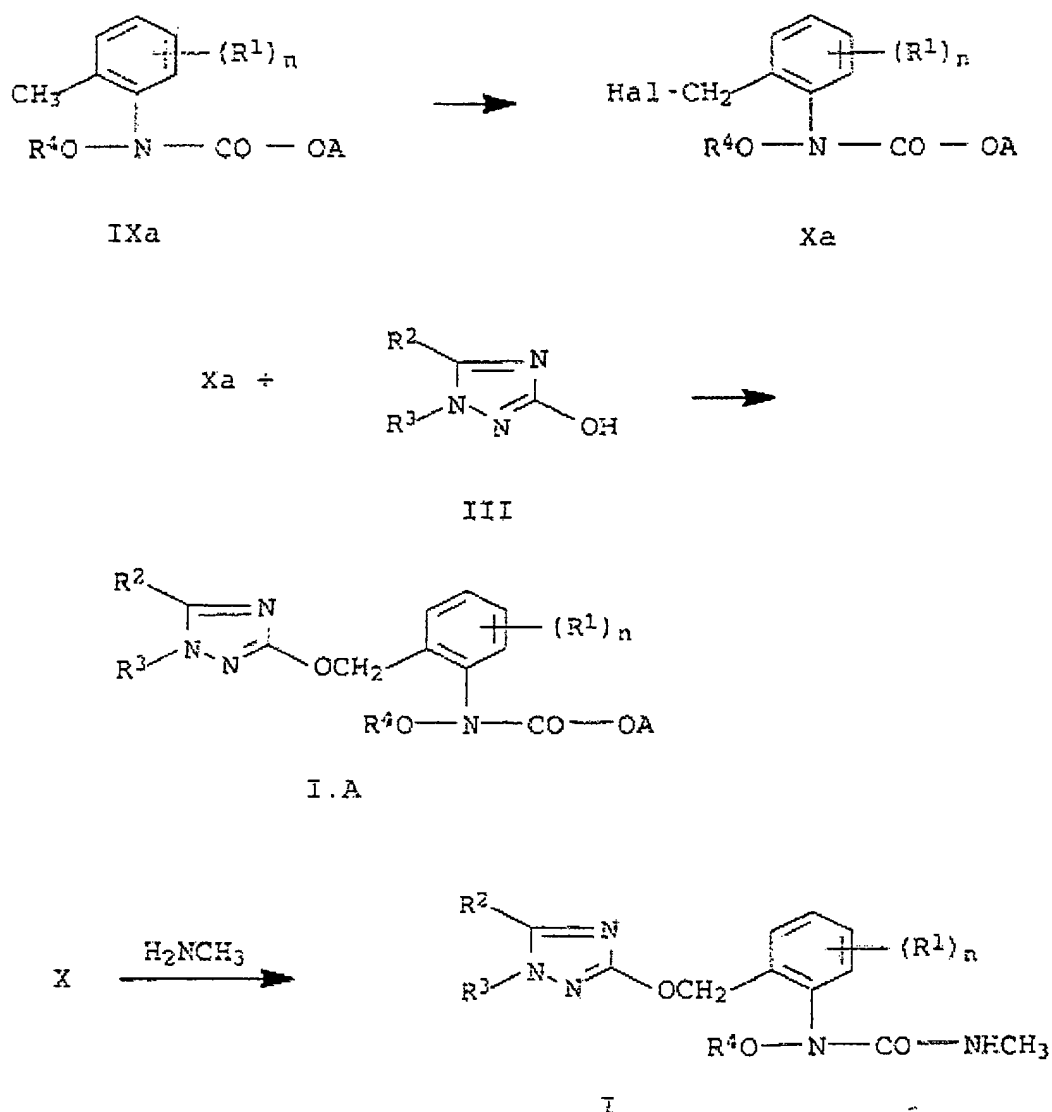
A reacção é realizada de uma forma conhecida em si, num solvente orgânico inerte, em presença de uma base, a temperaturas entre os -20°C e os 50°C .

Como bases servem especialmente hidrogenocarbonato de sódio, carbonato de potássio, hidróxido de sódio e soluções de hidróxido de sódio

aquosas.

Como solvente são utilizados especialmente acetona, dimetilformamida, tolueno, éter terc.-butilmetílico, acetato de etilo e metanol.

Os compostos da fórmula I em que R^5 representa metilamina são vantajosamente obtidos transformando-se uma benzilanilida da fórmula IXa no halogeneto de benzilo correspondente da fórmula Xa, transformando-se Xa em presença de uma base com um 3-hidroxitriazolo da fórmula III num composto da fórmula I.A e fazendo-se subsequentemente reagir I.A com metilamina em I.



Nas fórmulas IXa, Xa e I.A, A representa alquilo (em especial alquilo- C_1 - C_6) ou fenilo; Hal, na fórmula VIIIa representa halogênio (em especial cloro e bromo).

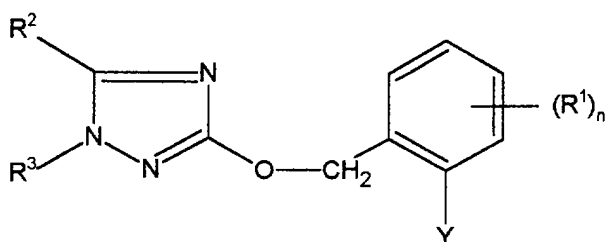
As reacções de IXa em Xa e de Xa em I.A são em geral e especialmente realizadas sob as condições presentemente descritas.

A reacção dos compostos I.A com metilamina é realizada a temperaturas entre os 0 °C e os 100 °C em substância (isenta de solvente) ou num solvente inerte ou numa mistura de solventes.

São especialmente apropriados como solventes água, éter terc.-butilmetílico e tolueno ou misturas destes. Pode ser vantajoso para o melhoramento da solubilidade dos eductos a adição de um dos seguintes solventes (como solubilizante): tetra-hidrofurano, metanol, dimetilformamida e éter etilenoglicólico.

A metilamina é normalmente utilizada numa quantidade excedentária até 100 % relativamente aos compostos ou é utilizada como solvente. No que se refere ao rendimento pode ser vantajoso realizar a reacção sob pressão.

A preparação dos compostos I é realizada através de produtos intermédios da fórmula XII



XII

em que n e R¹, R² e R³ possuem o significado atribuído na reivindicação 1 e Y representa os seguintes grupos:

Y NO₂, NHOH ou NHOR⁴, em que R⁴ possui o significado atribuído na reivindicação 1.

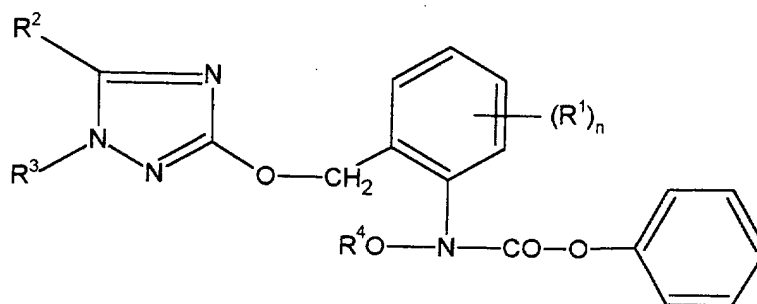
Em especial, são preferidos para a preparação produtos intermédios da fórmula XII em que Y representa NHOH.

Além disso são preferidos para a preparação produtos intermédios da fórmula XII em que Y representa NO₂.

Quanto à preparação dos compostos I, em que R⁵ representa metilamina,

W. J. J. J.

são utilizados produtos intermédios da fórmula geral XIII



XIII

em que os substituintes R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , bem como o índice n possuem o significado atribuído na reivindicação 1.

Do mesmo modo são preferidos os compostos XIII, em que R^4 representa hidrogénio, metilo ou etilo.

São também preferidos compostos XIII nos quais n representa 0 ou 1.

São especialmente preferidos os compostos XIII em que os substituintes e o índice possuem o seguinte significado:

n 0

R^4 hidrogénio, metilo ou etilo.

Os compostos I podem conter centro ácidos ou básicos e, em conformidade, constituir produtos de adição de ácido ou produtos de adição de base ou sais.

Os ácidos para os produtos de adição de ácido são, entre outros, ácidos minerais (p. ex. ácidos halogenídricos como ácido clorídrico e bromídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico), ácidos orgânicos (p. ex. ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido láctico, ácido málico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido p-toluenossulfónico, ácido dodecilbenzenossulfónico) ou outros compostos ácidos protónicos (p. ex. sacarina).

As bases para os produtos de adição de base são, entre outros, óxidos, hidróxidos, carbonatos ou hidrogenocarbonatos de metais alcalinos ou metais

alcalinoterrosos (p. ex. hidróxidos de potássio ou de sódio ou carbonato de potássio ou de sódio) ou compostos de amónio (p. ex. hidróxido de amónio).

Nas definições dos símbolos indicadas nas presentes fórmulas utilizaram-se por vezes noções colectivas, que representam em geral os seguintes substituintes:

halogénio: flúor, cloro, bromo e iodo;

alquilo- C_1 - C_4 ou C_1 - C_6 : resíduos de hidrocarbonetos saturados, de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 4 ou 6 átomos de carbono, p. ex. metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metil-propilo, 2-metilpropilo e 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metil-butilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-di-metilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo e 1-etil-2-metilpropilo;

halogenoalquilo- C_{1-4} : grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 4 átomos de carbono (tal como anteriormente mencionado), podendo estes ser substituídos em grupos, parcial ou totalmente, os átomos de hidrogénio por átomos de halogénio tal como anteriormente mencionado, p. ex. halogenoalquilo- C_1 - C_2 tal como clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo e pentafluoroetilo;

alquilcarbonilo- C_{1-4} : grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 4 átomos de carbono (tal como anteriormente mencionado), que estão ligados à estrutura através de um grupo carbonilo ($-CO-$);

alcoxi- C_{1-4} : grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 4 átomos de carbono (tal como anteriormente mencionado), que estão ligados à estrutura através de um átomo de oxigénio ($-O-$);

alcoxicarbonilo- C_{1-4} : grupos alcoxi de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 4 átomos de carbono (tal como anteriormente mencionado), que estão ligados à estrutura através de um grupo carbonilo ($-CO-$);

alquiltio- C_{1-4} : grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, com 1 a 4 átomos de



carbono (tal como anteriormente mencionado), que estão ligados à estrutura através de um átomo de enxofre (-S-);

cicloalquilo- C_{3-6} : resíduos de hidrocarbonetos monocíclicos, com 3 a 6 átomos de carbono, p. ex. ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclo-hexilo;

Piridilo, pirimidinilo, p. ex. 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo;

Os sistemas aromáticos ou heteroaromáticos mencionados para os resíduos podem, por seu lado, ser parcialmente ou totalmente halogenados, isto é os átomos de hidrogénio destes grupo podem ser parcialmente ou totalmente substituídos por átomos de halogénio como flúor, cloro, bromo, e iodo, de preferência flúor e cloro.

Estes sistemas aromáticos ou heteroaromáticos podem possuir a par dos átomos de halogénio indicados um a três dos seguintes substituintes:

Nitro;

Ciano;

alquilo- C_1-C_6 tal como anteriormente mencionado, preferencialmente metilo, etilo, 1-metiletilo, 1,1-dimetiletilo, butilo, hexilo, especialmente metilo e 1-metiletilo;

halogenalquilo- C_1-C_4 , tal como anteriormente mencionado, preferencialmente triclорометило, difluorometilo, trifluorometilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo e pentafluoroetilo;

alcoxi- C_1-C_4 , preferencialmente metoxi, etoxi, 1-metiletoxi e 1,1-dimetiletoxi, especialmente metoxi;

halogenoalcoxi- C_1-C_4 , especialmente halogenoalcoxi- C_1-C_2 , preferencialmente difluorometiloxi, trifluorometiloxi e 2,2,2-trifluoroetiloxi, especialmente difluorometiloxi;

alquilcarbonilo- C_1-C_4 como metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo, 1-metiletil-carbonilo, butilcarbonilo, 1-metilpropilcarbonilo, 2-metilpropilcarbonilo, 1,1-dimetiletilcarbonilo;

alcoxicarbonilo- C_1-C_4 como metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propiloxicarbonilo, 1-metil-etoxicarbonilo, butiloxicarbonilo, 1-metilpropiloxicarbonilo, 2-metilpropiloxi-carbonilo, 1,1-dimetiletoxicarbonilo;

cicloalquilo-C₃-C₆ como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclo-hexilo e ciclo-heptilo, preferencialmente ciclopropilo, ciclopentilo e ciclo-hexilo, especialmente ciclopropilo;

Quanto à sua actividade biológica são preferidos os compostos I em que n representa 0 ou 1, especialmente 0.

A presente invenção refere-se a compostos I de preferência em que R¹ representa halogénio, alquilo-C₁-C₄, halogenoalquilo-C₁-C₂, alcoxi-C₁-C₄ ou halogenoalcoxi-C₁-C₂.

Além disso são preferidos os compostos I em que R² representa nitro, halogénio, alquilo-C₁-C₄, halogenoalquilo-C₁-C₄, alcoxi-C₁-C₄ ou alcóxicarbonilo-C₁-C₄.

Além disso são preferidos os compostos I em que R³ representa alquilo-C₁-C₄ ou cicloalquilo-C₃-C₆.

Em especial são preferidos os compostos I em que R³ representa fenilo, benzilo, podendo o resíduo fenilo ser parcialmente ou totalmente halogenado e/ou

- um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo-C₁-C₆, halogenoalquilo-C₁-C₄, alcoxi-C₁-C₄, halogenoalcoxi-C₁-C₄, alcoxi-C₁-C₄-alquilo-C₁-C₄, cicloalquilo-C₃-C₆, alquilcarbonilo-C₁-C₄, alcóxicarbonilo-C₁-C₄, fenilo, fenoxi e fenil-alcoxi-C₁-C₄, em que os anéis fenilo podem ser parcial ou totalmente halogenados e/ou possuir um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo-C₁-C₄, halogenoalquilo-C₁-C₂, alcoxi-C₁-C₄, halogenoalcoxi-C₁-C₂, cicloalquilo-C₃-C₆, alquilcarbonilo-C₁-C₄ ou alcóxicarbonilo-C₁-C₄ e/ou
- um grupo CR'=NOR" em que R' significa hidrogénio ou alquilo-C₁-C₄ e R" representa alquilo-C₁-C₆ e/ou
- dois átomos de carbono do anel fenilo vizinhos através de uma ponte oxi-alcoxi-C₁-C₃ ou de uma ponte oxi-halogenoalcoxi-C₁-C₃.

Além disso são especialmente preferidos compostos I em que R³ representa piridilo ou pirimidilo, em que o anel heteroaromático pode ser parcial ou totalmente halogenado e/ou possuir um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo-C₁-C₄, halogenoalquilo-C₁-C₂, alcoxi-C₁-C₄, halogenoalcoxi-C₁-C₂,



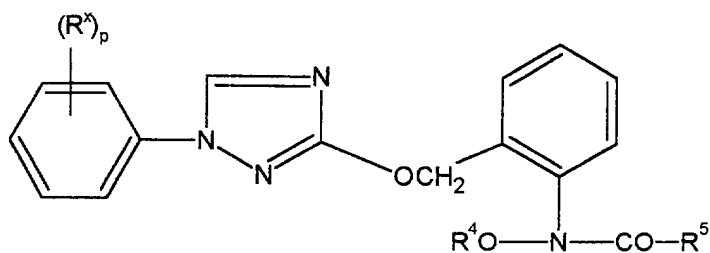
cicloalquilo-C₃-C₆, alquilcarbonilo-C₁-C₄ ou alcóxicarbonilo-C₁-C₄.

A presente invenção refere-se a compostos I em que R⁴ representa hidrogénio, alquilo-C₁-C₄ ou halogenoalquilo-C₁-C₂.

Os exemplos de compostos I especialmente preferidos encontram-se reunidos nos quadros.

Quadro 1:

Compostos da fórmula geral I.1, em que R⁴ representa metilo, R⁵ representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A



I.1

Quadro 2:

Compostos da fórmula geral I.1, em que R⁴ representa metilo, R⁵ representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 3:

Compostos da fórmula geral I.1, em que R⁴ representa metilo, R⁵ representa metoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

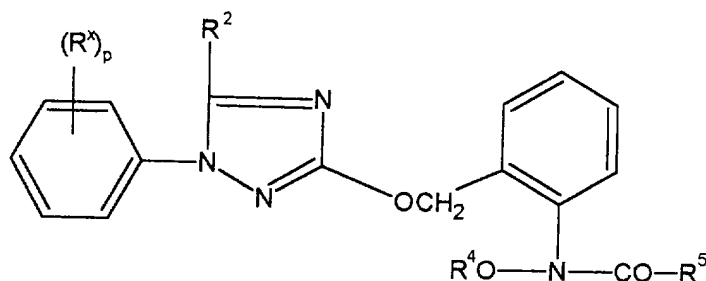
Quadro 4:

Compostos da fórmula geral I.1, em que R⁴ representa metilo, R⁵ representa metilamina e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 5:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R⁴ representa metilo, R⁵

representa metilo, R^2 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A



I.2

Quadro 6:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 7:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 8:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilamina, R^2 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 9:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilo, R^2 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 10:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha



do quadro A

Quadro 11:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 12:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilamina, R^2 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 13:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilo, R^2 representa cloro e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 14:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa cloro e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 15:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa cloro e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 16:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilamina, R^2 representa cloro e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 17:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilo, R^2 representa bromo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 18:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa bromo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 19:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa bromo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 20:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilamina, R^2 representa bromo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 21:

Compostos da fórmula geral I.1, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 22:

Compostos da fórmula geral I.1, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 23:

Compostos da fórmula geral I.1, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 24:

Compostos da fórmula geral I.1, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilamina e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 25:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilo, R^2 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 26:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa etilo, R^2 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 27:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metoxi, R^2 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 28:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilamina, R^2 representa metilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 29:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilo, R^2 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 30:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa etilo, R^2 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha

do quadro A

Quadro 31:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metoxi, R^2 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 32:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilamina, R^2 representa etilo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 33:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilo, R^2 representa cloro e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 34:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa etilo, R^2 representa cloro e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 35:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metoxi, R^2 representa cloro e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 36:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilamina, R^2 representa cloro e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 37:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilo, R^2 representa bromo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 38:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa etilo, R^2 representa bromo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 39:

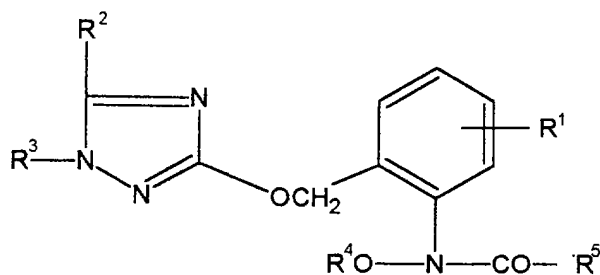
Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metoxi, R^2 representa bromo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 40:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa hidrogénio, R^5 representa metilamina, R^2 representa bromo e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 41:

Compostos da fórmula geral I.3, em que R^5 representa metilo e a combinação dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 e R^4 corresponde a um composto em cada caso de uma linha do quadro B



I.3

Quadro 42:

Compostos da fórmula geral I.3, em que R^5 representa etilo e a combinação dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 e R^4 corresponde a um composto respectivamente de uma linha do quadro B

Quadro 43:

Compostos da fórmula geral I.3, em que R^5 representa metoxi e a combinação dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 e R^4 corresponde a um composto respectivamente de uma linha do quadro B

Quadro 44:

Compostos da fórmula geral I.3, em que R^5 representa metilamina e a combinação dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 e R^4 corresponde a um composto respectivamente de uma linha do quadro B

Quadro 45:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilo, R^2 representa ciano e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 46:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa ciano e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 47:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa ciano e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 48:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5



representa metilamina, R^2 representa ciano e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 49:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilo, R^2 representa metoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 50:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa metoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 51:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa metoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 52:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilamina, R^2 representa metoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 53:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilo, R^2 representa etoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 54:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa etoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 55:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa etoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 56:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilamina, R^2 representa etoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 57:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilo, R^2 representa n-propoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 58:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa n-propoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 59:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa n-propoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 60:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilamina, R^2 representa n-propoxi e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 61:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5

W. J. J. J.

25

representa metilo, R^2 representa CF_3 e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 62:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa etilo, R^2 representa CF_3 e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 63:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metoxi, R^2 representa CF_3 e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro 64:

Compostos da fórmula geral I.2, em que R^4 representa metilo, R^5 representa metilamina, R^2 representa CF_3 e R^x_p representa um composto de uma linha do quadro A

Quadro A

N.º	R^x_p
1	H
2	2-F
3	3-F
4	4-F
5	2,4-F ₂
6	2,4,6-F ₃
7	2,3,4,5,6-F ₅
8	2,3-F ₂
9	2-Cl
10	3-Cl
11	4-Cl
12	2,3-Cl ₂
13	2,4-Cl ₂

N.º	R ^x _P
14	2,5-Cl ₂
15	2,6-Cl ₂
16	3,4-Cl ₂
17	3, 5-Cl ₂
18	2,3,4-Cl ₃
19	2,3,5-Cl ₃
20	2, 3, 6-Cl ₃
21	2,4,6-Cl ₃
22	2,4,5-Cl ₃
23	3,4,5-Cl ₃
24	2,3,4,6-Cl ₄
25	2,3,5,6-Cl ₄
26	2,3,4,5,6-Cl ₅
27	2-Br
28	3-Br
29	4-Br
30	2,4-Br ₂
31	2,5-Br ₂
32	2,6-Br ₂
33	2,4,6-Br ₃
34	2,3,4,5,6-Br ₅
35	2-I
36	3-I
37	4-I
38	2,4-I ₂
39	2-Cl, 3-F
40	2-Cl, 4-F
41	2-Cl, 5-F
42	2-Cl, 6-F
43	2-Cl, 3-Br
44	2-Cl, 4-Br
45	2-Cl, 5-Br

W. J. J. J. J.

27

N.º	R ^x _p
46	2-Cl, 6-Br
47	2-Br, 3-Cl
48	2-Br, 4-Cl
49	2-Br, 5-Cl
50	2-Br, 3-F
51	2-Br, 4-F
52	2-Br, 5-F
53	2-Br, 6-F
54	2-Br, 3-Cl
55	4-Cl
56	5-Cl
57	4-F
58	3-Cl, 5-F
59	3-Cl, 4-Br
60	3-Cl, 5-Br
61	3-F, 4-Cl
62	3-F, 4-Br
63	3-Br, 4-Cl
64	3-Br, 4-F
65	2, 6-Cl ₂ , 4-Br
66	2-CH ₃
67	3-CH ₃
68	4-CH ₃
69	2,3-(CH ₃) ₂
70	2, 4-(CH ₃) ₂
71	2,5-(CH ₃) ₂
72	2,6-(CH ₃) ₂
73	3,4-(CH ₃) ₂
74	3,5-(CH ₃) ₂
75	2,3,5-(CH ₃) ₃
76	2,3,4-(CH ₃) ₃
77	2,3,6-(CH ₃) ₃

W. J. J. J.

N.º	R ^x _p
78	2,4,5-(CH ₃) ₃
79	2,4,6-(CH ₃) ₃
80	3,4,5-(CH ₃) ₃
81	2-C ₂ H ₅
82	3-C ₂ H ₅
83	4-C ₂ H ₅
84	2,4-(C ₂ H ₅) ₂
85	2,6-(C ₂ H ₅) ₂
86	3,5-(C ₂ H ₅) ₂
87	2,4,6-(C ₂ H ₅) ₃
88	2-n-C ₃ H ₇
89	3-n-C ₃ H ₇
90	4-n-C ₃ H ₇
91	2-i-C ₃ H ₇
92	3-i-C ₃ H ₇
93	4-i-C ₃ H ₇
94	2,4-(i-C ₃ H ₇) ₂
95	2,6-(i-C ₃ H ₇) ₂
96	3,5-(i-C ₃ H ₇) ₂
97	2-s-C ₄ H ₉
98	3-s-C ₄ H ₉
99	4-s-C ₄ H ₉
100	2-t-C ₄ H ₉
101	3-t-C ₄ H ₉
102	4-t-C ₄ H ₉
103	2-CH ₃ , 4-t-C ₄ H ₉
104	2-CH ₃ , 6-t-C ₄ H ₉
105	2-CH ₃ , 4-i-C ₃ H ₇
106	2-CH ₃ , 5-i-C ₃ H ₇
107	3-CH ₃ , 4-i-C ₃ H ₇
108	2-ciclo-C ₆ H ₁₁
109	3-ciclo-C ₆ H ₁₁

W. J. Jones

N.º	R ^x _P
110	4-ciclo- C ₆ H ₁₁
111	2-Cl, 4-C ₆ H ₅
112	2-Br, 4-C ₆ H ₅
113	2-OCH ₃
114	3-OCH ₃
115	4-OCH ₃
116	2-OC ₂ H ₅
117	3-O-C ₂ H ₅
118	4-O-C ₂ H ₅
119	2-O-n-C ₃ H ₇
120	3-O-n-C ₃ H ₇
121	4-O-n-C ₃ H ₇
122	2-O-i-C ₃ H ₇
123	3-O-i-C ₃ H ₇
124	4-O-i-C ₃ H ₇
125	2-O-CH ₂ C ₆ H ₅
126	3-O-CH ₂ C ₆ H ₅
127	4-O-CH ₂ C ₆ H ₅
128	2-O-(CH ₂) ₃ C ₆ H ₅
129	4-O-(CH ₂) ₃ C ₆ H ₅
130	2,3-(OCH ₃) ₂
131	2,4-(OCH ₃) ₂
132	2,5-(OCH ₃) ₂
133	2,6-(OCH ₃) ₂
134	3,4-(OCH ₃) ₂
135	3,5-(OCH ₃) ₂
136	2-O-t-C ₄ H ₉
137	3-O-t-C ₄ H ₉
138	4-O-t-C ₄ H ₉
139	3-(3'-Cl-C ₆ H ₄)
140	4-(4'-CH ₃ -C ₆ H ₄)
141	2-O-C ₆ H ₅

Werner

N.º	R ^x _P
142	3-O-C ₆ H ₅
143	4-O-C ₆ H ₅
144	2-O- (2'-F-C ₆ H ₄)
145	3-O-(3'-Cl-C ₆ H ₄)
146	4-O- (4'-CH ₃ - C ₆ H ₄)
147	2,3,6-(CH ₃) ₃ , 4-F
148	2,3,6-(CH ₃) ₃ , 4-Cl
149	2,3,6-(CH ₃) ₃ , 4-Br
150	2,4-(CH ₃) ₂ , 6-F
151	2,4-(CH ₃) ₂ , 6-Cl
152	2,4-(CH ₃) ₂ , 6-Br
153	2-i-C ₃ H ₇ , 4-Cl, 5-CH ₃
154	2-Cl, 4-NO ₂
155	2-NO ₂ , 4-Cl
156	2-OCH ₃ , 5-NO ₂
157	2,4-Cl ₂ , 5-NO ₂
158	2,4-Cl ₂ , 6- NO ₂
159	2,6-Cl ₂ , 4- NO ₂
160	2,6-Br ₂ , 4- NO ₂
161	2,6-I ₂ , 4- NO ₂
162	2-CH ₃ , 5-i-C ₃ H ₇ , 4-Cl
163	2-CO ₂ CH ₃
164	3- CO ₂ CH ₃
165	4- CO ₂ CH ₃
166	2-CH ₂ -OCH ₃
167	3-CH ₂ -OCH ₃
168	4-CH ₂ -OCH ₃
169	2-Me-4-CH ₃ -CH(CH ₃)-CO
170	2-CH ₃ -4-(CH ₃ -C=NOCH ₃)
171	2-CH ₃ -4-(CH ₃ -C=NOC ₂ H ₅)
172	2-CH ₃ -4-(CH ₃ -C=NO-n-C ₃ H ₇)
173	2-CH ₃ -4-(CH ₃ -C=NO-i-C ₃ H ₇)

James

N.º	R ^x _P
174	2,5- (CH ₃) ₂ -4-(CH ₃ -C=NOCH ₃)
175	2,5- (CH ₃) ₂ -4-(CH ₃ -C=NOC ₂ H ₅)
176	2,5-(CH ₃ -4-(CH ₃ -C=NO-n-C ₃ H ₇)
177	2,5-(CH ₃) ₂ -4-(CH ₃ -C=NO-i-C ₃ H ₇)
178	2-C ₆ H ₅
179	3-C ₆ H ₅
180	4-C ₆ H ₅
181	2-(2'-F-C ₆ H ₄)
182	2-CH ₃ , 5-Br
183	2-CH ₃ , 6-Br
184	2-Cl, 3-CH ₃
185	2-Cl, 4-CH ₃
186	2-Cl, 5-CH ₃
187	2-F, 3-CH ₃
188	2-F, 4-CH ₃
189	2-F, 5-CH ₃
190	2-Br, 3-CH ₃
191	2-Br, 4-CH ₃
192	2-Br, 5-CH ₃
193	3-CH ₃ , 4-Cl
194	3-CH ₃ , 5-Cl
195	3-CH ₃ , 4-F
196	3-CH ₃ , 5-F
197	3-CH ₃ , 4-Br
198	3-CH ₃ , 5-Br
199	3-F, 4-CH ₃
200	3-Cl, 4-CH ₃
201	3-Br, 4-CH ₃
202	2-Cl, 4,5-(CH ₃) ₂
203	2-Br, 4,5-(CH ₃) ₂
204	2-Cl, 3,5-(CH ₃) ₂
205	2-Br, 3,5-(CH ₃) ₂

W. J. Jones

N.º	R ^X _P
206	2,6-Cl ₂ , 4-CH ₃
207	2,6-F ₂ , 4-CH ₃
208	2,6-Br ₂ , 4-CH ₃
209	2,4-Br ₂ , 6-CH ₃
210	2,4-F ₂ , 6-CH ₃
211	2,4-Br ₂ , 6-CH ₃
212	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-F
213	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-Cl
214	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-Br
215	3,5-(CH ₃) ₂ , 4-F
216	3,5-(CH ₃) ₂ , 4-Cl
217	3,5-(CH ₃) ₂ , 4-Br
218	2-CF ₃
219	3-CF ₃
220	4-CF ₃
221	2-OCF ₃
222	3-OCF ₃
223	4-OCF ₃
224	3-OCH ₂ CHF ₂
225	2-NO ₂
226	3-NO ₂
227	4-NO ₂
228	2-CN
229	3-CN
230	4-CN
231	2-CH ₃ , 3-Cl
232	2-CH ₃ , 4-Cl
233	2-CH ₃ , 5-Cl
234	2-CH ₃ , 6-Cl
235	2-CH ₃ , 3-F
236	2-CH ₃ , 4-F
237	2-CH ₃ , 5-F

W. J. J. J.

33

N.º	R ^x _P
238	2-CH ₃ , 6-F
239	2-CH ₃ , 3-Br
240	2-CH ₃ , 4-Br
241	2-Piridilo-2'
242	3-Piridilo-3'
243	4-Piridilo-4'

Quadro B

N.º	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	H	H	Ciclo-hexilo	CH ₃
2	H	H	Benzilo	CH ₃
3	H	H	2-Piridilo	CH ₃
4	H	H	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
5	H	H	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
6	H	Cl	Ciclo-hexilo	CH ₃
7	H	Cl	Benzilo	CH ₃
8	H	Cl	2-Piridilo	CH ₃
9	H	Cl	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
10	H	Cl	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
11	H	CH ₃	Ciclo-hexilo	CH ₃
12	H	CH ₃	Benzilo	CH ₃
13	H	CH ₃	2-Piridilo	CH ₃
14	H	CH ₃	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
15	H	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
16	H	H	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
17	H	H	Benzilo	C ₂ H ₅
18	H	H	Fenilo	C ₂ H ₅
19	H	H	2-Piridilo	C ₂ H ₅
20	H	H	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
21	H	H	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
22	H	Cl	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅

W. J. J. J.

34

N.º	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
23	H	Cl	Benzilo	C ₂ H ₅
24	H	Cl	Fenilo	C ₂ H ₅
25	H	Cl	2-Piridilo	C ₂ H ₅
26	H	Cl	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
27	H	Cl	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
28	H	CH ₃	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
29	H	CH ₃	Benzilo	C ₂ H ₅
30	H	CH ₃	Fenilo	C ₂ H ₅
31	H	CH ₃	2-Piridilo	C ₂ H ₅
32	H	CH ₃	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
33	H	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
34	3-F	H	Ciclo-hexilo	CH ₃
35	3-F	H	Benzilo	CH ₃
36	3-F	H	Fenilo	CH ₃
37	3-F	H	2-Piridilo	CH ₃
38	3-F	H	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
39	3-F	H	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
40	3-F	Cl	Ciclo-hexilo	CH ₃
41	3-F	Cl	Benzilo	CH ₃
42	3-F	Cl	Fenilo	CH ₃
43	3-F	Cl	2-Piridilo	CH ₃
44	3-F	Cl	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
45	3-F	Cl	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
46	3-F	CH ₃	Ciclo-hexilo	CH ₃
47	3-F	CH ₃	Benzilo	CH ₃
48	3-F	CH ₃	Fenilo	CH ₃
49	3-F	CH ₃	2-Piridilo	CH ₃
50	3-F	CH ₃	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
51	3-F	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
52	3-F	H	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
53	3-F	H	Benzilo	C ₂ H ₅

W. J. J. J.

N.º	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
54	3-F	H	Fenilo	C ₂ H ₅
55	3-F	H	2-Piridilo	C ₂ H ₅
56	3-F	H	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
57	3-F	H	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
58	3-F	Cl	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
59	3-F	Cl	Benzilo	C ₂ H ₅
60	3-F	Cl	Fenilo	C ₂ H ₅
61	3-F	Cl	2-Piridilo	C ₂ H ₅
62	3-F	Cl	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
63	3-F	Cl	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
64	3-F	CH ₃	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
65	3-F	CH ₃	Benzilo	C ₂ H ₅
66	3-F	CH ₃	Fenilo	C ₂ H ₅
67	3-F	CH ₃	2-Piridilo	C ₂ H ₅
68	3-F	CH ₃	S-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
69	3-F	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
70	6-Cl	H	Ciclo-hexilo	CH ₃
71	6-Cl	H	Benzilo	CH ₃
72	6-Cl	H	Fenilo	CH ₃
73	6-Cl	F-I	2-Piridilo	CH ₃
74	6-Cl	H	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
75	6-Cl	H	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
76	6-Cl	Cl	Ciclo-hexilo	CH ₃
77	6-Cl	Cl	Benzilo	CH ₃
78	6-Cl	Cl	Fenilo	CH ₃
79	6-Cl	Cl	2-Piridilo	CH ₃
90	6-Cl	Cl	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
91	6-Cl	Cl	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
82	6-Cl	CH ₃	Ciclo-hexilo	CH ₃
83	6-Cl	CH ₃	Benzilo	CH ₃
84	6-Cl	CH ₃	Fenilo	CH ₃

W. J. J. J.

N.º	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
85	6-Cl	CH ₃	2-Piridilo	CH ₃
86	6-Cl	CH ₃	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
87	6-Cl	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
88	6-Cl	H	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
89	6-Cl	H	Benzilo	C ₂ H ₅
90	6-Cl	H	Fenilo	C ₂ H ₅
91	6-Cl	H	2-Piridilo	C ₂ H ₅
92	6-Cl	H	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
93	6-Cl	H	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
94	6-Cl	Cl	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
95	6-Cl	Cl	Benzilo	C ₂ H ₅
96	6-Cl	Cl	Fenilo	C ₂ H ₅
97	6-Cl	Cl	2-Piridilo	C ₂ H ₅
98	6-Cl	Cl	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
99	6-Cl	Cl	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
100	6-Cl	CH ₃	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
101	6-Cl	CH ₃	Benzilo	C ₂ H ₅
102	6-Cl	CH ₃	Fenilo	C ₂ H ₅
103	6-Cl	CH ₃	2-Piridilo	C ₂ H ₅
104	6-Cl	CH ₃	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
105	6-Cl	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
106	6-CH ₃	H	Ciclo-hexilo	CH ₃
107	6-CH ₃	H	Benzilo	CH ₃
108	6-CH ₃	H	Fenilo	CH ₃
109	6-CH ₃	H	2-Piridilo	CH ₃
110	6-CH ₃	H	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
111	6-CH ₃	H	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
112	6-CH ₃	Cl	Ciclo-hexilo	CH ₃
113	6-CH ₃	Cl	Benzilo	CH ₃
114	6-CH ₃	Cl	Fenilo	CH ₃
115	6-CH ₃	Cl	2-Piridilo	CH ₃

Handwritten signature

N.º	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
116	6-CH ₃	Cl	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
117	6-CH ₃	Cl	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
118	6-CH ₃	CH ₃	Ciclo-hexilo	CH ₃
119	6-CH ₃	CH ₃	Benzilo	CH ₃
120	6-CH ₃	CH ₃	Fenilo	CH ₃
121	6-CH ₃	CH ₃	2-Piridilo	CH ₃
122	6-CH ₃	CH ₃	5-Cl-piridilo-2	CH ₃
123	6-CH ₃	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo-2	CH ₃
124	6-CH ₃	H	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
125	6-CH ₃	H	Benzilo	C ₂ H ₅
126	6-CH ₃	H	Fenilo	C ₂ H ₅
127	6-CH ₃	H	2-Piridilo	C ₂ H ₅
128	6-CH ₃	H	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
129	6-CH ₃	H	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
130	6-CH ₃	Cl	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
131	6-CH ₃	Cl	Benzilo	C ₂ H ₅
132	6-CH ₃	Cl	Fenilo	C ₂ H ₅
133	6-CH ₃	Cl	2-Piridilo	C ₂ H ₅
134	6-CH ₃	Cl	5-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
135	6-CH ₃	Cl	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅
136	6-CH ₃	CH ₃	Ciclo-hexilo	C ₂ H ₅
137	6-CH ₃	CH ₃	Benzilo	C ₂ H ₅
138	6-CH ₃	CH ₃	Fenilo	C ₂ H ₅
139	6-CH ₃	CH ₃	2-Piridilo	C ₂ H ₅
140	6-CH ₃	CH ₃	S-Cl-piridilo-2	C ₂ H ₅
141	6-CH ₃	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo-2	C ₂ H ₅

Os compostos de acordo com a presente invenção da fórmula I são adequados para o combate de fungos e parasitas animais das classes dos insectos, aracnídeos e nemátodos. Podem ser aplicados na protecção de plantas, bem como nos sectores da higiene, protecção de alimentos e veterinário como fungicidas e agentes parasiticidas.

Entre os insecto parasitas contam-se:

da ordem das borboletas (Lepidoptera) por exemplo *Adoxophyes orana*, *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Chilo partellus*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cnaphalocrocis medinalis*, *Crocidolomia binotalis*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Feitia subterranea*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Manduca sexta*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Mocis repanda*, *Operophtera brumata*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Pandemis heparana*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Platynota stultana*, *Plutella xylostella*, *Prays citri*, *Prays oleae*, *Prodenia sunia*, *Prodenia ornithogalli*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sesamia inferens*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Syllepta derogata*, *Synanthedon myopaeformis*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni*, *Tryporyza incertulas*, *Zeiraphera canadensis*, ferner *Galleria mellonella* e *Sitotroga cerealella*, *Ephestia cautella*, *Tineola bisselliella*;

da ordem dos escaravelhos (Coleoptera) por exemplo *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Apion vorax*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorhynchus assimilis*, *Ceuthorhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Dendroctonus refipennis*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllophaga* sp., *Phyllotreta*

chrysocephala, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata, Popillia japonica, Psylliodes napi, Scolytus intricatus, Sitona lineatus, ferner Bruchus rufimanus, Bruchus pisorum, Bruchus lentis, Sitophilus granaria, Lasioderma serricorne, Oryzaephilus surinamensis, Rhyzopertha dominica, Sitophilus oryzae, Tribolium castaneum, Trogoderma granarium, Zabrotes subfasciatus;

da ordem dos dípteros (Diptera) por exemplo Anastrepha ludens, Ceratitis capitata, Contarinia sorghicola, Dacus cucurbitae, Dacus oleae, Dasineura brassicae, Delia coarctata, Delia radicum, Hydrellia griseola, Hylemyia platura, Liriomyza sativae, Liriomyza trifolii, Mayetiola destructor, Orseolia oryzae, Oscinella frit, Pegomya hyoscyami, Phorbia antiqua, Phorbia brassicae, Phorbia coarctata, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Tipula oleracea, Tipula paludosa, ferner Aedes aegypti, Aedes vexans, Anopheles maculipennis, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Cordylobia anthropophaga, Culex pipiens, Fannia canicularis, Gasterophilus intestinalis, Glossina morsitans, Haematobia irritans, Haplodiplosis equestris, Hypoderma lineata, Lucilia caprina, Lucilia cuprina, Lucilia sericata, Musca domestica, Muscina stabulans, Oestrus ovis, Tabanus bovinus, Simulium damnosum;

da ordem dos tripes (Thysanoptera) por exemplo Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella tritici, Haplothrips tritici, Scirtothrips citri, Thrips oryzae, Thrips palmi, Thrips tabaci;

da ordem dos himenópteros (Hymenoptera) por exemplo Athalia rosae, Atta cephalotes, Atta sexdens, Atta texana, Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea, Iridomyrmex humilis, Iridomyrmex purpureus, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata, Solenopsis invicta, Solenopsis richteri;

da ordem dos percevejos (Heteroptera) por exemplo Acrosternum hilare, Blissus leucopterus, Cyrtopeltis notatus, Dysdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phyllopus, Lygus hesperus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, Nezara viridula, Piesma quadrata, Solubea insularis, Thyanta perditor;

da ordem dos homópteros (Homoptera) por exemplo Acyrthosiphon onobrychis, Acyrthosiphon pisum, Adelges laricis, Aonidiella aurantii, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis gossypii, Aphis pomi, Aulacorthum solani, Bemisia

W. J. ...

tabaci, *Brachycaudus cardui*, *Brevicoryne brassicae*, *Dalbulus maidis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Empoasca fabae*, *Eriosoma lanigerum*, *Laodelphax striatella*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzus persicae*, *Myzus cerasi*, *Nephotettix cincticeps*, *Nilaparvata lugens*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Planococcus citri*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Psylla pyricol*, *Quadraspidotus perniciosus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Saissetia oleae*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspidus articulatus*, *Sitobion avenae*, *Sagatella furcifera*, *Toxoptera citricida*, *Trialeurodes abutilonea*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Viteus vitifolii*;

da ordem das térmites (Isoptera) por exemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Macrotermes subhyalinus*, *Odontotermes formosanus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis*;

da ordem dos ortópteros (Orthoptera) por exemplo *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus*, *Schistocerca gregaria*, ferner *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*;

da ordem dos aracnídeos por exemplo ácaros fitófagos como o *Aculops lycopersicae*, *Aculops pelekassi*, *Aculus schlechtendali*, *Brevipalpus phoenicis*, *Bryobia praetiosa*, *Eotetranychus carpini*, *Eutetranychus banksii*, *Eriophyes sheldoni*, *Oligonychus pratensis*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Tarsonemus pallidus*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus urticae*, Zecken wie *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Rhipicephalus appendiculatus* e *Rhipicephalus evertsi* sowie tierparasitische Milben wie *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis* e *Sarcoptes scabiei*;

da classe dos nemátodos por exemplo Wurzelgallennematoden, p. ex. *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, zystenbildende Nematoden, p. ex. *Globodera pallida*, *Globodera rostochiensis*, *Heterodera*

avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, endoparasitas migratórios e nemátodes semi-endoparasíticos p. ex. Heliocotylenchus multicinctus, Hirschmanniella oryzae, Hoplolaimus spp, Pratylenchus brachyurus, Pratylenchus fallax, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus vulnus, Radopholus similis, Rotylenchus reniformis, Scutellonema bradys, Tylenchulus semipenetrans, Stocke e Blattnematoden p. ex. Anguina tritici, Aphelenchoides besseyi, Ditylenchus angustus, Ditylenchus dipsaci, vectores virais, p. ex. Longidorus spp, Trichodorus christei, Trichodorus viruliferus, Xiphinema index, Xiphinema mediterraneum.

As substâncias activas podem ser empregues enquanto tal, sob a forma das suas formulações ou das formas de aplicação preparadas a partir destas, p. ex., sob a forma e soluções, pós, suspensões ou dispersões, emulsões, dispersões oleosas, pastas, agentes pulverulentos, agentes de pulverização, granulados de pulverização directa através de pulverização, nebulização, atomização ou rega. As formas de aplicação dependem muito dos objectivos de utilização, em qualquer dos casos devem proporcionar uma distribuição o mais fina possível da substância activa de acordo com a presente invenção.

Os compostos da fórmula I possuem também em parte uma actividade sistémica como fungicidas. Podem ser aplicados como fungicidas para folhas e solos contra um largo espectro de fungos patogénicos das plantas, em especial da classe dos ascomicetes, deuteromicetes, ficomicetes e basidiomicetes.

Revestem-se de um especial significado no combate de uma série de fungos em várias culturas tais como trigo, centeio, cevada, aveia, arroz, milho, erva, algodão, soja, café, cana do açúcar, vinha, plantas fruteiras ou ornamentais e legumes como pepinos, feijões e abóboras, bem como nas sementes destas plantas.

Em especial os compostos I são adequados para o combate das seguintes doenças das plantas:

- * Erysiphe graminis (míldio verdadeiro) dos cereais,
- * Erysiphe cichoracearum e Sphaerotheca fuliginea das abóboras,
- * Podosphaera leucotricha das maçãs,
- * Uncinula necator das videiras,
- * Tipos de puccinia dos cereais, Tipos de Rhizoctonia do algodão e erva,

- * Tipos de Ustilago dos cereais e cana do açúcar,
- * Venturia inaequalis (crostas) das maçãs, Tipos de Helminthosporium dos cereais,
- * Septoria nodorum do trigo,
- * Botrytis cinerea (cavalo pardo) do morango, videira ,
- * Cercospora arachidicola das nozes,
- * Pseudocercospora herpotrichoides do trigo e cevada,
- * Pyricularia oryzae do arroz,
- * Phytophthora infestans da batata e tomate,
- * Tipos de Fusarium e Verticillium de várias plantas ,
- * Plasmopara viticola da videira,
- * Tipos de Alternaria dos legumes e fruta.

Os novos compostos podem também ser utilizados na protecção de materiais (protecção da madeira), p. ex. contra Paecilomyces variotii.

Podem ser transformados nas seguintes formulações, como soluções, emulsões, suspensões, pós, pós micronizados, pastas ou granulados. As formas de aplicação dependem do objectivo da utilização, em qualquer dos casos devem proporcionar uma distribuição o mais fina possível da substância activa .

As formulações são preparadas de um modo conhecido, p. ex. através de diluição da substância activa com solventes e/ou agentes de carga, facultativamente com emulsionantes e dispersantes, em que, no caso de se utilizar água como diluente, se podem utilizar outros solventes orgânicos como solventes adjuvantes.

São especialmente tidos em conta como adjuvantes:

- solventes tais como compostos aromáticos (p. ex. xileno), compostos aromáticos clorados (p. ex. clorobenzenos), parafinas (p. ex. fracções de petróleo em bruto) álcoois (p. ex. metanol, butanol), cetonas (p. ex. ciclo-hexanona), aminas (p. ex. etanolamina, dimetilformamida) e água;
- agentes de carga tais como pós minerais (p. ex. caulino, terras de diatomácias, talco, giz) e pós minerais sintéticos (p. ex. ácido salicílico

de elevada dispersão, silicatos);

- agentes emulsionantes tais como emulsionantes não ionogénicos e aniónicos (p. ex. éter polioxietilénico de álcool gordo, alquilsulfonatos e arilsulfonatos) e
- agentes dispersantes tais como lixívia de lenhina ao sulfito e metilcelulose.

São consideradas como substâncias com actividade superficial os sais alcalinos, alcalinoterrosos e de amónio de ácidos sulfónicos aromáticos, p. ex. ácido lenhinossulfónico, fenolsulfónico, naftalenossulfónico e dibutilnaftalenossulfónico, bem como de ácidos gordos, sulfonatos de alquilo e de alquilarilo, sulfatos de alquilo, de éter laurílico e de álcoois gordos, bem como sais de hexadecanóis, heptadecanóis e octadecanóis sulfatados, bem como éter glicólico de ácido gordo, produtos da condensação de naftaleno sulfonado e seus derivados com formaldeído, produtos da condensação do naftaleno ou dos ácidos naftalenossulfónicos com fenol e formaldeído, éter polioxietileno-octilfenólico, iso-octilfenol, octilfenol ou nonilfenol etoxilado, éter alquilfenólico, éter tributilfenilpoliglicólico, alquilarilpoliéter-álcoois, álcool isotridecílico, condensados de óxido de etileno de álcoois gordos, óleo de rícino etoxilado, éter polioxietileno-alquílico ou polioxipropileno, acetato de éter álcool láurico-poliglicólico, ésteres de sorbitol, lixívias de lenhina-sulfito ou metilcelulose.

As formas de utilização aquosas podem ser preparadas a partir de concentrados de emulsão, dispersões, pastas, pós reticuláveis ou granulados dispersáveis em água através da adição de água. Para a preparação de emulsões pastas ou dispersões aquosas, os substratos podem ser homogeneizados isoladamente ou com um óleo ou solvente, através de um agente de reticulação, adesivo, dispersante ou emulsionante. Porém, podem-se também preparar a partir da substância activa concentrados à base de agentes de reticulação, adesivos, dispersantes ou emulsionantes e eventualmente concentrados à base de solventes ou óleo, adequados para uma diluição com água.

Podem-se preparar agentes pulverulentos ou agentes de dispersão ou de pulverização através de mistura ou de moagem conjunta das substâncias activas com um agente de carga sólido.



Granulados, p. ex. granulados revestidos, impregnados e homogêneos, podem ser preparados através de ligação das substâncias activas a agentes de carga sólidos.

Os agentes de carga sólidos são terras minerais como gel de sílica, ácidos silícicos, géis de sílica, silicatos, talco, caulino, pedra calcária, calcário, giz, argila friável, loesse, argila, dolomite, terras de diatomácias, sulfato de cálcio e de magnésio, óxido de magnésio, plásticos moídos, adubos, tal como sulfato de amónio, fosfato de amónio, nitrato de amónio, ureia e produtos vegetais tais como farinha de trigo, pó de casca de árvores, de madeira e de cascas de noz, pó de celulose ou outros agentes de carga sólidos. As concentrações de substância activa nos preparados prontos a utilizar podem variar amplamente.

De um modo muito geral os agentes contêm entre 0,0001 e 95 % em peso de substância activa.

As formulações com mais de 95 % em peso podem ser aplicadas com bastante sucesso segundo o processo de *Ultra-Low-Volume* (ULV), em que se pode utilizar apenas a substância activa sem aditivos.

Para uma utilização como fungicida são aconselháveis concentrações entre os 0,01 e os 95 % em peso, de preferência entre os 0,5 e os 90 % em peso de substância activa. Para uma utilização como insecticida são consideradas formulações com 0,0001 a 10 % em peso, de preferência 0,01 a 1 % em peso de substância activa.

As substâncias activas são normalmente utilizadas num grau de pureza de 90 % a 100 %, de preferência entre 95 % e 100 % (segundo o espectro de RMN).

Constituem exemplos destes preparados:

- I. uma solução de 90 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção e 10 partes em peso de N-metil- α -pirrolidona, adequada a uma aplicação sob a forma de gotas minúsculas;
- II. uma solução de 20 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção numa mistura de 80 partes em peso de

benzeno alquilado, 10 partes em peso de um produto da adição de 8 a 10 mol de óxido de etileno em 1 mol de N-monoetanolamida do ácido oleico, 5 partes em peso de sal de cálcio do ácido dodecilbenzenosulfônico, 5 partes em peso do produto da adição de 40 mol de óxido de etileno em 1 mol de óleo de rícino; através de uma distribuição fina da formulação em água obtém-se uma dispersão.

- III. uma solução de 20 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção numa mistura de 40 partes em peso de ciclo-hexanona, 30 partes em peso de isobutanol, 20 partes em peso do produto da adição de 7 mol de óxido de etileno em 1 mol de iso-octilfenol e 10 partes em peso do produto da adição de 40 mol de óxido de etileno em 1 mol de óleo de rícino; através de uma distribuição fina da formulação obtém-se uma dispersão.
- IV. uma dispersão aquosa de 20 partes em peso de um compostos I de acordo com a presente invenção numa mistura constituída por 25 partes em peso de ciclo-hexanona, 65 partes em peso de uma reacção e óleo mineral com um ponto de ebulição entre 210 e 280 °C e 10 partes em peso do produto da adição de 40 mol de óxido de etileno em 1 mol de óleo e rícino; através de uma distribuição fina da formulação em água obtém-se uma dispersão.
- V. uma mistura moída num moinho de martelos, constituída por 20 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção, 3 partes em peso do sal de sódio do ácido diisobutilnaftaleno- α -sulfônico, 17 partes em peso do sal de sódio de um ácido lenhinos-sulfônico de uma lixívia de sulfito e 60 partes em peso de um gel de ácido silícico em pó; através de distribuição fina da mistura em água obtém-se um caldo de pulverização.
- VI. uma mistura íntima constituída por 3 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção e 97 partes em peso de caulino moído fino; este pó contém 3 % em peso de substância activa;
- VII. uma mistura íntima de 30 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção, 92 partes em peso de um gel de

ácido silícico em pó e 8 partes em peso de óleo de parafina que foi pulverizado sobre a superfície deste gel de ácido silícico; esta preparação confere à substância activa uma boa capacidade de aderência;

VIII. uma dispersão aquosa estável de 40 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção, 10 partes em peso do sal de sódio de um condensado de ácido fenosulfónico-ureia-formaldeído, 2 partes em peso de gel de sílica e 48 partes em peso de água, que pode ser ainda mais diluída.

IX. uma dispersão oleosa estável de 20 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção, 2 partes em peso do sal de cálcio do ácido dodecilbenzenossulfónico, 8 partes em peso de éter de ácido gordo poliglicólico, 2 partes em peso do sal de sódio de um condensado de ácido fenolsulfónico-ureia-formaldeído e 68 partes em peso de um óleo mineral parafínico;

X. uma mistura moída em moinho de martelos constituída por 10 partes em peso de um composto I de acordo com a presente invenção, 4 partes em peso de um sal de sódio do ácido diisobutilnaftaleno- α -sulfónico, 20 partes em peso do sal de sódio de um ácido lenhinos-sulfónico de uma lixívia de sulfito, 38 partes em peso de gel de ácido silícico e 38 partes em peso de caulino. Através de uma distribuição fina da mistura em 10 000 partes em peso de água obtém-se um caldo de pulverização que contém 0,1 % em peso da substância activa .

Os compostos I são utilizados tratando as sementes, as plantas, os materiais ou os solos atacados ou em perigo de serem atacados por fungos com uma quantidade com eficácia fungicida da substância activa.

A utilização tem lugar antes ou depois da infecção dos materiais, plantas ou sementes pelos fungos.

As quantidades a utilizar situam-se, conforme o tipo de efeito desejado, entre 0,02 e 3 kg de substância activa por ha, de preferência entre 0,1 e 1 kg/ha.

No caso do tratamento de sementes são geralmente necessárias quantidades da substância activa entre 0,001 a 50 g, de preferência 0,01 a 10 g por quilograma de sementes.

A quantidade de substância activa utilizada para o combate de parasitas, em condições ao ar livre situa-se entre 0,02 a 10, de preferência 0,1 a 2,0 kg/ha.

Os compostos I, isolados ou em combinação com herbicidas ou fungicidas, podem ainda ser aplicados conjuntamente, misturados com outros agentes protectores de plantas, por exemplo com reguladores e crescimento ou com agentes para o combate de parasitas ou bactérias. Reveste-se ainda de interesse a possibilidade de mistura de adubos ou de soluções salinas minerais, utilizados para corrigir carências de nutrientes ou de elementos vestigiais.

Os agentes protectores de plantas e adubos podem ser adicionados aos agentes de acordo com a presente invenção numa proporção entre 1:10 a 10:1, eventualmente imediatamente antes da aplicação (Tankmix). No caso de misturas de fungicidas ou de insecticidas, obtém-se em muitos casos um aumento do espectro de actividade fungicida.

A lista de fungicidas que se segue, em conjunto com os quais os compostos de acordo com a presente invenção podem ser utilizados, tem por objectivo o esclarecimento das possibilidades de combinação sem, porém, as limitar:

enxofre, ditiocarbamato e seus derivados tais como dimetilditiocarbamato férrico, dimetilditiocarbamato de zinco, etilenobisditiocarbamato de zinco, etilenobisditiocarbamato de manganês, etilenodiamina-bis-ditiocarbamato de manganês e zinco, disulfureto de tetrametiltiuram, complexo de amoníaco de (N,N-etileno-bis-ditiocarbamato) de zinco, complexo de amoníaco de (N,N'-propileno-bis-ditiocarbamato) de zinco, (N,N'-propileno-bis-ditiocarbamato) de zinco, dissulfureto de N,N'-polipropileno-bis-(tiocarbamoílo); derivados nitrados tais como dinitro-(1-metil-heptil)-fenilcrotonato, 2-sec-butil-4,6-dinitrofenil-3,3-dimetilacrilato, 2-sec-butil -4,6-dinitrofenil-isopropilcarbonato, 5-nitro-isoftalato de di-isopropilo;

substâncias heterocíclicas como acetato de 2-heptadecil-2-imidazolina, 2,4-

-dicloro-6-(o-cloroanilino)-s-triazina, O,O-dietil-ftalimidofosfonotioato, 5-amino-1- β -[bis-(dimetilamino)-fosfinil]-3-fenil-1,2,4-triazolo, 2,3-diciano-1,4-ditioantraquinona, 2-tio-1,3-ditiolo-p-[4,5-b]quinoxalina, 1-(butil-carbamoíl)-2-benzimidazol-carbamato de metilo, 2-metoxycarbonilamino-benzimidazolo, 2-(fúril-(2))-benzimidazolo, 2-(tiazolil-(4))-benzimidazolo, N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-tetra-hidroftalimida, N-triclorometiltio-tetra-hidroftalimida, N-triclorometiltioftalimida, diamida de ácido N-dicloro-fluorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfúrico, 5-etoxi-3-triclorometil-1,2,3-tiadiazolo, 2-rodanometiltiobenzotiazolo, 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenzeno, 4-(2-clorofenil-hidrazono)-3-metil-5-isoxazolona, 1-óxido de piridina-2-tio, 1,8-hidroxiquinolina ou os seus sais de cobre, 2,3-di-hidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiina, dióxido de 2,3-di-hidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiina-4,4, anilida do ácido 2-metil-5,6-di-hidro-4H-pirano-3-carboxílico, anilida do ácido 2-metil-furano-3-carboxílico, anilida do ácido 2,5-dimetil-furano-3-carboxílico, anilida do ácido 2,4,5-trimetil-furano-3-carboxílico, hexilamida do ácido 2,5-dimetil-furano-3-carboxílico, amida do ácido N-ciclo-hexil-n-metoxi-2,5-dimetil-furano-3-carboxílico, anilida do ácido 2-metil-benzóico, anilida do ácido 2-iodobenzóico, N-formil-N-morfolina-2,2,2-tricloroetilacetal, piperazina-1,4-diilbis-(1-(2,2,2-tricloro-etil)-formamida, 1-(3,4-dicloroanilino)-1-formilamino-2,2,2-tricloroetano, 2,6-dimetil-N-tridecil-morfolina ou os seus sais, 2,6-dimetil-N-ciclododecil-morfolina ou os seus sais, N-[3-(p-tert.-butilfenil)-2-metilpropil]-cis-2,6-dimetilmorfolina, N-[3-(p-tert.-butilfenil)-2-metilpropil]-piperidina, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-dioxolano-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazolo 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-n-propil-1,3-dioxolano-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazolo, N-(n-propil)-N-(2,4,6-triclorofenoxietil)-N'-imidazol-il-ureia, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanol, α -(2-clorofenil)- α -(4-clorofenil)-5-pirimidina-metanol, 5-butil-2-dimetilamino-4-hidroxi-6-metil-pirimidina, bis-(p-clorofenil)-3-piridinametanol, 1,2-bis-(3-etoxycarbonil-2-tioureído)-benzeno, 1,2-bis-(3-metoxycarbonil-2-tioureído)-benzeno,

bem como vários fungicidas, tais como acetato de dodecilguanidina, 3-[3-(3,5-dimetil-2-oxiciclo-hexil)-2-hidroxietil]-glutarimida, hexaclorobenzeno, DL-metil-N-(2,6-dimetil-fenil)-n-furoílo (2)-alaninato, éster metílico da DL-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(2'-metoxiacetil)-alanina, N-(2,6-dimetilfenil)-N-cloroacetil-D,L-2-aminobutirolactona, éster metílico da DL-N-(2,6-

-dimetilfenil)-N-(fenilacetil) -alanina, 5-metil-5-vinil-3-(3,5-diclorofenil)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidina, 3-[3,5-diclorofenil(-5-metil-5-metoximetil)-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-diclorofenil)-1-isopropilcarbamoil-hidantoína, imida do ácido N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboxílico, 2-ciano-[N-(etilaminocarbonil)-2-metoximino]-acetamida, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-pentil]-1H-1,2,4-triazolo, álcool 2,4-difluoro- α -(1H-1,2,4-triazolil-1-metil)-benzidrílico, N-(3-cloro-2,6-dinitro-4-trifluorometil-fenil)-5-trifluorometil-3-cloro-2-aminopiridina, 1-((bis-(4-fluorofenil)-metilsilil)-metil)-1H-1,2,4-triazolo.

Exemplos de síntese

As instruções reproduzidas nos presentes exemplos de síntese foram submetidos a modificação correspondente dos compostos de partida para a obtenção de outros compostos I. Os compostos obtidos desta forma são apresentados no quadro subsequente com os dados físicos.

1. N-(2-(N'-(o-clorofenil)-5'-metil-triazolil-3'-oximetil)-fenil)-N-metoxi-carbamato de metilo (Quadro, n.º 11)

Uma mistura de 3,3 g (grau de pureza de cerca de 80 %, $n_D^{20} = 10$ mmol) de N-(2-bromometilfenil)-N-metoxi-carbamato de metilo (WO 93/15046), 2,1 g (10 mmol) de N-(o-clorofenil)-3-hidroxi-5-metiltriazolo e 2 g (15 mmol) de K_2CO_3 em 20 ml de dimetilformamida é agitada durante a noite à temperatura ambiente. Em seguida dilui-se a mistura reaccional com água e extrai-se a fase aquosa por três vezes com éter metil-t-butilico. As fases orgânicas reunidas são extraídas com água, são secas sobre $MgSO_4$ e concentradas. O resíduo é purificado por cromatografia em coluna com misturas de ciclo-hexano/acetato de etilo. Obtêm-se 1,1 g (27 %) do composto em epígrafe sob a forma de um óleo amarelo.

1H -NMR ($CDCl_3$; δ em ppm): 7,7 (m, 1H, fenilo); 7,55 (m, 1H, fenilo); 7,4 (m, 6H, fenilo); 5,35 (s, 2H, OCH_2); 3,72, 3,77 (2s, cada 3H, 2 x OCH_3); 2,25, (s, 3H, CH_3)

2. N-(2-(N'-fenil-5'-cloro-triazolil-3'-oximetil)-fenil)-N-metoxi-carbamato de metilo (Quadro, n.º 15)

Uma mistura de 3,3 g (grau de pureza de cerca de 80 %, 10 mmol) de N-(2-bromometilfenil)-N-metoxi-carbamato de metilo (WO 93/15046), 2 g (10 mmol) de N-fenil-5-cloro-3-hidroxitriazolo e 1,8 g (13 mmol) de K_2CO_3 em 20 ml de DMF é agitada durante a noite à temperatura ambiente. Em seguida dilui-se a mistura reaccional com água e extrai-se a fase aquosa por três vezes com éter metil-t-butilico. As fases orgânicas reunidas são extraídas com água, são secas sobre $MgSO_4$ e concentradas. O resíduo é purificado por cromatografia em coluna com misturas de ciclo-hexano/acetato de etilo. Obtêm-se 2,7 g (69 %) do composto em epígrafe sob a forma de um óleo amarelo.

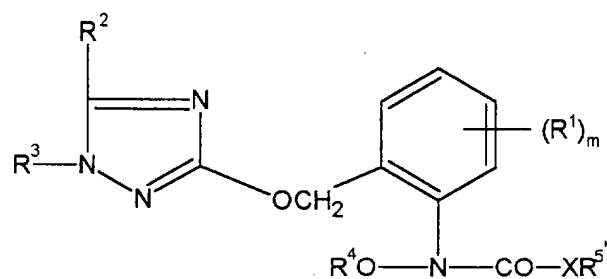
3. N-(2-N'-piridil-2"-triazolil-3'-oximetil)-fenil)-N-metoxi-carbamato de metilo (Quadro, n.º 40)

Uma mistura de 2,7 g (grau de pureza de cerca de 80 %, 8 mmol) N-(2-bromometilfenil)-N-metoxi-carbamato de metilo (WO 93/15046), 1,7 g (8 mmol) de N-(piridil-2')-3-hidroxitriazolo e 1,7 g (12 mmol) de K_2CO_3 em 20 ml de DMF é agitada durante a noite à temperatura ambiente. Em seguida dilui-se a mistura reaccional com água e extrai-se a fase aquosa por três vezes com éter metil-t-butilico. As fases orgânicas reunidas são extraídas com água, são secas sobre $MgSO_4$ e concentradas. O resíduo é purificado por cromatografia em coluna com misturas de ciclo-hexano/acetato de etilo. Obtêm-se 1,4 g (49 %) do composto em epígrafe sob a forma de um sólido incolor (p. f. = 98 °C).

1H -NMR ($CDCl_3$; δ em ppm): 8,9 (s, 1H, triazolilo); 8,4 (m, 1H, (Het)arilo); 7,8 (m, 3H, (Het)arilo); 7,4 (m, 3H (Het)arilo); 7,25 (m, 1H, (Het)arilo); 5,45 (s, 2H, OCH_2); 3,8, 4,75 (2s, cada 3H, 2 x OCH_3)

W. J. J. J.

Quadro



N.º	$(R^1)_m$	R^2	R^3	R^4	R^5	X	p.f. [°C] ou IV [cm ⁻¹]
1	H	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	O	1738, 1710, 1539, 1497, 1454, 1440, 1349, 1250, 764
2	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	O	1734, 1542, 1479, 1456, 1441, 1362, 1328, 1247, 759, 746
3	H	H	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	94
4	H	H	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1734, 1541, 1494, 1481, 1456, 1363, 1330, 1251, 1100
5	H	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	94
6	H	H	2-Cl -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1736, 1709, 1543, 1492, 1476, 1441, 1362, 1330, 762

W. H. H. H.

52

N.º	(R ¹) _m	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	p.f. [°C] ou IV [cm ⁻¹]
7	H	H	3-Cl -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1743, 1547, 1454, 1375, 1330, 1309, 1260, 1106, 783, 777
8	H	H	4-Cl -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	94
9	H	CH ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1738, 1710, 1539, 1492, 1456, 1440, 1418, 1349, 1250, 1100
10	H	CH ₃	4 -CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	90
11	H	CH ₃	2-Cl -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1738, 1710, 1541, 1488, 1456, 1441, 1348, 1253, 1093, 765
12	H	CH ₃	3-Cl -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1737, 1595, 1541, 1483, 1456, 1440, 1349, 759, 747
13	H	CH ₃	4-Cl -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1737, 1541, 1496, 1456, 1440, 1406, 1349, 1093, 1012
14	H	CH ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1738, 1538, 1495, 1456, 1441, 1349, 1252, 1101, 1023, 766

W. J. Jones

53

N.°	(R ¹) _m	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	p.f. [°C] ou IV [cm ⁻¹]
15	H	Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	O	1739, 1542, 1499, 1457, 1440, 1341, 1256, 1009, 763, 694
16	H	Br	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	O	1737, 1538, 1497, 1457, 1441, 1331, 1253, 1104, 1005, 764
17	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	O	1739, 1536, 1497, 1457, 1440, 1351, 1250, 1101, 990, 765
18	H	H	2,3-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	1737, 1544, 1483, 1457, 1439, 1330, 1250, 1059, 785, 749
19	H	H	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	1738, 1544, 1492, 1477, 1457, 1441, 1331, 1254, 1107, 1065
20	H	H	2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	1734, 1569, 1545, 1487, 1457, 1442, 1329, 1253, 1101, 794
21	H	H	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	1736, 1544, 1487, 1457, 1440, 1332, 1248, 1098, 1063, 1037

W. J. ...

N.º	(R ¹) _m	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	p.f. [°C] ou IV [cm ⁻¹]
22	H	H	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	1730, 1583, 1557, 1486, 1455, 1438, 1331, 1259, 1122, 1107
23	H	H	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	1732, 1588, 1558, 1489, 1457, 1437, 1331, 1272, 1254, 1105
24	H	CF ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	O	1740, 1540, 1457, 1441, 1348, 1309, 1217, 1194, 1150, 1005
25	H	H	2-F -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1735, 1546, 1507, 1478, 1457, 1441, 1332, 1240, 1114, 760
26	H	H	2-Br -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1735, 1543, 1489, 1475, 1456, 1441, 1330, 1250, 1033, 762
27	H	H	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1735, 1544, 1481, 1457, 1442, 1330, 1317, 1178, 1135, 1116
28	H	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	85

Werner

55

N.º	(R ¹) _m	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	p.f. [°C] ou IV [cm ⁻¹]
29	H	H	4-Br -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	112
30	H	H	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	116
31	H	H	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	123
32	H	H	4-t-Bu -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	108
33	H	H	4-F -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	85
34	H	H	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	118
35	H	H	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	95
36	H	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	O	1742, 1554, 1516, 1501, 1371, 1331, 1242, 1108, 1090, 851
37	3-F	H	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	74
38	5-F	H	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	1732, 1545, 1495, 1478, 1442, 1331, 1261, 1108, 1065, 972
39	H	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	O	1737, 1710, 1541, 1488, 1456, 1440, 1348, 1105, 1088, 1017
40	H	H	2-piridilo	CH ₃	CH ₃	O	89
42	H	CH ₃	5-CF ₃ -piridilo- -2	CH ₃	CH ₃	O	104

N.º	(R ¹) _m	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	p.f. [°C] ou IV [cm ⁻¹]
43	H	H	5-CF ₃ -piridilo- -2	CH ₃	CH ₃	O	80
44	H	H	fenilo	H	CH ₃	O	187
45	H	H	5-Cl-piridinilo- -2	CH ₃	CH ₃	O	1707,1547,1480, 1471,1439,1352, 1330,986,956,769

Exemplos da actividade contra fungos

A actividade fungicida dos compostos da fórmula I pode ser comprovada através das seguintes experiências:

As substâncias activas foram preparadas sob a forma de uma emulsão a 20 %, numa mistura constituída por 70 % em peso de ciclo-hexanona, 20 % em peso de Nakanil® LN (Lutensol® AP6, agente de reticulação com actividade emulsionante e dispersante à base de alquilfenóis etoxilados) e 10 % em peso de Emulphor® EL (Emulan® EL, emulsionante à base de álcoois gordos etoxilados) e diluídas com água conforme a concentração desejada.

Actividade contra *Puccinia recondita*

Folhas de rebentos de trigo (tipo "Kanzler") foram polvilhadas com esporos da ferrugem castanha (*Puccinia recondita*). As plantas que receberam este tratamento foram incubadas durante 24 h entre 20 e 22 °C e a uma humidade relativa entre 90 e 95 % e depois foram tratadas com o preparado aquoso da substância activa (250 ppm de substância activa). Passados mais 8 dias entre 20 e 22 °C e humidade relativa entre 65 e 70 % determinou-se a extensão do desenvolvimento dos fungos. A avaliação foi feita visualmente.

Neste teste as plantas tratadas com os compostos de acordo com a presente invenção 1, 2, 4 a 10, 12, 13, 15, 17 a 19, 21, 23 a 26, 28 a 31, 33, 37, 38, 42, 43 e 45 apresentaram uma área atacada de 10 % ou menos. As plantas não tratadas estavam atacadas até 70 %.

Actividade contra *Botrytis Cinerea*



Rebentos de pimento (tipo: "Neusidler Ideal Elite") com 4 a 5 folhas foram pulverizados com o preparado da substância activa (quantidade utilizada: 500 ppm) até se formarem gotas. Após secagem as plantas foram pulverizadas com o sobrenadante de conídios do fungo *Botrytis cinerea* e foram mantidas durante 5 dias entre 22 e 24 °C, com uma humidade relativa elevada. A avaliação foi realizada visualmente.

Neste teste as plantas tratadas com o composto n.º 2 de acordo com a presente invenção apresentaram uma área atacada de 5 %, enquanto que as plantas não tratadas foram atacadas em 80 %.

Actividade contra *Pyricularia oryzae*

Rebentos de arroz (do tipo "Tai Nong 67") foram pulverizados com o preparado da substância activa (quantidade utilizada 250 ppm) até se formarem gotas. Passadas 24 horas as plantas foram pulverizadas com uma suspensão aquosa de esporos do fungo *Pyricularia oryzae* e foram mantidas durante 6 dias entre 22 e 24 °C a uma humidade relativa entre 95 e 99 %. A avaliação foi feita visualmente.

No teste correspondente, as plantas tratadas com 250 ppm dos compostos de acordo com a presente invenção 2, 6 a 8, 13, 15, 17a 19, 21, 24 a 38 e 42 a 45 foram atacadas em 5 % ou menos; as plantas não tratadas foram atacadas em 70 %.

Actividade contra *Pyricularia oryzae*

Folhas primárias de rebentos de trigo (do tipo "Kanzler") foram pulverizadas até à formação de gotas com o preparado da substância activa (quantidade utilizada 500 ppm). No dia seguinte as plantas foram infectadas com uma suspensão de esporos de *Fusarium culorum*. As plantas que receberam este tratamento foram incubadas durante 6 dias entre 22 e 24 °C e sob uma humidade relativa do ar > 90 %. A avaliação foi feita visualmente.

Neste teste, as plantas tratadas com o composto n.º 2 foram atacadas em 5 %, enquanto que as plantas não tratadas foram atacadas em 60 %.

Exemplos da actividade contra parasitas animais

A actividade dos compostos da fórmula I contra parasitas animais foi verificada através da experiência seguinte:

As substâncias activas foram preparadas

- a) como solução a 10 % em acetona ou
- b) como emulsão a 10 % numa mistura de 70 % em peso de ciclo-hexanona, 20 % em peso de Nekanil® LN (Lutensol® AP6, agente de reticulação com actividade emulsionante e dispersante, à base de alquilfenóis etoxilados) e 10 % em peso de Emulphor® EL (Emulan® EL, emulsionante à base de álcoois gordos etoxilados)

e correspondendo à concentração desejada foram diluídas com acetona no caso de a) ou com água no caso de b).

Após conclusão da experiência determinou-se a concentração mais baixa na qual os compostos produzem ainda uma inibição ou mortalidade de 80 a 100 %, em comparação com experiências de controlo não tratadas (limiar de actividade ou concentração mínima).

Lisboa, 22 NOV. 2000

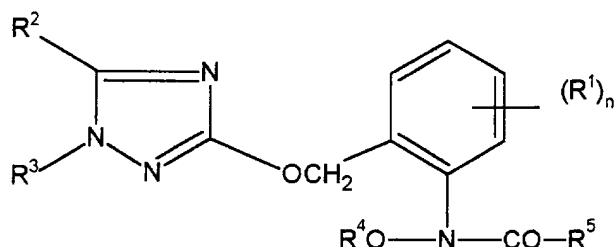
Dr. Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial da Propriedade Industrial
R. Castilho, 200-0-1 - 1000-001 LISBOA
Telefs. 213 651 659 - 213 654 613

W. J. J. J.

1

REIVINDICAÇÕES

1. 2-[1',2',4'-Triazol-3'-iloximetileno]-anilidas da fórmula I



em que o índice e os substituintes possuem o seguinte significado:

- n 0, 1, 2, 3 ou 4, em que os substituintes R^1 podem ser diferentes quando n for maior que 1;
- R^1 Halogénio, alquilo- C_1-C_4 , halogenoalquilo- C_1-C_2 , alcoxi- C_1-C_4 ou halogenoalcoxi- C_1-C_2 ;
- R^2 Hidrogénio, nitro, ciano, halogénio, alquilo- C_1-C_4 , halogenoalquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 , alquiltio- C_1-C_4 ou alcóxicarbonilo- C_1-C_4 ;
- R^3 alquilo- C_1-C_4 ou cicloalquilo- C_3-C_6

fenilo ou benzilo, em que a fracção fenilo pode ser parcial ou completamente halogenada e/ou conter

- um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo- C_1-C_6 , halogenoalquilo- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 , halogenoalcoxi- C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , cicloalquilo- C_3-C_6 , alquilcarbonilo- C_1-C_4 , alcóxicarbonilo- C_1-C_4 , fenilo, fenoxi, e fenil-alcoxi- C_1-C_4 , em que os anéis fenilo podem ser por seu lado parcial ou totalmente halogenados e/ou possuir um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo- C_1-C_4 , halogenoalquilo- C_1-C_2 , alcoxi- C_1-C_4 , halogenoalcoxi- C_1-C_2 , cicloalquilo- C_3-C_6 , alquilcarbonilo- C_1-C_4 ou alcóxicarbonilo- C_1-C_4 e/ou
- um grupo $CR'=NOR''$, em que R' representa hidrogénio ou alquilo- C_1-C_4 e R'' representa alquilo- C_1-C_6 e/ou

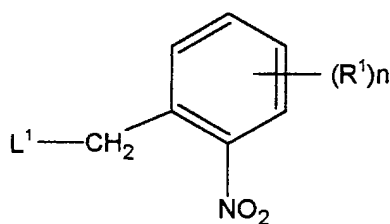
- dois átomos de carbono do anelo fenilo vizinhos através de uma ponte oxi-C₁-C₃-alcoxi ou oxi-C₁-C₃-halogenoalcoxi

piridilo ou pirimidilo, em que os anéis heteroaromáticos podem ser parcial ou totalmente halogenados e/ou possuir um a três dos seguintes resíduos: ciano, nitro, alquilo-C₁-C₄, halogenoalquilo-C₁-C₂, alcoxi-C₁-C₄, halogenoalcoxi-C₁-C₂, cicloalquil-C₃-C₆, alquil-carbonilo-C₁-C₄ ou alcóxicarbonil-C₁-C₄;

R⁴ representa hidrogénio, alquilo-C₁-C₄ ou halogenoalquilo-C₁-C₂;

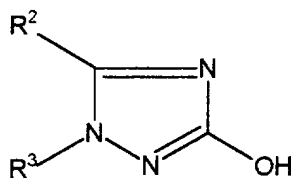
R⁵ representa metilo, etilo, ciclopropilo, metoxi ou metilamina.

2. Processo para a preparação dos compostos da fórmula I de acordo com a reivindicação 1, em que R⁴ significa hidrogénio e R⁵ representa metilo, etilo, ciclopropilo ou metoxi, caracterizado por se transformar um derivado de benzilo da fórmula II



II

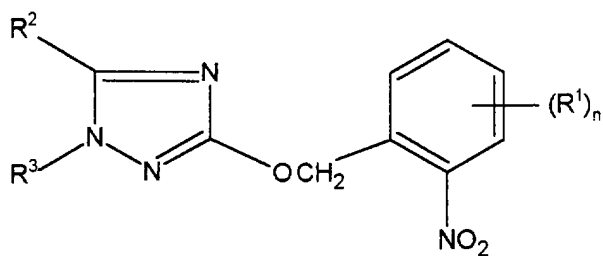
em que L¹ é um grupo nucleófilo permutável, em presença de uma base com um 3-hidroxitriazolo da fórmula III



III

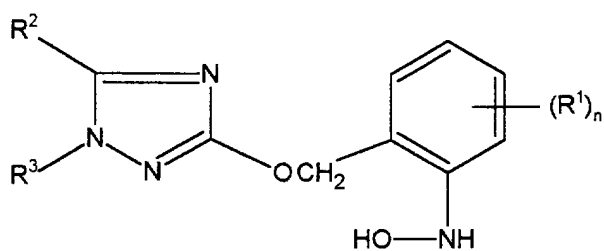
no 2-[1',2',4'-triazol-3'-iloximetileno]-nitrobenzeno da fórmula IV correspondente

3



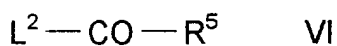
IV

que em seguida é reduzido na N-hidroxianilina da fórmula Va



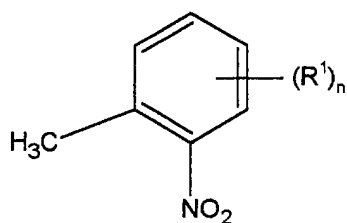
Va

e Va é reduzida com um composto de carbonilo da fórmula VI



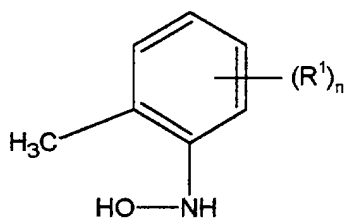
em que L^2 significa um grupo permutável nucleófilo, obtendo-se I

3. Processo para a preparação dos compostos da fórmula I de acordo com a reivindicação 1, em que R^4 não significa hidrogénio e R^5 representa metilo, etilo, ciclopropilo ou metoxi, caracterizado por se reduzir primeiro um derivado de benzilo da fórmula IIa



IIa

na hidroxianilina da fórmula Vb correspondente

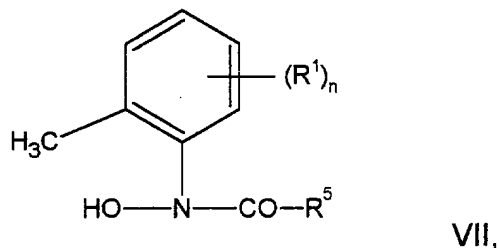


Vb,

W. J. ...

4

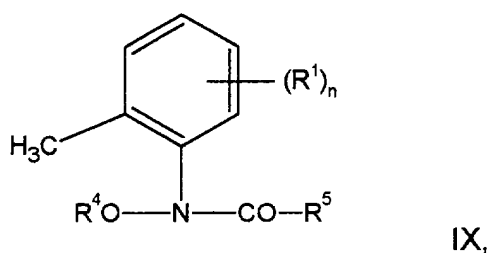
se transformar Vb com um composto de carbonilo da fórmula IV definida na reivindicação 2 na anilida correspondente da fórmula VII,



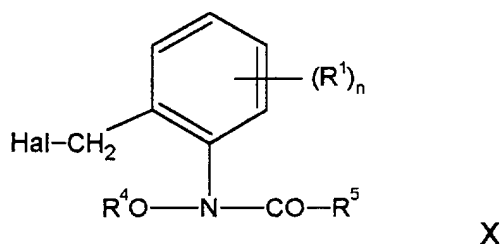
se transformar depois VII com um composto VIII



em que L^3 representa um grupo permutável nucleófilo e R^4 não representa hidrogênio, na amida da fórmula IX



se transformar depois IX no halogeneto de benzilo da fórmula X correspondente



em que Hal representa um átomo de halogênio, e se transformar X, em presença de uma base com um 3-hidroxitriazolo da fórmula III definida na reivindicação 2, em I.

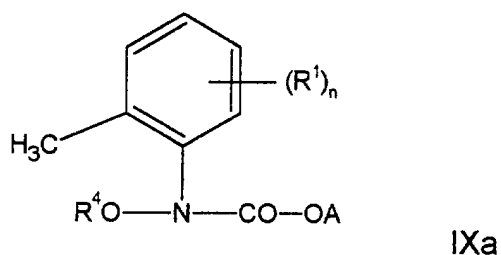
4. Processo para a preparação de compostos da fórmula I de acordo com a reivindicação 1, em que R^4 não significa hidrogênio e R^5 representa metilo, etilo, ciclopropilo ou metoxi, caracterizado por se fazer reagir um composto

W. J. J. J.

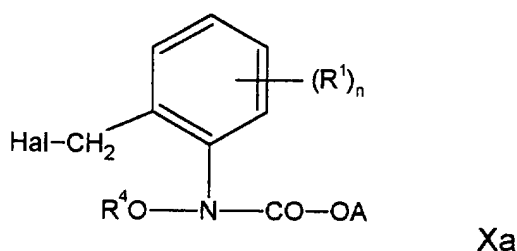
5

da fórmula I correspondente em que R^4 significa hidrogénio com um composto da fórmula VIII definido na reivindicação 3.

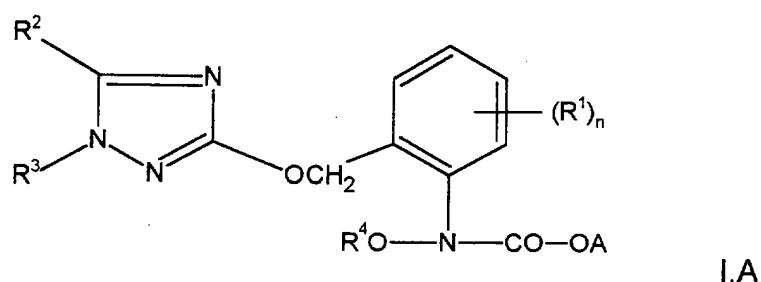
5. Processo para a preparação dos compostos da fórmula I, em que R^5X representa metilamina, caracterizado por se transformar uma benzilanilida da fórmula IXa



em que A representa alquilo ou fenilo, no halogeneto de benzilo da fórmula Xa correspondente



em que Hal representa um átomo de halogénio, se transformar Xa em presença de uma base com um 3-hidroxitriazolo da fórmula III definida na reivindicação 2 num composto da fórmula I.A

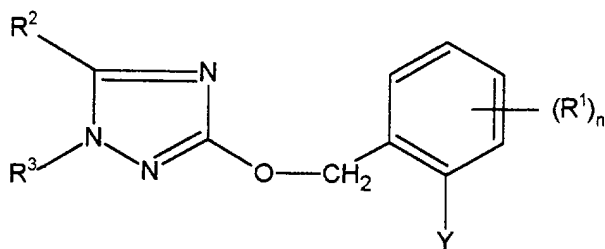


e se fazer reagir seguidamente I.A com metilamina obtendo-se I.

6 Produtos intermédios da fórmula XII

W. J. J. J.

6

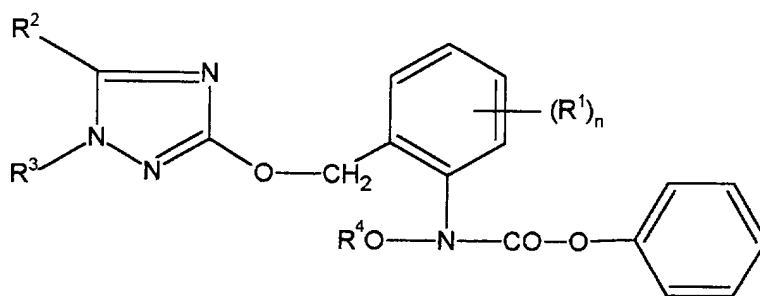


XII

em que n e R^1 , R^2 e R^3 possuem o significado dado na reivindicação 1 e Y representa os seguintes grupos:

Y NO_2 , NHOH ou NHOR^4 , em que R^4 possui o significado atribuído na reivindicação 1.

7. Produtos intermédios da fórmula geral XIII



XIII

em que os substituintes R^1 , R^2 , R^3 e R^4 bem como o índice n possuem o significado atribuído na reivindicação 1.

8. Agente apropriado ao combate de insectos, aracnídeos, nemátodos ou fungos parasitas que contém um agente de carga sólido ou um diluente líquido e um composto da fórmula geral I de acordo com a reivindicação 1.
9. Processo de combate de fungos parasitas, caracterizado por se tratar os fungos ou os materiais, plantas, solo ou sementes a proteger do ataque dos fungos com uma quantidade eficaz de um composto da fórmula geral I de acordo com a reivindicação 1.
10. Processo de combate contra insectos, aracnídeos e nemátodos, caracterizado por se tratar os parasitas ou os materiais, plantas, solo ou

sementes a proteger do ataque dos parasitas com uma quantidade eficaz de um composto da fórmula geral I de acordo com a reivindicação 1.

Lisboa, 22 NOV. 2000

A. de L. Carvalho

Dr. Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-202 - 1070-031 LISBOA
Telefs. 218 651 399 - 218 654 613