Ref.: DN-86-58A-POR

DESCRIÇÃO

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.173

REQUERENTE: ROHM AND HAAS COMPANY, norte-americana, com sede em Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de glutarimidas e de composições algicidas e herbicidas que as contêm e método para controlar ou evitar a presença de ervas daninhas e/ou algas"

INVENTORES: Barry Clifford Lange,
John William Ashmore,
Jane Wissinger-Cornille,
Colin Michael Tice,

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

U.S.A., 31 de Agosto de 1989, sob o Nº.: 401 329
U.S.A., 09 de Agosto de 1990, sob o Nº.: 563 780

INPI MOD 113 RF 15732

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GLUTARIMIDAS E DE COMPOSIÇÕES ALGICIDAS E HERBICIDAS QUE AS CONTÊM E MÉTODO PARA CONTROLAR OU EVITAR A PRESENÇA DE ERVAS DANINHAS E/OU ALGAS

A presente invenção diz respeito a novas glutarimidas, a composições herbicidas e algicidas que contêm estes compostos e a métodos de utilização destes compostos.

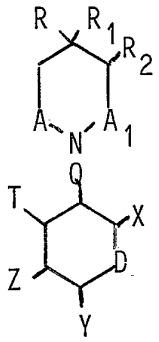
Durante os últimos anos, realizou-se uma investigação intensificada para a descoberta de herbicidas que controlem a presença de plantas indesejadas. A patente de invenção norte-americana número 4 400 202 refere-se a N-(m-fenil-glutarimido)-ureias e a N-(m-fenil-succinimido)-ureias e à sua utilização como agentes herbicidas. Não se refere qualquer outra substituição do núcleo fenílico.

A patente de invenção norte-americana número 4 595 408 refere-se a N-(m-amidofenil)-succinimidas e a N-(m-amidofenil)-glutarimidas e à sua utilização como agente herbicidas. Não se descreve qualquer outra substituição do núcleo fenílico.

Existe ainda a necessidade de ter à disposição agentes herbicidas adicionais que sejam efectivos ou mais efectivos do

que os compostos presentemente existentes.

A presente invenção refere-se a uma nova classe de imidas cíclicas substituídas de fórmula geral I



I

na qual

o símbolo A representa um radical carbonilo (C=O), tiocarbonilo (C=S) ou metileno (CH_2);

o símbolo A_1 representa um grupo carbonilo (C=O) ou metileno (CH_2):

com a condição de que, quando o símbolo Z representa um átomo de hidrogénio (H), os símbolos A e A_1 não representam ambos um grupo metileno (CH_2);

o símbolo D representa um grupo de fórmula CH ou, quando o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, o símbolo D representa um átomo de azoto (N);

o símbolo Q representa um radical metileno de fórmula geral $\left[(CH_2)_n\right]$,

na qual o símbolo n representa o número 0 ou 1, ou um átomo de oxigénio (O);

o símbolo R representa um radical alquilo C_1-C_4, halogeno-alquilo C_1-C_4 com um a nove átomos de halogéneo, ou fenilo;

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_2; com a condição de que o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio quando os símbolos X e Z representarem, independentemente um do outro, um átomo de hidrogénio ou de halogéneo e o símbolo Y representa um átomo de halogéneo;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio; ou

os símbolos R, R_1 e R_2, considerados em conjunto, formam um núcleo fenílico condensado;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou de halogéneo ou um grupo ciano (CN);

o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou de halogéneo ou um grupo ciano (CN), alquil C_1-C_3-tio, halogeno-alquil(C_1-C_3)-tio, (C_1-C_3)-alquilo, halogeno-alquilo C_1-C_3, nitro, halogeno-alcoxi C_1-C_3 ou alcoxi C_1-C_3;

com a condição de que, quando o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, o símbolo R representa um radical trifluorometilo (CF_3), os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio e o símbolo Z não representa um átomo de hidrogénio;

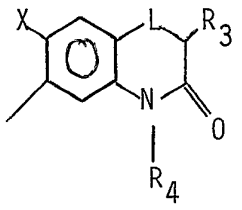
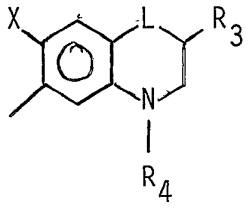
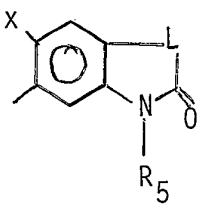
o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor; e

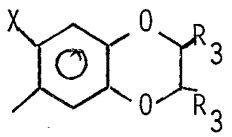
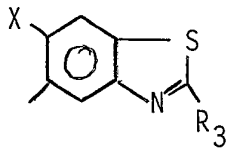
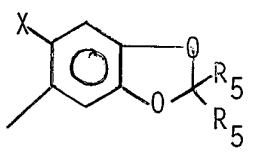
o símbolo Z representa um átomo de hidrogénio ou de halogéneo;ou um grupo hidroxi (OH); ciano; tiol (SH); alquil-sulfoniloxi ($-OSO_2$--alquilo); fenil-sulfoniloxi ($-OSO_2$-fenilo); alquilo; alcoxi; alceniloxi; alciniloxi; ciclo-alcoxi; ciclo-alquil-alcoxi; fenil-alcoxi; alquiltio; alceniltio; alciniltio; ciclo-alquiltio; ciclo--alquil-alquiltio; fenil-alquiltio; alcanoiloxi; alcanoiltio ; alcoxi-carbonil-alquiltio; alcoxi-carbonil-alcoxi; alcoxi-carbonil--(alcoxi)-alcoxi; alcoxi-alcoxi; (alquiltio)-alcoxi;alcoxi.alquiltio; alquiltio-alquiltio; (feniltio)-alcoxi; fenoxi-alcoxi; feniltio-alquiltio; fenoxi-alquiltio; carboxi-alquiltio; carboxi-alcoxi; heterocicliloxi; heterociclil-alquiloxi; carboxi; formilo; alquil-carbonilo; alcoxi-carbonilo; (alquiltio)-carbonilo; alcoxicarbonil-alcoxicarbonilo; fenoxi-carbonilo; alcoxi-alcoxi-carbonilo; alceniloxi-carbonilo: alciniloxi-carbonilo; ciclo-alcoxi-carbonilo; ciclo-alquil-alcoxi-carbonilo; (alceniltio)-carbonilo; (alciniltio)--carbonilo; (ciclo-alquiltio)-carbonilo; (ciclo-alquil-alquiltio)--carbonilo; heterociclilcarbonilo; heterociclil-alcoxi-carbonilo; heterocicliloxi-carbonilo; trialquil-silil-alcoxi-carbonilo; dialcoxi-fosfonilalcoxi-carbonilo [$-C(=O)-O$-alquil-$P(=O)(alcoxi)_2$];

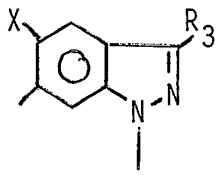
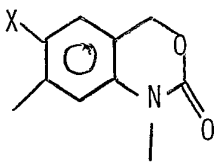
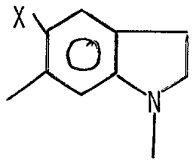
dialquiliminoxi-carbonilo [-C(=O)ON=C(alquilo)$_2$]; alquiliminoxi--carbonilo; alquil-(alcoxi)-iminoxi-carbonilo; alquil-(alquiltio)--iminoxi-carbonilo; fenilamino-carbonilo; amino-carbonilo; alquilamino-carbonilo; alcenilamino-carbonilo; alcinilamino-carbonilo; alcoxiamino-carbonilo; alcoxi-alquilo; alceniloxi-alquilo; alciniloxi-alquilo; ciclo-alcoxi-alquilo; ciclo-alquil-alcoxi-alquilo; alcanoiloxi-alquilo; alquiltio-alquilo; alceniltio-alquilo; alciniltio-alquilo; ciclo-alquiltio-alquilo; ciclo-alquil-alquiltio-alquilo; (alcanoíltio)-alquilo; fenoxi-alquilo; feniltio-alquilo; alcoxicarbonil-alcoxi-alquilo; oximilo (-CH=NOH), alquiloximilo (-CH=NOalquilo), alceniloximilo (-CH=NOalcenilo); alciniloximilo (CH=NOalcinilo); alcoxicarbonil-alquiloximilo [-CH=NO-(alcoxicarbonil)--alquilo]; alquil-(alcoxi)-oximilo [-C(alcoxi)=NOalquilo]; alcenil-(alcoxi)-oximilo [-C-(alcoxi)=NOalcenilo]: alcinil-(alcoxi)--oximilo [-C(alcoxi)=NOalcinilo]; alcoxicarbonil-alquil-(alcoxi)--oximilo [-C(alcoxi)=NO(alcoxicarbonil)-alquilo]; alquil-(alquil)--oximilo [-C(alquil)=NOalquilo]; alcenil-(alquil)-oximilo [-C-(alquil)=NOalcenilo]; alcinil-(alquil)-oximilo [-C(alquil)=NOalciniloJ; alcoxicarbonil-alquil-(alquil)-oximilo [-C(alquil)=NOalcoxicarbonil)-alquilo]; alquil-(alquiltio)-oximilo [-C(alquiltio)=NOalquilo]; alcenil-(alquiltio)-oximilo [-C(alquiltio)=NOalcenilo]; alcinil-(alquiltio)-oximilo [-C(alquiltio)=NOalcinilo]; alcoxicarbonil-alquil-(alquiltio)-oximilo [-C(alquiltio)=NO(alcoxicarbonil)-alquilo]; heterociclilo; alquilamino; alcenilamino; alciniamino; ou alcanoílamino;

com a condição de o símbolo Z não representar um átomo de hidrogénio quando os símbolos X e Y representam ambos átomos de bromo (Br) ou cloro (Cl) e o símbolo D representa um grupo de fórmula CH; ou

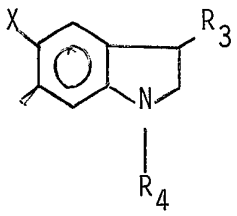
os símbolos Z e Y, em conjunto, formam um núcleo heterocíclico pentagonal ou hexagonal condensado com a estrutura do núcleo fenílico para originarem um agrupamento bicíclico que tem uma das seguintes fórmulas de estrutura


,

,



,

,



,

,


ou



em que

o símbolo L representa um átomo de oxigénio (O) ou de enxofre (S);

o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo;

o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio; ou um grupo alquilo; alcenilo; alcinilo; alcoxi-alquilo; alceniloxi-alquilo; alciniloxi-alquilo; cianoalquilo; alcoxicarbonil-alquilo; ciclo-alquilo; ciclo-alquil-alquilo; fenil-alquilo; alquiltio-alquilo; alceniltio-alquilo; alciniltio-alquilo; heterociclilo; heterociclil-alquilo; alquilamino-alquilo; alquilamino-carbonil-alquilo; alcoxicarbonilo; ou alcanoílo; e

o símbolo R_5 representa um átomo de hidrogénio ou de flúor ou um grupo alquilo C_1-C_3.

Também se incluem os respectivos sais aceitáveis sob o ponto de vista agronómico.

"Alquilo" significa grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, por exemplo, alquilo C_1-C_8, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, 1-etil-propilo ou n-octilo. Um agrupamento alquilo de qualquer dos substituintes acima indicados como significações de Z é opcionalmente

substituido por um até cinco átomos de halogéneo para formar grupos tais como trifluorometilo, 1,1,1,2,2-pentafluoroetilo ou (trifluorometil)-metilo; opcionalmente substituído por fenilo para formar grupos tais como benzilo ou fenetilo; ou opcionalmente substituído por ciano para formar grupos tais como cianometilo, 2-ciano-etilo ou 1-ciano-etilo. Ciclo-alquilo é, por exemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclo-hexilo e inclui ciclo-alquilo, por exemplo ciclo-alquilo C_3-C_8 opcionalmente substituído por alquilo C_1-C_4, por exemplo, 2-metil-ciclopropilo ou halogéneo, por exemplo, 2,2-diclorociclopropilo. fenilo é opcionalmente substituído por um ou dois substituintes, tais como átomos de halogéneo ou grupos tais como alquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3 ou trifluorometilo. Halogeno-alquilo como significação de R é, por exemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo ou pentafluoroetilo.

"Heterociclilo" significa um núcleo heterocíclico triangular, quandrangular, pentagonal ou hexagonal que contém um, dois ou três heteroátomos, tais como átomos de oxigénio, azoto ou enxofre e inclui núcleos saturados e não saturados, por exemplo tetra-hidrofurilo, furilo, epoxi, piridilo, piperidilo, dioxolanilo, isoxazolidinilo, triazolilo, tienilo, tiazolilo ou piperazilo, opcionalmente substituído por um, dois ou três grupos alquilo C_1-C_6, por exemplo 5,5-dimetiloxazolinilo.

"Halogéneo" significa flúor, cloro, bromo e iodo.

Quando indicado na lista das significações de Y e de Z, "tio" significa tio (-S-). Quando não é ligado a carbonilo, tio inclui também as significações de sulfinilo (-SO-) e de sulfonilo ($-SO_2-$).

Os grupos amino substituídos tais como alquilamino incluem grupos mono-substituídos e grupos di-substituídos, por exemplo monoalquilamino e dialquilamino.

As oximas estão ou na configuração sin ou na configuração anti ou são as suas misturas.

Os sais aceitáveis sob o ponto de vista agronómico incluem os sais conhecidos na técnica, por exemplo os sais metálicos tais como os sais de sódio, potássio, cálcio e magnésio, sais de amónio, como, por exemplo, os sais de isopropilamónio e sais de trialquil-sulfónio, como por exemplo, os sais de trimetil-sulfónio.

"Alcoxi" é por exemplo, alcoxi C_1-C_6 como, por exemplo, metoxi, etoxi, n-propiloxi, isopropiloxi, n-butiloxi, isobutiloxi ou s-butiloxi. Alceniloxi é, por exemplo, alceniloxi C_3-C_6, tal como aliloxi, 2-cloro-aliloxi ou 3,3-dicloro-aliloxi. Alciniloxi é, por exemplo, -alciniloxi C_3-C_6, como, por exemplo, propargiloxi, 1-metil-propargiloxi, 1-(3-butinil)-oxi ou 1-(2-butinil)--oxi. Fenil-alcoxi é, por exemplo, fenil-alcoxi C_1-C_6, tal como

fenil-metoxi. Alquiltio é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquiltio, tais como metiltio, etiltio, propiltio, butiltio. Alceniltio é, por exemplo, (C_3-C_6)-alceniltio. Alciniltio é, por exemplo, (C_3-C_6)--alciniltio. fenil-alquiltio é, por exemplo, fenil-(C_1-C_6)-alquiltio. Alcanoiloxi é, por exemplo alcanoiloxi C_1-C_6. Alcanoiltio é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcanoiltio, tal como acetiltio. Alcoxicarbonil-alquiltio é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxi-carbonil-(C_1-C_4)--alquiltio, tais como metoxi-carbonil-metiltio ou isopropiloxi-carbonil--metiltio. Alcoxicarbonil-alcoxi é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alcoxi, tal como metoxi-carbonil-metoxi. Alcoxicarbonil-(alcoxi)-alcoxi é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil- (C_1-C_6)-alcoxi -(C_1-C_6)-alcoxi, tal como metoxicarbonil-(metoxi)-metoxi. Alcoxi-alcoxi é, por exemplo, -alcoxi (C_1-C_6) -alcoxi C_1-C_6, tais como metoxi-metoxi ou 2-metoxi-etoxi. (Alquiltio)-alcoxi é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquiltio -(C_1-C_6)-alcoxi. Alcoxi-alquiltio é, por exemplo (C_1-C_6)--alcoxi-(C_1-C_6)-alquiltio. Alquiltio-alquiltio é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquiltio-(C_1-C_6)-alquiltio. (Feniltio)-alcoxi é, por exemplo, (feniltio)-alcoxi C_1-C_6, tal como (feniltio)-metoxi. Fenoxi-alcoxi é, por exemplo, fenoxi-alcoxi (C_1-C_6). feniltio-alquiltio é, por exemplo, feniltio-(C_1-C_6)-alquiltio. Fenoxi-alquiltio é, por exemplo, fenoxi-(C_1-C_6)-alquiltio. Carboxi-alquiltio é, por exemplo carboxi-(C_1-C_6) alquiltio. carboxi-alcoxi é, por exemplo, carboxi-alcoxi (C_1-C_6), tal como carboxi-metoxi. Alquilcarbonilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquilcarbonilo, tal como metilcarbonilo, isto é, acetilo. Alcoxi-carbonilo é, por exemplo, alco

xi (C_1-C_6)-carbonilo, tal como metoxi-carbonilo, etoxi-carbonilo, n-propiloxi-carbonilo, isopropiloxi-carbonilo, 1-ciano-etoxicarbonilo, isobutiloxi-carbonilo ou s-butiloxi-carbonilo. (Alquiltio)--carbonilo é, por exemplo [(C_1-C_6)-alquiltio]-carbonilo, tal como (etiltio)-carbonilo ou (isopropiltio)-carbonilo. Alcoxicarbonil-alcoxicarbonilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)--alcoxicarbonilo, tal como metoxicarbonil-(metil)-metoxi-carbonilo ou etoxicarbonil-metoxicarbonilo. Alcoxi-alcoxi-carbonilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alcoxi-carbonilo, tal como (2--metoxi)-e etoxi-carbonilo ou (2-metoxi-1-metil)-etoxi-carbonilo. Alceniloxi-carbonilo é, por exemplo -alceniloxi (C_3-C_6)-carbonilo. Alciniloxi-carbonilo é, por exemplo -alciniloxi (C_3-C_6)-carbonilo, tais como propargiloxi-carbonilo, 3-iodopropargiloxi-carbonilo,1--metilpropargiloxi-carbonilo ou 3-butiniloxi-carbonilo. Ciclo-alcoxicarbonilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-ciclo-alcoxicarbonilo, tais como ciclobutiloxi-carbonilo, ciclopentiloxi-carbonilo ou ciclo--hexiloxi-carbonilo. Ciclo-alquil-alcoxi-carbonilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-ciclo-alquil-(C_1-C_6)-alcoxi-carbonilo. (Alquiltio)-carbonilo é, por exemplo, [(C_3-C_6)-alceniltio]-carbonilo. (Alciniltio)--carbonilo é, por exemplo [(C_3-C_6)-alciniltio]-carbonilo. (Ciclo--alquiltio)-carbonilo é, por exemplo, [(C_3-C_6)-ciclo-alquiltio]--carbonilo. (Ciclo-alqui-alquiltio)-carbonilo é, por exemplo, [(C_3-C_6)-ciclo-alquil-(C_1-C_6)-alquiltio]-carbonilo. heterociclil-alcoxicarbonilo é, por exemplo, heterociclil-(C_1-C_6)-alcoxi--carbonilo. Heterocicliloxi-carbonilo é, por exemplo, 3-tetra-hi-

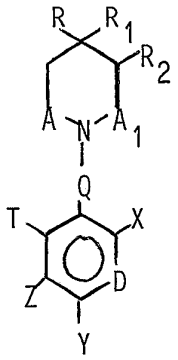
drofuriloxi-carbonilo. Trialquil-silil-alcoxi-carbonilo é, por exemplo, tri-(C_1-C_6)-alquil-silil-(C_1-C_6)-alcoxi-carbonilo, tal como trimetil-silil-metoxicarbonilo. Dialcoxi-fosfinil-alquil-carbonilo é, por exemplo, di-(C_1-C_6)-alcoxi-fosfonil-(C_1-C_6)-alcoxi--carbonilo, tal como dietoxi-fosfonil-metoxicarbonilo. Dialquil-iminoxi-carbonilo é, por exemplo, di-(C_1-C_6)-alquiliminoxi-carbonilo, tal como dimetiliminoxi-carbonilo. Alquiliminoxi-carbonilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquiliminoxi-carbonilo. Alquil-(alcoxi)--iminoxicarbonilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquil- [(C_1-C_6)-alcoxi]-iminoxicarbonilo. Alquil-(alquiltio)-iminoxi-carbonilo é,por exemplo, (C_1-C_6)-alquil- [(C_1-C_6)-alquiltio]-iminoxicarbonilo. Alquilaminocarbonilo é, por exemplo, mono-(C_1-C_6)-alquilaminocarbonilo, tal como isopropilaminocarbonilo ou di-(C_1-C_6)-alquilaminocarbonilo. Alcenilaminocarbonilo é, por exemplo, mono-(C_3-C_6)--alcenilaminocarbonilo. Alcinilaminocarbonilo é, por exemplo,mono-(C_3-C_6)-alcinilaminocarbonilo, tal como propargilaminocarbonilo. Alcoxi-aminocarbonilo é, por exemplo, mono(C_1-C_6)-alcoxi-aminocarbonilo, tal como metoxi-aminocarbonilo. Alcoxi-alquilo é,por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alquilo, tal como metoxi-metilo, etoxi-metilo ou isopropiloxi-metilo. Alceniloxi-alquilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alceniloxi-(C_1-C_6)-alquilo. Alciniloxi-alquilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alciniloxi-(C_1-C_6)-alquilo, tais como propargiloxi-metilo ou 1-metil-propargiloxi-metilo. Ciclo-alcoxi--alquilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-ciclo-alcoxi-(C_1-C_6)-alquilo. Ciclo-alquil-alcoxi-alquilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-ciclo-alquil-

-(C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alquilo. Alcanoiloxi-alquilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcanoiloxi-(C_1-C_6)-alquilo, tal como acetoxi-metilo. Alquiltio-alquilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquiltio-(C_1-C_6)-alquilo, tal como metiltio-metilo, isopropiltio-metilo ou etiltio-metilo. Alceniltio-alquilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alceniltio-(C_1-C_6)--alquilo. Alciniltio-alquilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alciniltio--(C_1-C_6)-alquilo. Ciclo-alquiltio-alquilo é, por exemplo,(C_3-C_6)--ciclo-alquiltio-(C_1-C_6)-alquilo. Ciclo-alquilalquiltio-alquilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-ciclo-alquil-(C_1-C_6)-alquiltio-(C_1-C_6)-alquilo. (Alcanoiltio)-alquilo é, por exemplo, [(C_1-C_6)-alcanoiltio]-(C_1-C_6)-alquilo. fenoxi-alquilo é, por exemplo, fenoxi-(C_1--C_6)-alquilo, tal como fenoxi-metilo. feniltio-alquilo é, por exemplo, feniltio-(C_1-C_6)-alquilo, tal como feniltiometilo. Alcoxicarbonil-alcoxi-alquilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil--(C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)- alquilo, tal como etoxicarbonil-(metil)--metoxi-metilo. Alquilamino-alquilo é, por exemplo,di-(C_1-C_6)-alquilamino-(C_1-C_6)-alquilo, tal como dimetilamino-etilo.Alcenilo é, por exemplo, alcenilo C_3-C_6, tal como alilo. Alcinilo é, por exemplo alcinilo C_3-C_6, tal como propargilo ou 1-metil-propargilo Alquiloximilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquiloximilo, tais como metiloximilo, isopropiloximilo ou t-butiloximilo. Alceniloximilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alceniloximilo, tal como aliloximilo. Alciniloximilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alciniloximilo, tal como propargiloximilo. Alcoxicarbonil-alquiloximilo é, por exemplo,(C_1-C_6)--alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alcoximilo. Fenil-alquiloximilo é, por

exemplo ,fenil-(C_1-C_6)-alquiloximilo, tal como benziloximilo. Alquil-(alquil)-oximilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquil-[(C_1-C_6)-alquil]-oximilo. Alcenil-(alquil)-oximilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alcenil-[(C_1-C_6)-alquil]-oximilo. Alcinil-(alquil)-oximilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alcinil-[(C_1-C_6)-alquil]-oximilo. Alcoxicarbonil-alquil-(alquil)-oximilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alquil-[(C_1-C_6)-alquil]-oximilo. Alquil-(alcoxi)-oximilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquil- [(C_1-C_6)-alcoxi]-oximilo. Alcenil-(alcoxi)-oximilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alcenil-[(C_1-C_6)-alcoxi]-oximilo. Alcinil-(alcoxi)-oximilo é, por exemplo, (C_3-C_3)-alcinil-[(C_1-C_6)-alcoxi]-oximilo. Alcoxicarbonil-alquil-(alcoxi)-oximilo é, por exemplo, (C_1-C_6)- alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alquil-[(C_1-C_6)-alcoxi]-oximilo. Alquil-(alquiltio)-oximilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alquil- [(C_1-C_6)-alquiltio]-oximilo. Alcenil-(alquiltio)-oximilo é, por exemplo, (C_3-C_6)-alcenil-[(C_1-C_6)-alquiltio]-oximilo. Alcinil-(alquiltio)-oximilo é,por exemplo, (C_3-C_6)-alcinil-[(C_1-C_6)-alquiltio]-oximilo. Alcoxicarbonil-alquil-(alquiltio)-oximilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alquil-[(C_1-C_6)-alquiltio]-oximilo. Alquilamino é, por exemplo, mono-(C_1-C_6)-alquilamino ou di-(C_1-C_6)-alquilamino. Alcenilamino é, por exemplo, mono-(C_3-C_6)-alcenilamino ou di-(C_3-C_6)-alcenilamino. Alcinilamino é, por exemplo,mono-(C_3-C_6)-alcinilamino. Alcanoilamino é, por exemplo, mono-(C_1-C_6)-alcanoilamino, tal como acetamido, Alcoxicarbonil-alquilo é, por exemplo, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alquilo, tal como iso

propiloxi-carbonil-metilo. Ciano-alquilo é, por exemplo, ciano-$-(C_1-C_6)$-alquilo, tais como cianometilo ou 1-ciano-etilo. Fenil alquilo é, por exemplo, fenil-(C_1-C_6)-alquilo, tal como benzilo. heterociclilalquilo é, por exemplo, heterociclil-(C_1-C_6)-alquilo, tais como epoxi-metilo ou 2-tetra-hidrofuranilmetilo. heterociclil-carbonilo é, por exemplo, isoxazolidinil-carbonilo. Heterociclil-alcoxi é, por exemplo, heterociclil-(C_1-C_6)-alcoxi, tais como epoxi-metoxi, 2-piridil-metoxi ou 2-tetra-hidrofuranil-metoxi. Heterocicliloxi é por exemplo, 3-tetra-hidrofuraniloxi.

Numa forma de realização preferida da presente invenção, as imidas são compostos de fórmula geral



(I)

na qual

o símbolo A representa um grupo de fórmula C=O, C=S ou CH_2;

o símbolo A_1 representa um grupo de fórmula C=O ou CH_2;

com a condição de que, quando o símbolo Z representa um átomo de hidrogénio, os símbolos A e A_1 não representam ambos um grupo de fórmula CH_2;

o símbolo D representa o grupo de fórmula CH ou, quando o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, representa um átomo de azoto;

o símbolo Q representa um grupo de fórmula $(CH_2)_n$, em que o símbolo n representa o número 0 ou 1, ou um átomo de oxigénio;

o símbolo R representa um radical alquilo C_1-C_4, (C_1-C_4)-halogeno--alquilo ou fenilo;

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_2, com a condição de que o símbolo R_1 represente um átomo de hidrogénio quando os símbolos X e Z representarem, independentemente, um átomo de hidrogénio ou um átomo de halogéneo e o símbolo Y representar um átomo de halogéneo;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com os símbolos R e R_1, representa um núcleo fenílico condensado;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou flúor ou um radical CN;

o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo, flúor ou o iodo ou um grupo CH_3, SCH_3, nitro ou OCH_3;

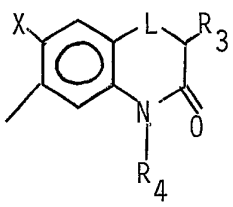
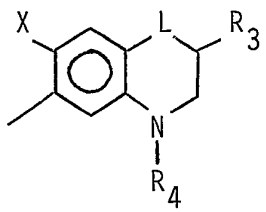
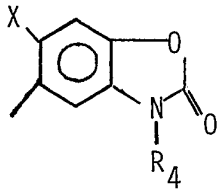
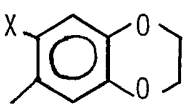
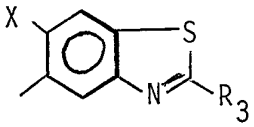
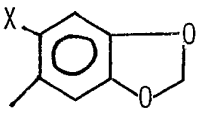
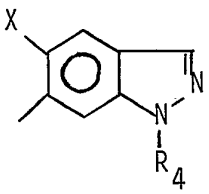
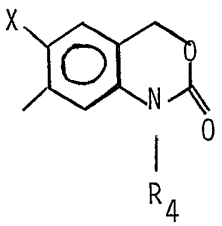
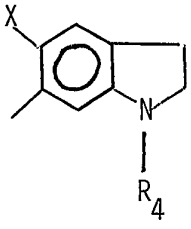
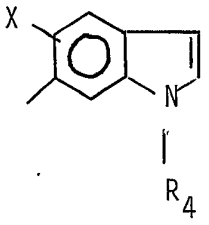
com a condição de que, quando o símbolo Y representar um átomo de hidrogénio, o símbolo R representa um grupo trifluorometilo e os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio e o símbolo Z não representa um átomo de hidrogénio;

o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor;

o símbolo Z representa um átomo de hidrogénio ou de halogéneo;um radical OH; ou um grupo CN; SH; (C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-halogeno-alquilo; $-OSO_2-(C_1-C_6)$-alquilo; $-OSO_2$-fenilo; carboxi; formilo; fenoxi-carbonilo; (C_1-C_6)-alcoxi; (C_3-C_6)-alceniloxi; (C_3-C_6)-alciniloxi; ciano-(C_1-C_6)-alcoxi; fenil-(C_1-C_6)-alcoxi; (C_1-C_6)-alquiltio; (C_1-C_6)-alcanoiloxi; (C_1-C_6)-alcanoiltio; (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_4)-alquiltio; (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_4)-alcoxi; (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-[(C_1-C_6)-alcoxi]-(C_1-C_6)-alcoxi; (C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alcoxi; (feniltil)-(C_1-C_6)-alcoxi; carboxi-(C_1-C_6)-alcoxi; heterocicliloxi; heterociclil-(C_1-C_6)-alcoxi; (C_1-C_6)-alquil-carbonilo; (C_1-C_6)-alcoxi-carbonilo; [(C_1-C_6)-alquiltio]-carbonilo; (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alcoxicarbonilo; (C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alcoxicarbonilo; ciano-(C_1-C_6)-alcoxicarbonilo; (C_3-C_6)-alceniloxi-carbonilo; (C_3-C_6)-alciniloxi-carbonilo; halogeno-(C_3-C_6)-alciniloxi-carbonilo; (C_3-C_6)-cicloalcoxicarbonilo; heterociclil-carbonilo; heterocicliloxi-carbonilo;tri-(C_1-C_6)-alquil-silil-(C_1-C_6)-alcoxicarbonilo; di-(C_1-C_6)-alcoxi-fosfonil-(C_1-C_6)-alcoxicarbonilo; di-(C_1-C_6)-alquiliminoxi-carbo

nilo; mono-(C_1-C_6)-alquilamino-carbonilo; mono-(C_3-C_6)-alcinilamino-carbonilo; fenilaminocarbonilo; mono-(C_1-C_6)-alcoxiamino-carbonilo; (C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alquilo; (C_3-C_6)-alceniloxi-(C_1-C_6)alquilo; (C_3-C_6)-alciniloxi-(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alcanoiloxi--(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alquiltio-(C_1-C_6)-alquilo; fenoxi-(C_1--C_6)-alquilo; feniltio-(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alcoxi-carbonil--C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alquiloximilo; (C_3-C_6)--alceniloximilo; (C_3-C_6)-alciniloximilo; fenil-(C_1-C_6)-alquiloximilo; heterociclilo; mono-(C_1-C_6)-alcanoilamino; ou

os símbolos Z e Y em conjunto formam um núcleo heterocíclico pentagonal ou hexagonal condensado com a estrutura do núcleo fenílico para formar um agrupamento bicíclico que tem uma das seguintes fórmulas de estrutura


,

,

,

,

,

,

,

,

ou

.

em que

o símbolo L representa um átomo de oxigénio ou de enxofre;

o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio ou um radical (C_1-C_3)-alquilo;

o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio; ou um grupo (C_1-C_8)-alquilo; (C_3-C_6)-alcenilo; (C_3-C_6)-alcinilo; (C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alquilo; (C_3-C_6)-ciclo-alquilo; (C_3-C_6)-ciclo-alquil-(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alquiltio-(C_1-C_6)-alquilo; fenil-(C_1-C_6)-alquilo; ciano-(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alcoxi-carbonilo; heterociclilo; heterociclil-(C_1-C_6)-alquilo; di-(C_1-C_6)-alquilamino-(C_1-C_6)-alquilo; di-(C_1-C_6)-alquilaminocarbonil-(C_1-C_6)-alquilo; ou (C_1-C_6)-alcanoílo.

Numa classe de compostos da forma de realização preferida da presente invenção, encontram-se englobadas as éter-glutarimidas e tioéter-glutarimidas de fórmula geral I, na qual

o símbolo A representa os grupos C=O ou CH_2;

o símbolo A_1 representa os grupos C=O ou CH_2;

o símbolo D representa o grupo CH ou, quando o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, representa um átomo de azoto;

o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$, na qual o símbolo n representa 0 ou 1;

o símbolo R representa um grupo (C_1-C_4)-alquilo, (C_1-C_4)-halogeno-alquilo ou fenilo;

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo (C_1-C_2)--alquilo;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com o símbolo R e o símbolo R_1, representa um grupo fenilo condensado;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou flúor;

o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou flúor ou um radical CH_3;

o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor; e

o símbolo Z representa um grupo (C_1-C_6)-alcoxi; (C_3-C_6)-alceniloxi; (C_3-C_6)-alciniloxi; fenil-(C_1-C_6)-alcoxi; (C_1-C_6)-alquiltio;

(C_1-C_6)-alcanoiloxi; (C_1-C_6)-alcanoiltio; (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-$-(C_1-C_4)$-alquiltio; (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_4)-alcoxi;ciano-$-C_1-C_6)$-alcoxi; (C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alcoxi; (feniltio)-(C_1-C_6)-$-$alcoxi; carboxi-(C_1-C_6)-alcoxi; heterocicliloxi; heterociclil-$-(C_1-C_6)$-alcoxi;(C_3-C_6)-ciclo-alcoxi; (C_3-C_6)-ciclo-alquil-(C_1-C_6)-alcoxi; ou (C_1-C_6)alcoxi-carbonil- $[(C_1-C_6)$-alcoxi$]$-(C_1-C_6)-alcoxi.

Compostos preferidos destas éter-glutarimidas e tio éter-glutaramidas são os compostos de fórmula geral I na qual os símbolos A e A_1 representam cada um, um grupo C=O; o símbolo D representa um grupo CH; o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$; o símbolo n representa o número 0; o símbolo R representa um grupo das fórmulas CH_3, CHF_2 ou CF_3; o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio; o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio; o símbolo X representa um átomo de cloro ou de flúor; o símbolo Y representa um átomo de bromo, flúor ou cloro; o símbolo T representa um átomo de hidrogénio; e o símbolo Z representa um grupo (C_1-C_6)-alcoxi, (C_3-C_6)-alceniloxi, (C_3-C_6)-$-$alciniloxi, (C_3-C_6)-ciclo-alcoxi, (C_3-C_6)-ciclo-alquil-(C_1-C_6)-$-$alcoxi ou (C_1-C_6)-alquiloxi-(C_1-C_6)-alquiloxi.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um grupo CF_3, os símbolos R_1 e R_2 representam, cada um, um átomo de hidrogénio, o símbolo X representa um átomo de flúor e o sím-

bolo Y representa um átomo de cloro, e o símbolo Z representa um grupo aliloxi, isopropiloxi, s-butiloxi, propargiloxi, 1-metil-propargiloxi, ciclopentiloxi, ciclopropilmetoxi, 3-tetra-hidrofuraniloxi ou metoxi-metoxi.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um grupo CHF_2, os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio, o símbolo X representa um átomo de flúor e o símbolo Y representa um átomo de cloro, o símbolo Z representa um grupo propargiloxi.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um grupo CF_3, os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio o símbolo X representa um átomo de flúor e o símbolo Y representa um átomo de bromo, o símbolo Z representa um propargiloxi.

Numa segunda classe de compostos de uma forma de realização preferida de acordo com a presente invenção, encontram-se englobadas as éster-glutarimidas de fórmula geral I, na qual

o símbolo A representa um grupo C=O ou CH_2;

o símbolo A_1 representa um grupo C=O ou CH_2;

o símbolo D representa um grupo CH ou quando o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, representa um átomo de azoto;

o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$, na qual o símbolo n representa 0 ou 1;

o símbolo R representa um grupo (C_1-C_4)-alquilo, (C_1-C_4)-halogeno--alquilo ou fenilo;

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo (C_1-C_2)--alquilo;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com os símbolos R e R_1, representa um radical fenilo condensado;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou flúor;

o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou flúor ou um radical CH_3;

o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor;

o símbolo Z representa um grupo carboxi; formilo; (C_1-C_6)-alcoxi--carbonilo; (C_1-C_6)-alcoxi-carbonil-(C_1-C_6)-alcoxi-carbonilo; ciano-(C_1-C_6)-alcoxicarbonilo; (C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alcoxi-carbonilo; [(C_1-C_6)-alquiltio]-carbonilo; (C_1-C_6)-alquilcarbonilo; (C_3-C_6)-alceniloxi-carbonilo; halogeno-(C_3-C_6)-alciniloxi-carbonilo; (C_3-C_6)-alciniloxi-carbonilo; (C_3-C_6)-ciclo-alcoxicarbonilo;

heterocicliloxi-carbonilo; tri-(C_1-C_6)-alquil-silil-(C_1-C_6)-alcoxicarbonilo; di-(C_1-C_6)-alcoxi-fosfonil-(C_1-C_6)-alcoxicarbonilo; di-(C_1-C_6)-alquiliminoxi-carbonilo; monoalquilaminocarbonilo; mono-(C_1-C_6)-alcoxiaminocarbonilo; mono-(C_3-C_6)-alcinilaminocarbonilo; ou fenilaminocarbonilo.

Os compostos preferidos de entre estas éster-glutarimidas são compostos em que os símbolos A e A_1, cada um representam um grupo C=O; o símbolo D representa um grupo CH; o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$; o símbolo n representa o número 0; o símbolo R representa um grupo CH_3, CHF_2 ou CF_3;o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio; o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio; o símbolo X representa um átomo de cloro ou de flúor; o símbolo Y representa um átomo de bromo, flúor ou cloro; o símbolo T representa um átomo de hidrogénio; e o símbolo Z representa um grupo CO_2H, (C_1-C_6)-alcoxi-carbonilo;(C_3-C_6)--ciclo-alcoxicarbonilo; (C_3-C_6)-alceniloxi-carbonilo ou (C_3-C_6)--alciniloxi-carbonilo.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um radical CF_3, os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio, o símbolo X representa um átomo de flúor e o símbolo Y representa um átomo de cloro, o símbolo Z representa um grupo carboxi, metoxi-carbonilo, n-propiloxi-carbonilo, isopropiloxi-carbonilo, s-butiloxi-carbonilo, ciclobutiloxi-carbonilo ou etoxi-carbonilo.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um radical CF_3, os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio, o símbolo X representa um átomo de flúor e o símbolo Y representa um átomo de bromo, o símbolo Z representa um grupo isopropiloxi-carbonilo.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um radical CHF_2, os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio, o símbolo X representa um átomo de flúor e o símbolo Y representa um átomo de cloro, o símbolo Z representa um grupo isopropiloxi-carbonilo.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um radical CH_3, os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio, o símbolo X representa um átomo de flúor e o símbolo Y representa um átomo de cloro, o símbolo Z representa um grupo isopropiloxi-carbonilo.

A uma terceira classe de compostos da forma de realização preferida de acordo com a presente invenção pertencem as alquil-glutarimidas e oximil-glutarimidas de fórmula geral I, na qual

o símbolo A representa um grupo C=O ou CH_2;

o símbolo A_1 representa um grupo C=O ou CH_2;

o símbolo D representa um grupo CH ou, quando o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, representa um átomo de azoto;

o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$, na qual o símbolo n representa os números 0 ou 1;

o símbolo R representa um radical (C_1-C_4)-alquilo, (C_1-C_4)-halogeno-alquilo ou fenilo;

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um radical (C_1-C_2)--alquilo;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com os símbolos R e R_1, representa um grupo fenilo condensado;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou flúor;

o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou flúor ou um radical CH_3;

o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor;

o símbolo Z representa um grupo (C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alcoxi--(C_1-C_6)-alquilo; (C_3-C_6)-alceniloxi-(C_1-C_6)-alquilo; (C_3-C_6)-al-

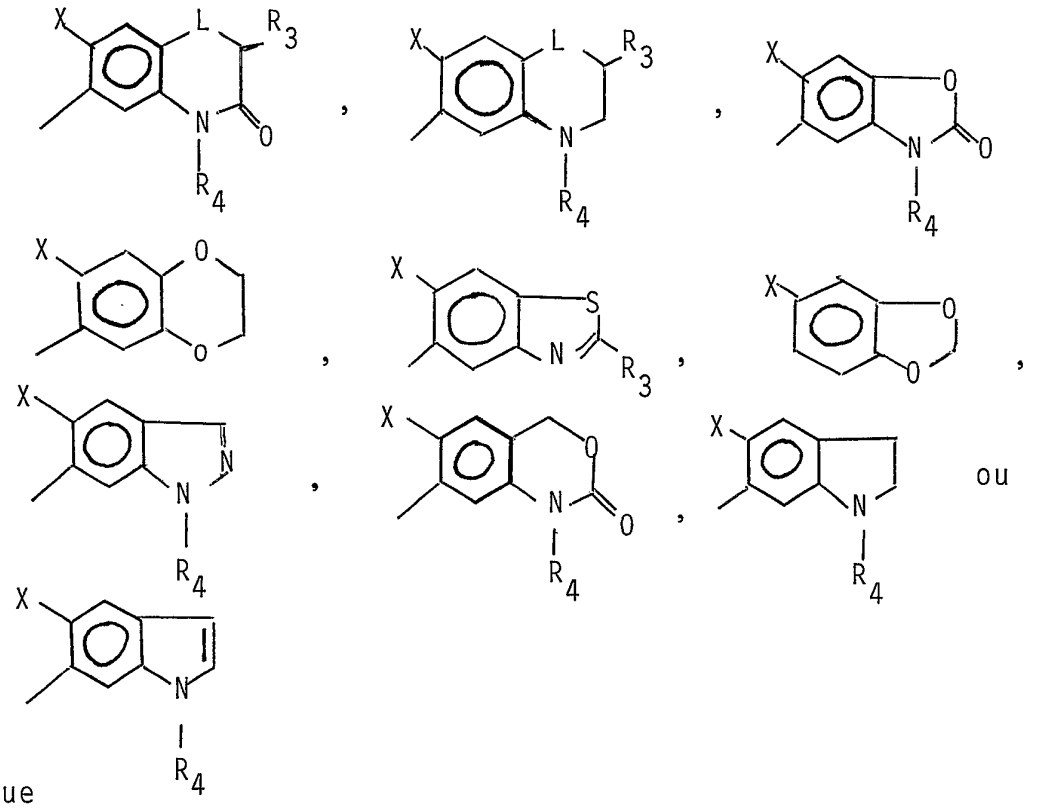
ciniloxi-(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alcanoiloxi-(C_1-C_6)-alquilo; [(C_1-C_6)-alquiltio]-(C_1-C_6)-alquilo; fenoxi-(C_1-C_6)-alquilo; feniltio-(C_1-C_6)-alquilo; (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alcoxi-(C_1-C_6)-alquilo;(C_1-C_6)-alquiloximilo; (C_3-C_6)-alceniloximilo; (C_3-C_6)-alciniloximilo; ou fenil-(C_1-C_6)-alquiloximilo.

Compostos preferidos desta classe de alquil-glutarimidas e oximil-glutarimidas são compostos nos quais os símbolos A e A_1 representam, cada um, um grupo C=O; o símbolo D representa um grupo CH; o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$; o símbolo n representa um número 0; o símbolo R representa um dos grupos CH_3, CHF_2 ou CF_3; o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio; o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio; o símbolo X representa um átomo de cloro ou de flúor; o símbolo Y representa um átomo de cloro, bromo ou de flúor; o símbolo T representa um átomo de hidrogénio; o símbolo Z representa um grupo (C_1-C_6)-alquilo, (C_1-C_6)-alcoximetilo, (C_3-C_6)-alceniloxi-metilo, (C_3-C_6)-alciniloxi-metilo, (C_1-C_6)-alquiloximilo ou (C_3-C_6)-alciniloximilo.

Mais preferivelmente, o símbolo R representa um radical CF_3 os símbolos R_1 e R_2 representam átomos de hidrogénio, o símbolo X representa um átomo de flúor, o símbolo Y representa um átomo de cloro e o símbolo Z representa um grupo isopropiloxi-metilo, 1-metil-propargiloxi-metilo, metil-oximilo, isopropiloximilo,

propargiloximilo ou t-butiloximilo.

Ainda uma quarta classe de compostos da forma de realização preferida da presente invenção é constituída pelas glutarimidas heterocíclicas de fórmula geral I, na qual os símbolos Z e Y representam um anel heterocíclico de uma das fórmulas gerais



em que

os símbolos A e A_1 representam grupos C=O;

o símbolo D representa um grupo CH;

o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$, o símbolo n representa o número 0;

o símbolo L representa um átomo de oxigénio ou de enxofre;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou de flúor;

o símbolo R representa um grupo (C_1-C_4)-alquilo, (C_1-C_4)-halogeno--alquilo ou fenilo;

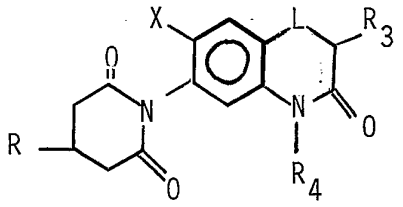
o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um radical (C_1-C_2)-alquilo;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com R e R_1, representa um núcleo fenílico condensado;

o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo (C_1-C_3)--alquilo; e

o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo (C_1-C_8)--alquilo, (C_3-C_6)-alcenilo, (C_3-C_6)-alcinilo; (C_1-C_6)-alcoxi-$(C_1$--$C_6)$-alquilo, (C_1-C_6)-alquiltio-(C_1-C_6)-alquilo, (C_3-C_6)-ciclo-alquilo, (C_3-C_6)-ciclo-alquil-(C_1-C_6)-alquilo, fenil-(C_1-C_6)-alquilo, ciano-(C_1-C_6)-alquilo, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil-(C_1-C_6)-alquilo, heterociclilo, heterociclil-(C_1-C_6)-alquilo,di-(C_1-C_6)-alquilamino--(C_1-C_6)-alquilo,di-(C_1-C_6)-alquilamino-carbomil-(C_1-C_6)-alquilo, (C_1-C_6)-alcoxi-carbomilo ou (C_1-C_6)-alcanoílo.

Compostos preferidos desta classe da forma de realização preferida são compostos de fórmula geral



na qual

o símbolo L representa um átomo de oxigénio ou de enxofre;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou de flúor;

o símbolo R representa um grupo CH_3, CHF_2 ou CF_3 ;

o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo (C_1-C_3)--alquilo; e

o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo (C_1-C_6)--alquilo, (C_3-C_6)-alcenilo, halogeno-(C_3-C_6)-alcenilo, (C_3-C_6)-alcinilo, (C_3-C_6)-ciclo-alquilo, (C_3-C_6)-ciclo-alquil-(C_1-C_6)-alquilo, (C_1-C_6)-alcoxi-metilo, (C_1-C_6)-alquiltiometilo, ciano-(C_1-C_6)--alquilo, heterociclilo, heterociclil-(C_1-C_6)-alquilo, di-(C_1-C_6)--alquilamino-(C_1-C_6)-alquilo ou di-(C_1-C_6)-alquilaminocarbonil-(C_1-C_6)-alquilo.

Mais preferivelmente, o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou de flúor, o símbolo R representa um grupo CH_3, CHF_2 ou CF_3, o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio, um grupo CH_3 ou CH_2CH_3 e o símbolo R_4 representa um grupo propargilo, alilo, etoxi-metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, 1-etil-propilo, 2-metoxi-etilo, metoximetilo, metiltiometilo, 1-ciano-etilo-1-metil-propargilo, 2-metil-alilo, cianometilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilo, dimetilaminocarbonil-metilo, 2-tetra-hidrofuranil-metil, 3-tetra-hidrofuranilo, 2-cloro--alilo ou 3,3-dicloro-alilo.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um radical CH_3, o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio, o símbolo L representa um átomo de oxigénio e o símbolo R_4 representa um radical propargilo, o símbolo X representa um átomo de flúor.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um grupo CF_3, o símbolo R_3 representa um grupo CH_3, o símbolo L representa um átomo de oxigénio e o símbolo R_4 representa um grupo propargilo, o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou de flúor.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um grupo CF_3, os símbolos R_3 e X representam, cada um, um átomo de hidrogénio e o símbolo L representa um átomo de oxigénio, o símbo-

lo R_4 representa um grupo propargilo, n-propilo, 1-metil-propargilo, alilo, s-butilo, metoxi-metilo ou 2-metoxi-etilo.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um radical CF_3, o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio, o símbolo L representa um átomo de oxigénio e o símbolo X representa um átomo de flúor, o símbolo R_4 representa um grupo propargilo, cianometilo, alilo, metoxi-metilo, etoxi-metilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, 1-ciano-etilo, 2-metil-alilo, metiltiometilo, 2-etilpropilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilo, dimetilaminocarbonilmetilo, 2-tetra-hidrofuranilmetilo, 3-tetra-hidrofuranilo, 2-cloro-alilo, 3,3-dicloro-alilo ou etilo.

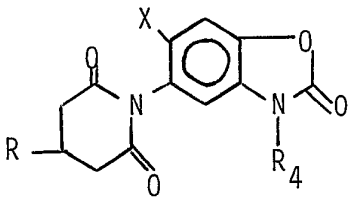
Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um grupo CHF_2, o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio, o símbolo L representa um átomo de oxigénio e o símbolo X representa um átomo de flúor, o símbolo R_4 representa um radical alilo.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um radical CF_3, o símbolo R_3 representa um grupo CH_2CH_3, o símbolo L representa um átomo de oxigénio e o símbolo X representa um átomo de flúor, o símbolo R_4 representa um radical propargilo.

Mais preferivelmente, quando o símbolo R representa um radical CF_3, o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio, o

símbolo L representa um átomo de enxofre e o símbolo X representa um átomo de flúor, o símbolo R_4 representa um radical propargilo.

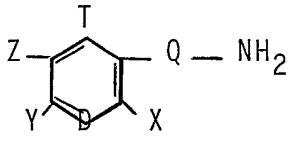
Outros compostos preferidos desta classe de compostos da forma de realização preferida são os compostos de fórmula geral



na qual o símbolo R representa um grupo CF_3 ou CH_3, o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou de flúor e o símbolo R_4 representa um grupo $(C_1\text{-}C_4)$-alquilo.

Mais preferivelmente, o símbolo R representa um radical CF_3, o símbolo X representa um átomo de flúor e o símbolo X representa um radical n-propilo.

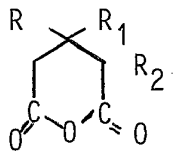
As glutarimidas de acordo com a presente invenção podem preparar-se numa sequência em várias fases a partir de um composto derivado de anilina ou de amina de fórmula geral II



II

na qual os símbolos D, T, X, Y, Z e Q são como se definiu antes a proposito da fórmula geral I

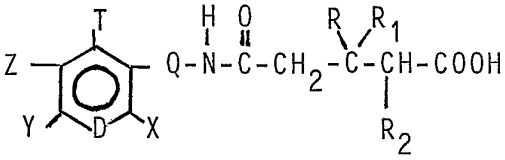
Faz-se reagir o composto de fórmula geral II com aproximadamente um equivalente de um anidrido glutárico apropriadamente substituído que tem a fórmula geral III



III

na qual os símbolos R, R_1 e R_2 são como se definiu antes na fórmula geral I,

para se obter um composto que tem a fórmula geral IV

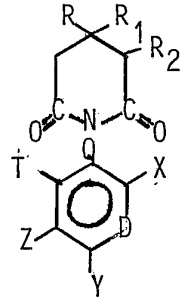


Os exemplos de dissolventes apropriados para esta reacção incluem éteres, como éter etílico, tetra-hidrofurano (THF) e glime; hidrocarbonetos, como tolueno; acetonitrilo; N,N-dialquilamidas, como dimetil-formamida; e halogeno-hidrocarbonetos, tais como cloreto de metileno e clorofórmio. Pode utilizar-se uma mistu

ra de dissolventes para conseguir a homogeneidade. A reacção realiza-se geralmente a uma pressão próxima da pressão atmosférica e a uma temperatura compreendida entre cerca de -10° C e cerca de 100°C Preferivelmente, a temperatura empregada está compreendida dentro do intervalo desde cerca de 0 a cerca de 70°C.

O composto de fórmula geral IV é então ciclizado, preferivelmente na presença de anidrido acético e de acetato de sódio, ou de cloreto de acetilo, ou de acetato de etilo, com cloreto de tionilo e N,N-dimetil-formamida, para se obter a glutarimida N-substituída pretendida (fórmula geral V) de acordo com a presente invenção. A reacção realiza-se, geralmente, a uma temperatura compreendida entre cerca de -10°C e cerca de 250°C. Mais preferivelmente, a reacção realiza-se a uma temperatura compreendida entre cerca de 30 e cerca de 150° C.

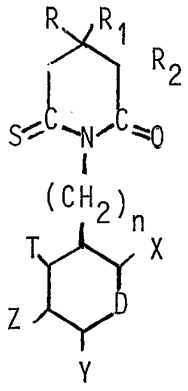
A glutarimida N-substituída de fórmula geral V



V

na qual o símbolo Q não representa um átomo de oxigénio,

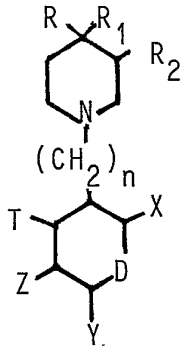
pode ser transformada na tioglutarimida de acordo com a presente invenção de fórmula geral VI



VI

por exemplo, por utilização de um agente de transformação do tiocarbonilo, tal como um reagente de Lawesson [2,4-bis-(4-metoxi--fenil)-1,3-ditia-2,4-difosfetano-2,4-dissulfureto] ou de pentassulfureto de fósforo na presença de hexametil-fosforamida ou de xilenos. A reacção realiza-se, geralmente, a uma temperatura compreendida entre cerca de -10°C e cerca de 250° C, preferivelmente entre cerca de 50°C a cerca de 150° C.

A glutarimida N-substituída de fórmula geral V (na qual o símbolo Q não representa um átomo de oxigénio) pode também ser reduzida com obtenção da correspondente piperidina N-substituída de acordo com a presente invenção de fórmual geral VII

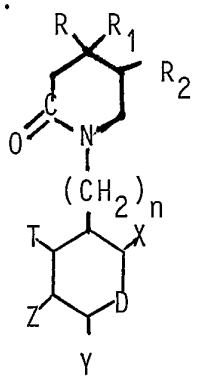


VII

utilizando, por exemplo, um agente redutor, tal como hidreto de

alumínio e lítio. reacção realiza-se geralmente no seio de um dissolvente aprótico, tal como éter etílico ou tetra-hidrofurano. A reacção realiza-se, geralmente, a uma temperatura compreendida dentro do intervalo desde cerca de -20°C até cerca de 100°C. Preferivelmente, a temperatura está compreendida entre cerca de 0° C e cerca de 65°C.

As piperidonas de acordo com a presente invenção de fórmula geral VIII :



VIII

podem preparar-se por meio de uma sequência de três operações, a partir do composto de fórmula geral IV (na qual o símbolo Q não representa um átomo de oxigénio). O ácido glutarâmico de fórmula geral IV é em primeiro lugar reduzido com formação da 5-hidroxi--pentanamida análoga. Por exemplo, utiliza-se um agente redutor, tal como um complexo de borano/sulfureto de metilo no seio de um dissolvente tal como tetra-hidrofurano ou éter etílico. O intervalo de temperaturas de realização está compreendida entre cerca de -20°C e cerca de 150° C, preferivelmente entre cerca de 0° C e cerca de 100° C.

A 5-hidroxi-pentanamida é transformada na 5-cloropentanamida correspondente, por exemplo, fazendo reagir o composto hidroxi com cloreto de tionilo no seio de um dissolvente aprótico, tal como cloreto de metileno, dentro do intervalo de temperatura compreendido entre cerca de -20° C e cerca de 150°C, preferivelmente entre cerca de 0°C e cerca de 100° C.

A 5-cloropentanamida é então ciclizada, com obtenção da piperidona de fórmula geral VIII, por exemplo, por tratamento com uma base, tal como hidróxido de sódio no seio de um dissolvente aprótico como tetra-hidrofurano, num intervalo de temperatura compreendido entre cerca de -20° C e cerca de 150° C, preferivelmente entre cerca de 0° C e cerca de 100° C.

Nos casos em que o símbolo Z representa um agrupamento carbonilo substituído, o ácido carboxílico de fórmula geral V (Z = CO_2H, em que o símbolo Q não representa um átomo de oxigénio) pode ser transformado no cloreto de ácido correspondente [Z=C(O)Cl] por reacção com um agente de cloração, por exemplo cloreto de tionilo, no seio de um dissolvente inerte, preferivelmente no seio de um hidrocarboneto tal como tolueno ou clorofórmio, num intervalo de temperatura compreendido entre -20° C e 200°C, preferivelmente entre cerca de 50° C e cerca de 100° C. Em seguida, faz-se reagir o halogeneto de ácido com o nucleófilo apropriado (por exemplo, álcool, alquil-mercaptano, amina), na presença de uma base apro-

priada, preferivelmente trietilamina ou piridina, para se obter o correspondente composto de fórmula geral I. A reacção realiza-se no seio de um dissolvente orgânico inerte, preferivelmente THF ou cloreto de metileno.

Nos casos em que os símbolos Y e Z formam em conjunto um anel heterocíclico, prepara-se o composto heterocíclico substituído por amino por processos conhecidos da técnica e, em seguida, faz-se reagir com o anidrido glutárico de fórmula geral III requerido,como se descreveu antes. Como variante, quando o heterocíclo contém um sítio que pode ser alquilado, a alquilação pode realizar-se depois da reacção com anidrido glutárico e de se ter realizado a ciclização subsequente.

Em alguns casos, em que o símbolo Z representa um grupo alcoxi substituído, trata-se o fenol de fórmula geral V (Z= =OH, em que o símbolo Q não representa um átomo de oxigénio) com uma base não nucleofílica, tal como hidreto de sódio e faz-se reagir com um agente de alquilação apropriado para se obter a glutarimida correspondente. A reacção realiza-se no seio de um dissolvente orgânico inerte, por exemplo tetra-hidrofurano ou éter etílico, a temperaturas compreendidas entre cerca de -20° C e cerca de 150°C, preferivelmente entre cerca de 0°C e cerca de 100° C.

Nos casos em que o símbolo Z representa um agrupamento oximilo, faz-se reagir o benzaldeído de fórmula geral V (Z=CHO, em que o símbolo Q não representa um átomo de oxigénio) com o sal de alcoxi-amina ou com a alcoxi-amina apropriados no seio de um dissolvente orgânico polar, tal como etanol, num intervalo de temperaturas compreendido entre cerca de -20°C e cerca de 150°C, preferivelmente entre cerca de 0°C e cerca de 100°C. Quando se utiliza um sal, à mistura reaccional pode adicionar-se uma base tal como piridina.

Os anidridos glutáricos de partida preparam-se como se sabe na técnica, por exemplo, como referem J. Gootjes e W. Th. Nanto em " Rec. Trav. Chem." 80, 1183 (1965). Como variante,fazem-se reagir 4,4,4-trifluorocrotonato de etilo e dietil-malonato de sódio na presença de uma quantidade catalítica de um catalisador tal como brometo de tetrabutilamónio, para se obter 2-(trifluorometil)-propanotrioato de etilo que, por sua vez, se trata com uma base forte, tal como hidróxido de potássio, preferivelmente a temperaturas compreendidas entre cerca de 50°C e cerca de 150° C, depois acidula-se e descarboxila-se para se obter o ácido 3-(trifluorometil)-glutárico.

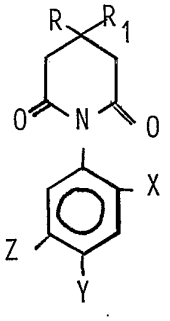
Preparam-se o composto derivado de anilina e de amina de partida por processos já conhecidos, como se descreve, por exemplo, nas patentes de invenção norte-americanas números 4 439 229 , 4 484 940, 4 484 941, 4 594 099 e 4 640 707 e nas patentes de in-

venção PCT/EP87/00279 e PCT/US87/00056 e nas referências nelas citadas.

Os Exemplos seguintes ilustram melhor a presente invenção mas não se pretende que eles limitem a invenção de qualquer maneira.

Nos Quadros I, II, III e IV, indicam-se exemplos de glutarimidas N-substituídas com os seus pontos de fusão, quando estes tenham sido determinados. Os valores dos espectros de ressonância magnética nuclear protónica estão reunidos no Quadro V para os compostos para os quais não se indica o ponto de fusão. Depois do Quadro V, descrevem-se preparações ilustrativas específicas dos compostos.

QUADRO I

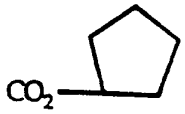
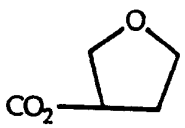


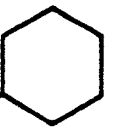
Número	R,R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão (^oC)
1.	CF_3H	F	Cl	OCH_3	55-70
2.	CF_3H	F	Cl	OCH_2CH_3	72-75
3.	CF_3H	F	Cl	$OCH_2CH_2CH_3$	106-110

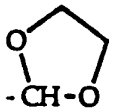
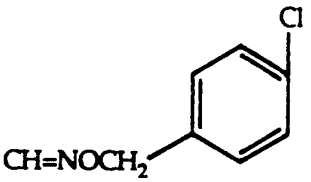
Número	R, R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão (°C)
4.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH_2CH_2CH_3$	112-114
5.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	88-90
6.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)CH_2CH_3$	óleo
7.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH(CH_3)_2$	124-127
8.	CF_3,H	F	Cl	$OCOCH_3$	71-76
9.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH=CH_2$	80-83
10.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C=CH$	88-91
11.	CF_3,H	F	Cl	OCH_2CN	123,5-127
12.	CF_3,H	F	Cl	OCH_2OCH_3	óleo
13.	CF_3,H	F	Cl	$OSO_2C_6H_5$	214-215
17.	CF_3,H	F	Br	H	140-143
18.	CF_3,H	F	F	H	108-113
19.	CF_3,H	F	Cl	OH	112-114
20.	CF_3,H	H	Cl	Cl	44-46
21.	CF_3,H	H	Br	CF_3	99-102
22.	CF_3,H	H	Br	H	163-164
23.	CF_3,H	H	CH_3	H	179-182
24.	CF_3,H	H	Cl	$OCH_2C=CH$	155-156
25.	CF_3,H	Cl	Cl	$OCH_2=CH$	óleo
29.	CH_3,H	F	Cl	$OCH_2=CH$	130-133
30.	CH_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	104-107
31.	CH_3,H	Cl	Cl	$OCH_2C=CH$	170-175
32.	CH_3,H	H	Cl	$OCH_2C=CH$	171-174
33.	CF_3,H	F	H	$CO_2CH(CH_3)_2$	146-148
34.	CH_3,H	F	Br	H	99-101
38.	CH_3,CH_3	F	Cl	$OCH_2C=CH$	101-102,5

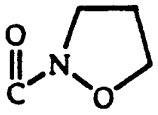
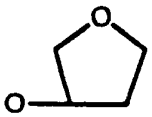
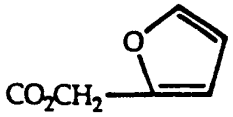
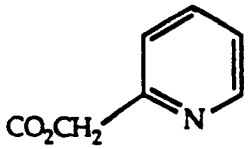
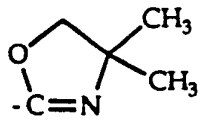
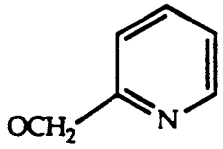
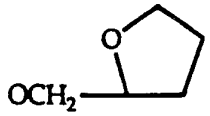
Número	R, R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão(^oC)
39.	CF_3 H	CN	Cl	H	135-138
40.	CF_3,H	H	SCH_3	H	144-145,5
41.	CF_3,H	F	Cl	$SCH(CH_3)_2$	óleo
42.	CH_3,H	F	Cl	$OCOCH_3$	135-141
43.	CH_2CH_3,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	102-107
44.	CH_2CH_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	81-84
45.	CF_2CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	131-132
46.	CF_2CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	66-67,5
47.	$CH(CH_3)_2$,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	103-106
48.	$CH(CH_3)_2$,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	óleo
49.	C_6H_5,H	F	Cl	$OCH_2C{\equiv}CH$	188-190
50.	CF_3,H	F	Cl	$SCH_2CO_2CH(CH_3)_2$	óleo
51.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	96-98
52.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2SC_6H_5$	108-109,5
53.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)CN$	175-177 (dec)
54.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CO_2CH_3$	90-91
55.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(OCH_3)CO_2CH_3$	40,5-43
56.	CF_3,H	F	Cl	$SCH_2CO_2CH_3$	óleo
57.	CF_3,H	F	Cl	SCH_2CO_2H	137-139
58.	CF_3,H	F	Cl	SH	68-72
59.	CF_3,H	F	Cl	$SCOCH_3$	óleo
60.	CF_3,H	F	Cl	SCH_3	114-116

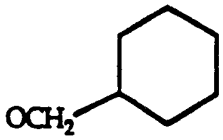
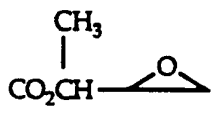
Número	R,R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão(^oC)
61.	CF_3,H	F	Cl	CO_2CH_3	172-174
62.	CF_3,H	F	Cl	CO_2H	220-225
63.	CH_2CH_3H	H	Br	H	140-145
66.	CH_3,H	H	F	H	125-127
67.	CH_3,H	H	Cl	H	163-164
68.	CH_3,H	H	I	H	174-177
69.	CH_3,H	H	OCH_3	H	112-113
70.	CH_3,H	H	Cl	Cl	156-159
71.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH_3$	104-105
72.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2(CH_2)_2CH_3$	79-80
73.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C_6H_5$	121-122,5
74.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CO_2CH_3$	94-96
75.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	82-85
76.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C{=}CCH_3$	95-97
77.	CF_3,H	F	Cl	$CONHC_6H_5$	55-60
78.	CF_3,H	F	Cl	$CONHCH(CH_3)_2$	95-112
79.	CF_3,H	F	Cl	CH_2OCOCH_3	115-116,5
80.	CF_3,H	Cl	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	óleo
81.	CF_3,H	F	Cl	CH_2OCH_3	86-88
82.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OCH(CH_3)_2$	77-79
83.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OCH_2C{=}CH$	óleo

Número	R, R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão (°C)
92.	CF_3,H	F	Cl	CH_3	119-120
93.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOCH_3$	150,5-152,5
94.	CF_3,H	F	Cl	CHO	146-148,5
95.	CF_3,H	F	Cl	$COCH_3$	127-129
99.	CF_3,H	H	H	$OCH_2C{\equiv}CH$	70,5-72
100.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2N{=}C(CH_3)_2$	144-145
101.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$	óleo
102	CF_3,H	F	Cl	$COSC_2H_5$	102-104
103.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CO_2C_2H_5$	139-140
104.	CF_3,H	F	Cl	$COSCH(CH_3)_2$	102-105
106.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2SCH(CH_3)_2$	107-109
107.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2SC_2H_5$	óleo
108.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OC_6H_5$	120-122
109.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2SC_6H_5$	óleo
110.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2C{\equiv}CH$	120-123
111.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)C{\equiv}CH$	45-50
112.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$	óleo
113.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CN$	óleo
114.	CF_3,H	F	Cl	$CONHOCH_3$	158-162
115.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OCH(CH_3)CO_2C_2H_5$	óleo
116.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH_2OCH_3$	óleo
117.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CH_2OCH_3$	óleo
118.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	
127.	CF_3,H	F	Cl		77-78
130.	CF_3,H	F	Cl		52-55
133.	CF_3,H	F	Cl	$CONHC(CH_3)_2C{\equiv}CH$	166-170

Número	R, R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão (°C)
135.	CF_3,H	F	Cl	CO_2	óleo
140.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH_2C{\equiv}CH$	**89-91**
141.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)C{\equiv}CH$	**102-104**
144.	CF_3,H	F	Cl	$CH_2OCH(CH_3)C{\equiv}CH$	óleo
148.	CF_3,H	F	OCH_3	$NHCOCH_3$	**155-157**
150.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOCH_2CH{=}CH_2$	óleo
152.	CF_3,H	F	CN	H	**154-155**
156.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOCH_2C_6H_5$	**187-188**
158.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOC_2H_5$	111,5-113,5
159.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOH$	75-80 (subl.**)
160.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH_2OCH_3$	**95-97**
161.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2C_6H_5$	**206-208**
162.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2Si(CH_3)_3$	**95-98**
163.	CF_3,H	F	Cl	CO_2	**53-55**
164.	CF_3,H	F	Cl	$CONHCH_2C{\equiv}CH$	**63-65**
168.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOC(CH_3)_3$	140-141,5
169.	CF_3,H	F	Cl	CN	**210-212**
172.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3){=}NOCH_3$	**130-135**
173.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3){=}NOH$	**178-179.5**
174.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3){=}NOCH_2CH_3$	**106-109**
175.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3){=}NOC(CH_3)_3$	**132-134**
176.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3){=}NOCH_2CH{=}CH_2$	95,5-98
177.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2^- NH_3CH(CH_3)_2^+$	168-173 (dec.)
178.	CF_3,H	F	Cl	$C(CH_3){=}NOCH_2C_6H_5$	**92-97**
180.	CF_3,H	H	OCF_3	H	**113-116**
183.	CF_3,H	H	Cl	$N(CH_3)C(=O)CH_3$	**203-204**

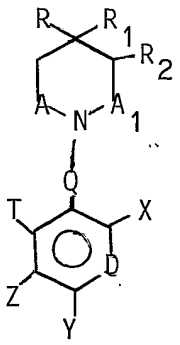
Número	R,R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão
185.	CF_3,H	H	NO_2	H	133-134
186.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOCH(CH_3)_2$	140-141,5
187.	CF_3,H	F	Cl	$CH{=}NOCH_2C{\equiv}CH$	57-61
190.	CF_3,H	F	Cl	$OSO_2CH_2CH_3$	41-44
191.	CF_3,H	H	CF_3	H	143-144
192.	CF_3,H	F	Cl		63-65,5
193.	CF_3,H	F	Cl		157-159
194.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2C_6H_5$	50-55
195.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2CH{=}CH_2$	107-108
196.	CF_3,H	F	Cl		91-92
197.	CF_3,H	F	Cl		188-190
199.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH_2C{\equiv}Cl$	55-60
201.	CH_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	101-103
202.	CF_3,H	F	Cl	$SO_2CH_2CH(CH_3)_2$	48-51
203.	CF_3,H	F	Cl	$SCH_2CH(CH_3)_2$	71-74
205.	CF_3,H	F	Cl		137,5-140
206.	CF_3,H	F	Br	$CO_2CH(CH_3)_2$	98-99
207.	CF_3,H	H	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	113-115
209.	CF_3,H	F	F	F	97-99
212.	CF_3,H	F	F	$OCH_2C{\equiv}CH$	67-68
213.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2^-K^+$	133-143
214.	CF_3,H	H	CH_3	Cl	148-149,5

Número	R, R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão (^oC)
215.	CF_3,H	F	Cl		175-178
216.	CF_3,H	F	Cl		125-128
218.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2N{=}CHCH(CH_3)_2$	110-117
219.	CF_3,H	F	Cl		105-107
220.	CF_3,H	F	Cl		óleo
221.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2N{=}C(CH_3)OCH_2CH_3$	óleo
222.	CF_3,H	F	Cl	NO_2	164-167
223.	CF_3,H	F	F	$CO_2CH(CH_3)_2$	127-129
224.	CF_3,H	F	Br	$OCH_2C{\equiv}CH$	105-107,5
225.	CF_3,H	F	Cl	$N(COCH_3)_2$	164-169
227.	CF_3,H	F	Cl		165-173
228.	CF_3,H	F	CF_3	$CO_2CH(CH_3)_2$	89-92
229.	CF_3,H	F	OCH_3	OCH_3	55-60
231.	CF_3,H	F	Cl		152-153
232.	CF_3,H	F	Cl		84-86

Número	R,R_1	X	Y	Z	Ponto de fusão (°C)
234.	CF_3,H	F	Cl		144-147
236.	CF_3,H	F	Cl	OSO_2CH_3	96-99
237.	CHF_2,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	óleo
240.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)CH=CH_2$	óleo
241.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C(Cl)=CH_2$	103-106
242.	CF_3,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)CH=CH_2$	79-81
243.	CF_2H,H	F	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	110-111,5
244.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2CH=C(Cl)_2$	106-108
245.	CF_3,H	F	Cl		121-123,3
246.	CF_3,H	F	Cl	$S(O)CH_2CH(CH_3)_2$	133-134
247.	CH_2F,H	F	Cl	$CO_2CH(CH_3)_2$	
248.	CH_2F,H	F	Cl	$OCH_2C\equiv CH$	
264.	CF_3,H	F	Cl	$NCH_2CH_2CH_3$	
265.	CF_3,H	F	OCH_3	$NCH_2CH_2CH_3$	
266.	CF_3,H	F	Cl	$NCH_2C\equiv CH$	
267.	CF_3,H	F	Cl	$NCH_2CH=CH_2$	
268.	CF_3,H	F	Cl		
269.	CF_3,H	F	Cl	$C(OCH_3)=NOCH_3$	
271.	CF_3,H	F	OCH_3	$CO_2CH(CH_3)_2$	
272.	CF_3,H	F	$OCHF_2$	$CO_2CH(CH_3)_2$	
273.	CF_3,H	F	OCF_3	$CO_2CH(CH_3)_2$	

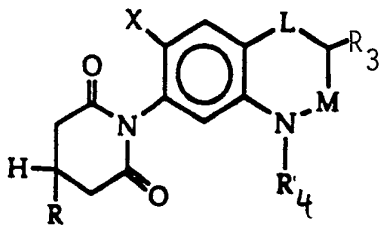
** "subl." significa sublima

QUADRO II

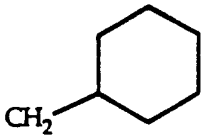
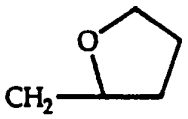
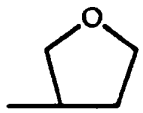


Número	R,R$_1$	X	Y	Z	A	A$_1$	Q	T	D	Ponto de fusão (^oC)
14.	CF_3,H	F	Cl	$OCH(CH_3)_2$	CH_2	C=O	-	H	CH	98-102
15.	CF_3,H	F	Cl	$OCH_2C{=}CH$	CH_2	CH_2	-	H	CH	óleo
16.	CF_3,H	F	F	H	C=O	C=O	-	F	CH	94-97
26.	CF_3,H	H	Cl	H	C=O	C=O	-	H	N	119-121
27.	CF_3,H	F	Cl	H	C=O	C=O	CH_2	H	CH	113-115
28.	CF_3,H	H	Cl	H	C=O	C=O	CH_2	H	CH	114-119
35.	CH_3,H	H	Cl	H	C=O	C=O	-	H	N	154
36.	CH_3,H	H	F	H	C=S	C=O	-	H	CH	84,5-87,5
37.	CH_3,H	H	F	CN	C=O	C=O	-	F	CH	92-94
64.	CF_3,H	H	Cl	H	C=O	C=O	O	H	CH	148-152
65.	CF_3,H	H	NO_2	CO_2CH_3	C=O	C=O	O	H	CH	152-155
132.	CF_3,H	F	Cl	H	C=O	C=O	-	F	CH	134-135

QUADRO III

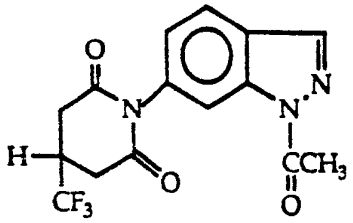
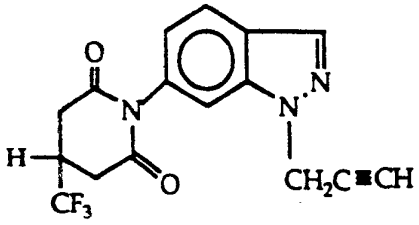
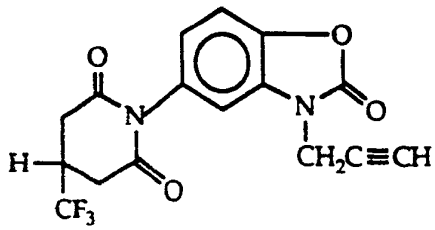
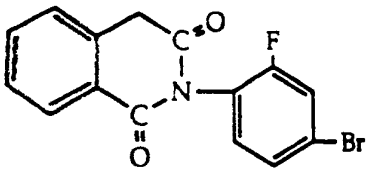
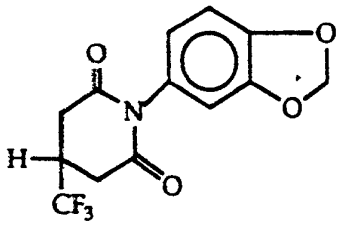


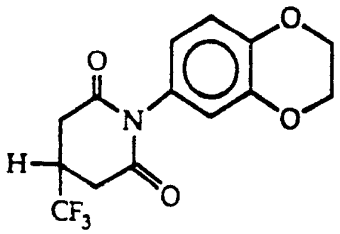
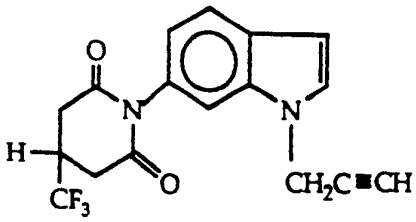
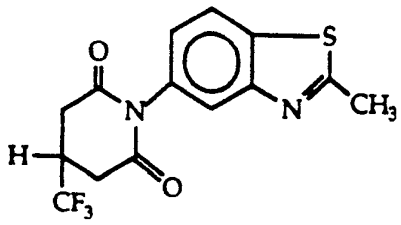
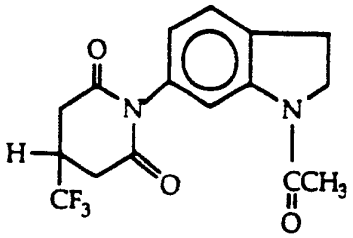
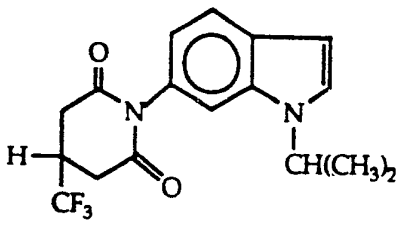
Número	X	L	M	R	R³	R⁴	Ponto de fusão (°C
84.	H	O	C=O	CF_3	CH_3	$CH_2C{\equiv}CH$	100-102
85.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	203-204,5
88.	F	O	C=O	CF_3	CH_3	$CH_2C{\equiv}CH$	147-148
89.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	182-183
96.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_2CN	126-128
97.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH{=}CH_2$	126-128
98.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2OCH_2CH_3$	151-152
105.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_3$	170-171
121.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_2SCH_3	óleo
122.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_3$	óleo
124.	H	S	C=O	CF_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	165-168
126.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C_6H_5$	212-216
128.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	180-181
129.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	108-109
131.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_3	170-173
134.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2(CH_2)_6CH_3$	91-94
136.	H	O	CH2	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_3$	68-71
137.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CO_2CH(CH_3)_2$	164-166
138.	F	O	C=O	CF_3	H	H	óleo
139.	F	O	C=O	CF_3	H	$COCH_3$	óleo
142.	F	O	C=O	CF_3	H	CO_2CH_3	óleo

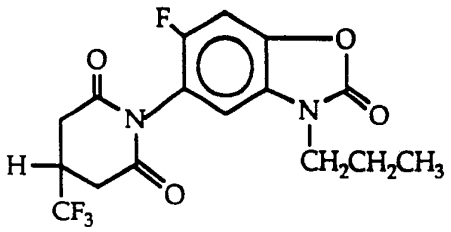
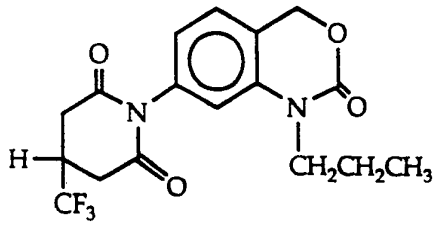
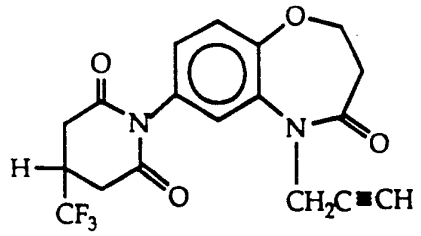
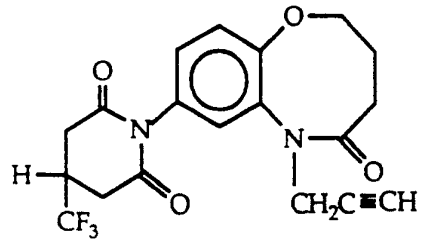
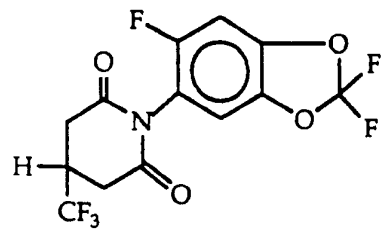
Número	X	L	M	R	R^3	R^4	Ponto de fusão (°C)
143.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)_2$	óleo
145.	F	O	C=O	CH_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	192-194
146.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_2CH_3)_2$	óleo
147.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)C{\equiv}CH$	68-70
149.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)CN$	óleo
151.	H	O	C=O	CF_3	H	CH_2OCH_3	138-140
154.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH{=}CH_2$	144-146
155.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C(CH_3){=}CH_2$	200-202
157.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	115-118
165.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_2CH_3	148-150
166.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	165-167
167.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2OCH_3$	143-146
171.	H	O	C=O	CH_3	H	$CH_2C{\equiv}CH$	200-204
179.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2CH_2Cl$	138-140
182.	F	O	C=O	CF_3	H		146-148
184.	F	S	C=O	CF_3	H	$CH_2CH{=}CH_2$	148-150
188.	F	O	C=O	CF_3	H	CH_2OCH_3	175-176
189.	F	O	C=O	CF_3	H		óleo
200.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CON(CH_3)_2$	>200
204.	F	O	C=O	CF_3	H		180-181
208.	F	O	C=O	CF_3	H		espuma
210.	F	O	C=O	CF_3	H		espuma
211.	H	O	C=O	CF_3	H	$CH(CH_3)_2$	153-155

Número	X	L	M	R	R^3	R^4	Ponto de fusão (°C)
217.	H	O	C=O	CF_3	H	CH_2CH_2Cl	109-110
226.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH_2N(CH_3)_2$	122-124
230.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C(Cl)=CH_2$	178-180
233.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH=CCl_2$	173-175
235.	F	O	C=O	CF_3	CH_2CH_3	$CH_2C\equiv CH$	espuma
238.	F	O	C=O	CF_2H	H	$CH_2C\equiv CH$	>200
239.	F	O	C=O	CF_3	H		espuma
249.	F	O	C=O	CFH_2	H	$CH_2C\equiv CH$	
250.	H	O	C=O	CFH_2	H	$CH_2C\equiv CH$	
251.	H	O	C=O	CF_2H	H	$CH_2C\equiv CH$	
252.	F	O	C=O	CF_2H	H	$CH_2CH=CH_2$	
253.	F	O	C=O	CF_2H	H	$CH(CH_3)_2$	
254.	F	O	C=O	CF_2H	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	
255.	F	O	C=O	CF_2H	H	CH_2OCH_3	
256.	F	O	C=O	CFH_2	H	CH_2OCH_3	
257.	F	O	C=O	CFH_2	H	$CH(CH_3)_2$	
258.	F	O	C=O	CFH_2	H	$CH_2CH(CH_3)_2$	
259.	F	O	C=O	CFH_2	H	$CH_2CH=CH_2$	
260.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2C(=O)CH_3$	
261.	F	O	C=O	CF_3	H	$CH_2CH(OH)CH_3$	

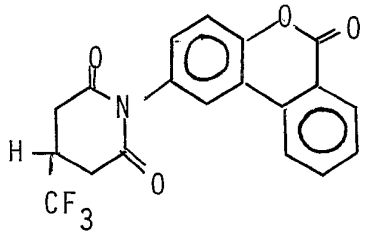
QUADRO IV

Número		Ponto de fusão (°C)
86.		178-179
87.		197,5-199
90.		152-155
91.		132-137
119.		165

Número	Ponto de fusão (°C)
120. 	177-178
123. 	195
125. 	185-186
153. 	222-223
170. 	95,5-98

Número		Ponto de fusão (ºC)
181.		148-152
198.		158-160
262.		
263.		
270.		

275.



285-287

QUADRO V

Dados dos Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

Exemplo Número	Dissolvente	(200 MHz, escala de desvios (Δ) ppm, padrão de Tetrametil-silano (TMS)
6.	$CDCl_3$	1,0(t,3H), 1,3(d,3H), 1,6-1,9(m, 2H), 2,8-3,2(m,5H), 4,1-4,3(m,1H), 6,7(dd,1H), 7,3(dd,1H).
12.	$CDCl_3$	3,0(m,4H), 3,5(s,3H), 3,5(m,1H), 5,2(s,2H), 7,0(d,1H), 7,3(d,1H)
15.	$CDCl_3$	1,8(m,4H), 2,2(m,1H), 2,6(m,1H), 2,7(t,2H),3,5(d,2H),4,7(s,2H), 6,7(d,1H), 7,1(d,1H)
25.	$CDCl_3$	2,6(t,1H), 2,9-3,3(m,5H), 4,9(d, 2H), 6,9(m,1H), 7,6(m,1H)

Exemplo Número	Dissolvente	(200 MHz, escala de desvios (Δ) em ppm padrão de tetrametil-silano (TMS)
41,	d_6-Acetona	1,3(d,6H), 3,1(m,4H), 3,4(m,1H), 4,0(m,1H), 7,4(t,1H),7,5(d,1H)
48.	d_6-Acetona	1,0(d,6H),1,4(d,6H),1,7(m,1H), 2,5-3,0(m,4H), 4,1(m,1H), 4,6(m, 1H), 7,1(m,1H), 7,4(m,1H)
50.	d_6-Acetona	1,2(d,6H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H) 3,8(d,2H),4,9(m,1H),7,4(dd,1H), 7,5(d,1H)
56.	d_6-Acetona	3,2(m,4H), 3,7(s,3H), 3,6(m,1H), 3,8(d,2H), 7,5(dd,1H), 7,6(d,1H)
59.	d_6-Acetona	2,5(s,3H), 3,2(m,4H), 3,6(m,1H), 7,5(t,1H),7,6(d,1H)
80.	$CDCl_3$	1,33(d,6H), 2,80-3,23(m,5H), 5,25(hepteto 1H), 7,65(m,2H)
83.	$CDCl_3$	2,5(s,1H), 2,8-3,2(m,5H), 4,25(d 2H), 4,65(s,2H), 7,2-7,4(m,2H)
101.	d_6-DMSO	1,3(t,6H), 2,9-3,2(m,4H),3,6(m,1H), 4,1(quinteto,4H), 4,7(d,2H),7,8- -8,0(m,2H)
107.	$CDCl_3$	1,2-1,3(t-3H), 2,5(q,2H), 2,9-3,3 (m,5H),3,8(s,2H), 7,25(d,1H),7,30 (d,1H)
109.	$CDCl_3$	2,8-3,2(m,5H), 4,1(s,2H),6,9-7,1 (q,1H), 7,2-7,4(m,6H)
112	$CDCl_3$	2,02(s,1H), 2,64(td,2H), 2,82-3,28 (m,5H), 4,39(t,2H),7,36(d,1H),7,80 (dd,1H)

Exemplo Número	Dissolvente	(200 MH_Z , escala de desvios (Δ) em ppm, padrão de tetrametil-silano (TMS)
113.	d_6-DMSO	1,70(d,3H), 2,96-3,19(m,5H),5,78 (m,1H), 7,86-8,08(m,2H)
115.	$CDCl_3$	1,3(t,3H), 1,4-1,5(d,3H), 2,8-3,2 (m,5H), 4,1-4,2(q,1H), 4,2-4,3(q, 2H), 4,55(d,1H), 4,75(d,1H), 7,2--7,3(d,1H), 7,3-7,4(d,1H)
116.	$CDCl_3$	2,8-3,2(m,5H), 3,37(s,3H), 3,72 (m,2H), 4,45(t,2H), 7,35(d,1H), 7,78(d,1H)
117.	$CDCl_3$	1,35(d,3H), 2,86-3,22(m,5H), 3,38 (s,3H), 3,55(m,2H), 5,35(m,1H), 7,35(d,1H), 7,73(d,1H)
118.	$CDCl_3$	0,92(t,3H), 1,35(d,3H),1,70(hepteto, 2H), 2,85-3,25(m,5H), 5,10(sexteto, 1H), 7,35(d,1H), 7,7(dd,1H)
121.	d_6-Acetona	2,2(s,3H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 4,8(s,2H), 5,1(d,2H), 6,9(d,1H), 7,1(t,1H)
122.	d_6-Acetona	0,9(t,3H), 1,7(m,2H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H) 3,9(m,2H), 4,7(s,2H), 7,0(d,1H), 7,1(d,1H)

Exemplo Número	Dissolvente	(200 MH_z, escala de desvios (Δ) em ppm padrão de tetrametil-silano (TMS)
135.	$CDCl_3$	1,65-2,00(m,2H), 2,20(m,2H), 2,45 (m,2H), 2,85-3,25(m,5H), 5,20(quinteto, 1H), 7,30(d,1H), 7,75(d,1H)
138.	d_6-Acetona	3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 4,7(s,2H), 6,8(d,1H), 6,9(d,1H), 9,8(bs*,1H)
139.	d_6-Acetona	2,6(s,3H), 3,2 (bm**, 4H), 3,6(m, 1H),4,9(s,2H), 7,1(d,1H), 7,7(d,1H)
142.	d_6-Acetona	3,1(bm,4H), 3,6(m,1H), 4,0(s,3H), 4,8(s,2H), 7,0(d,1H), 7,4(d,1H)
143.	d_6-Acetona	1,5(d,6H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 4,6(s,2H), 4,7(m,1H), 6,9(d,1H), 7,2(d,1H)
144.	$CDCl_3$	1,55(d,3H), 2,5(d,1H), 2,8-3,3(m, 5H), 4,3(m,1H), 4,55(d,1H), 4,80 (d,1H), 7,2(d,1H), 7,35(d,1H)
146.	d_6-Acetona	0,9(d,6H), 1,8(m,4H), 3,0(m,4H), 3,5(m,1H), 4,5(bm,1H), 4,7(s,2H), 6,9(d,1H), 7,2(d,1H)
149.	d_6-DMSO	0,9(d,3H), 3,2(m,4H), 3,6(m,1H), 4,8(s,2H), 6,0(quinteto,1H), 7,1 (d,1H), 7,3(d,1H)
150.	$CDCl_3$	2,75-3,25(m,5H), 4,6(d,2H), 5,3 (t,2H), 6,0-6,1(m,1H), 7,2(t,1H), 7,7(dd,1H), 8,4(s,1H)

Exemplo Número	Dissolvente	(200 MH_z, escala de desvios (Δ) em ppm, padrão de tetrametil-silano (TMS)
189.	d_6-Acetona	2,1(m,4H), 2,3(m,4H), 3,2(m,4H), 3,5(m,1H), 4,6(s,2H), 4,7(m,1H), 7,0(d,1H), 7,4(d,1H)
208.	d_6-Acetona	1,8(m,1H), 1,9(m,3H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 3,8(m,2H),4,2(m,3H), 4,7(s,2H), 6,9(d,1H), 7,2(d,1H)
210.	d_6-Acetona	2,2(m,2H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 3,8(m,2H),3,9(m,2H), 4,6(s,2H), 5,5(m,1H), 7,0(d,1H), 7,3(dd,1H)
220.	d_6-Acetona	3,0-3,4(m,4H), 3,55(m,1H), 5,45 (s,2H),7,35(dd,1H), 7,53(d,1H), 7,62(d,1H), 7,85(td,1H), 7,98(dd, 1H), 8,59(d,1H)
221.	d_6-Acetona	1,34(t,3H), 2,13(s,3H),3,0-3,3 (m,4H), 3,55(m,1H), 4,22(q,2H), 7,65(d,1H), 7,90(dd,1H)
235.	d_6-Acetona	1,1(t,3H), 1,9(m,2H), 2,8(d,1H), 3,1(m,4H), 3,5(m,1H), 4,7(m,3H), 7,0(m,2H)
237.	d_6-Acetona	1,5(d,6H),2,9-3,2(m,5H), 5,2(hepteto,1H),6,2(tdd,1H), 7,5(dd,1H),7,8 (dd,1H)

Exemplo	Dissolvente	(200 MH_z, escala de desvios (Δ) em ppm, padrão tetrametil-silano (TMS)
239.	d_6-Acetona	2,6(m,1H), 2,7(m,1H), 3,1(m,4H), 3,5(m,b,2H), 3,8(dt,1H), 4,3(dt, 1H), 4,8(s,2H), 6,9(d,1H), 7,2(t,1H)
240.	$CDCl_3$	1,5(d,3H), 3,0(m,5H), 4,65 (t,1H), 5,15(d,1H), 5,25(d,1H), 5,85(m,1H), 6,65(dd,1H), 7,25(d,1H)

*bs = singleto largo
**bm = multipleto largo

EXEMPLOS

Exemplo A

Preparação de 4-cloro-2-fluoro-5-propargiloxi-anilina

Num balão de fundo redondo, de três tubuladuras, de 300 mililitros (ml), equipado com agitador superior, funil de carga e termômetro, colocou-se 5-acetamido-2-cloro-4-fluorofenol [21,0 gramas (g), 0,103 mole] e sulfóxido de dimetilo (DMSO) (100 ml). Agitou-se a mistura à temperatura ambiente e adicionou-se

gota a gota, durante dez minutos, uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) [7,0 gramas de KOH, a 88% em peso/peso, 1,01 equivalentes (eq), dissolvidos em 10 ml de H_2O]. Durante a adição verificou-se uma reacção exotérmica (a temperatura subiu de 25° para 40°C). Agitou-se a solução durante uma hora e, em seguida, adicionou-se, gota a gota, uma solução de brometo de propargilo (80% em tolueno, 12,7 ml, 1,10 equivalentes). Notou-se um aumento de temperatura de 25 para 40° C durante a adição. Agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante a noite.

Na manhã seguinte, o ensaio de cromatografia em camada fina (TLC) [gel de sílica, 1:1 volume/volume de hexano/acetato de etilo (EtOAc)] mostrou que a reacção estava completa. Despejou-se a mistura reaccional em água e gelo (600 ml), filtrou-se, lavou-se com água e secou-se sob vazio a 50° C durante a noite, para se obter a propargiloxi-acetanilida pretendida sob a forma de um pó castanho-amarelado (24,0 gramas, 96%, ponto de fusão = = 142 - 145°C).

Num balão de fundo redondo de três tubuladuras, de 250 ml, equipado com agitador superior, termómetro e condensador, colocou-se a propargiloxi-acetanilida (9,64 gramas, 40 milimoles), etanol (absoluto, 43 ml), água (56 ml) e ácido clorídrico aquoso concentrado (HCl) (35% em peso/peso, 37,5 ml). Utilizou-se uma manta de aquecimento para aquecer a mistura reaccional a refluxo com agitação. Depois de uma hora de refluxo (92° C), o ensaio de

cromatografia em camada fina (TLC) (gel de sílica, 3:1 de hexano/ /EtOAc, volume/volume) de uma amostra alcalinizada indicou que a reacção estava completa. Despejou-se a mistura reaccional em água e gelo (200 ml) e alcalinizou-se a pH 10 utilizando uma solução aquosa a 50% de hidróxido de sódio (NaOH) (25 ml), durante cuja adição precipitou um sólido castanho. Extraíu-se a mistura com éter (3 x 100 ml) e lavaram-se os extractos orgânicos reúnidos (2 x 50 ml de água, 1 x 50 ml de salmoura) e secou-se sobre sulfato de magnésio anidro ($MgSO_4$). Filtrou-se a mistura, evaporou-se o dissolvente sob vazio e secou-se durante a noite a 25° C, para se obter a anilina pretendida sob a forma de um óleo castanho.

Exemplo B

Anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico

A 115 mg (5 milimoles) de sódio metálico (cortado em pedaços pequenos e lavado com hexanos) em 5 ml de THF adicionou-se uma solução de malonato de dietilo (800 mg, 5 milimoles) em 10 ml de THF. Agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente até todo o sódio metálico ter sido consumido (duas a três horas). Adicionou-se uma quantidade catalítica de brometo de tetrabutilamónio, seguida por uma solução em THF (10 ml) de 4,4,4-trifluorocrotonato de etilo (0,84 grama, 5 milimoles). Aqueceu-se esta mistura reaccional a 40° C e agitou-se durante dezassete horas. Depois de se arrefecer a 10° C, adicionou-se ácido acético glacial

(300 mg, 5 milimoles) e eliminou-se o THF sob vazio. Tratou-se o resíduo resultante com uma solução a 87,3% de KOH (1,28 gramas, 20 milimoles) em 10 ml de água e aqueceu-se a refluxo durante 4,5 horas. Depois de se arrefecer até 10° C, adicionaram-se, gota a gota, 2,5 ml (26 milimoles) de HCl concentrado por intermédio de uma pipeta e aqueceu-se novamente a mistura a refluxo até ter terminado a libertação de CO_2 (cerca de uma hora). Arrefeceu-se a solução a 15° C e extraíu-se com Et_2O (3 x 10 ml). Secaram-se sobre Na_2SO_4, as fases orgânicas reúnidas filtrou-se e concentrou-se sob vazio, para se obter ácido 3-(trifluorometil)-glutárico sob a forma de um sólido branco com o rendimento de 95% (ponto de fusão = 100 - $100,5^{o}$ C).

Num balão de três tubuladuras, de dois litros, equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo, introduziram-se 320 gramas (1,6 moles)de ácido 3-(trifluorometil)-glutárico e 775 ml de anidrido acético. Aqueceu-se a solução a refluxo durante 2,5 horas e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Eliminou-se a maior parte do anidrido acético sob vazio (80°C),para se obter um sólido castanho, que se dissolveu em 800 ml de $CHCl_3$ em banho de vapor. A seguir à adição de 200 ml de hexanos, principiou a formar-se um precipitado branco. Provocou-se a cristalização posterior por armazenagem em frigorífico. Filtrou-se o sólido branco floculento e secou-se em estufa (50° C, 30 milímetros de mercúrio), para se obterem 261 gramas (89% de rendimento) do produto pretendido, ponto de fusão = 88 - 91° C.

Exemplo 1

Acido N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-propargiloxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarâmico

Num balão de fundo redondo, de três tubuladoras, de um litro, equipado com agitador superior, funil de carga, termómetro e entrada de azoto (N_2), colocou-se anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico (18,2 gramas, 0,100 mole) e cloreto de metileno (CH_2Cl_2) (250 ml). Agitou-se a mistura até ficar homogénea e adicionou-se, gota a gota, uma solução de 4-cloro-2-fluoro-5-propargiloxi-anilina (19,9 gramas, 0,100 mole) em CH_2Cl_2 (50 ml) durante dez minutos, de maneira a obter-se uma solução límpida. Agitou-se a mistura durante a noite à temperatura ambiente, intervalo de tempo durante o qual se formou um precipitado branco espesso.

Na manhã seguinte, filtrou-se a mistura reaccional sob vazio e lavou-se moderadamente com CH_2Cl_2 para se obter o ácido glutarâmico sob a forma de um sólido branco, 36,6 gramas (96% de rendimento) com o ponto de fusão de 140-142°C.

Exemplo 2

N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-propargiloxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 10)

Num balão de fundo redondo de três tubuladuras, de 500 ml, equipado com agitador magnético, condensador, termómetro e

adaptador de entrada de azoto, colocou-se ácido N-(4'-cloro-2'--fluoro-5'-propargiloxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarâmico (13,1 gramas, 0,034 mole), anidrido acético (150 ml) e acetato de sódio (0,45 grama). Agitou-se a mistura reaccional e aqueceu-se a 95°C durante a noite. Eliminaram-se os componentes voláteis por destilação usando uma cabeça de destilação de passagem curta com uma temperatura de saída menor do que 50° C (1-5 mm de Hg). Dissolveu-se o resíduo em EtOAc (150 ml) e lavou-se [1 x x 100 ml de solução aquosa saturada de hidrogeno carbonato de sódio ($NaHCO_3$), 1 x 100 ml de água, 1 x 100 ml de salmoura], secou-se sobre sulfato de magnésio, filtrou-se e evaporou-se sob vazio para se obter um óleo de cor castanha. A secagem sob vazio a 50°C proporcionou um sólido castanho-claro (9,8 gramas, 79% de rendimento, ponto de fusão 80 - 82° C). A recristalização em metanol/ /água originou a glutarimida sob a forma de um sólido castanho--amarelado com o ponto de fusão igual a 88 - 91° C.

Utilizando as mesmas maneiras de proceder que se descreveram nos Exemplos 1 e 2, preparam-se os compostos 1 - 9,11, 16 - 18, 20, 21, 23 - 28, 33, 39 -41, 50, 51, 56, 57, 59 - 62, 64, 65, 71, 72, 79 - 83, 86, 92, 94, 95, 99, 106 - 109, 115, 119, 120, 125, 132, 144, 152, 160, 180, 185, 191, 192, 203, 206, 207, 209, 212, 214, 223, 224, 228, 229, 241 e 275, como se define nos Quadros I, II e IV, com a excepção de o composto de anilino ou de amino (fórmula II) empregado ter sido 4-cloro-2-fluoro-5-metoxi-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-etoxi-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-n-propiloxi--anilina, 4-cloro-3-fluoro-5-n-butiloxi-anilina, 4-cloro-2-fluoro-

-5-isopropiloxi-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-s-butiloxi-anilina,4--cloro-2-fluoro-5-isobutiloxi-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-hidroxi--anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-aliloxi-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5--ciano-metoxi-anilina, 2,4,6-trifluoro-anilina, 4-bromo-2-fluoro--anilina, 2,4-difluoroanilina, 3,4-dicloroanilina, 4-bromo-3-(trifluorometil)-anilina, p-toluidina, 4-cloro-3-propargiloxi-anilina, 2,4-dicloro-5-propargiloxi-anilina, 5-amino-2-cloropiridina, 4--cloro-2-fluorobenzilamina, 4-clorobenzilamina, 2-amino-5-clorobenzonitrilo, 4-(metiltio)-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-(isopropiltio)-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-[(isopropiloxi-carbonil)-metiltio]-anilina, 5-amino-2-cloro-4-fluoro-benzoato de isopropilo,4--cloro-2-fluoro-5-[(metoxicarbonil)-metiltio]-anilina,4-cloro--2-fluoro-5-[(carboxi)-metiltio]-anilina, 5-amino-2-cloro-4--fluoro-tiofenol, 4-cloro-2-fluoro-5-(metiltio)-anilina, 5-amino--2-cloro-4-fluoro-benzoato de metilo, ácido 5-amino-2-cloro-4--fluorobenzóico, 4-clorofenoxi-amina, 3-metoxicarbonil-4-nitrofenoxi-amina, 5-amino-2-cloro-4-fluorobenzoato de etilo, 5-amino-2--cloro-4-fluorobenzoato de n-propilo, 4-cloro-2-fluoro-5-(hidroxi--metil)-anilina, 5-amino-2,4-dicloro-benzoato de isopropilo, 4-cloro-2-fluoro-5-(metoxi-metil)-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-(isopropiloxi-metil)-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-(propargiloxi-metil)-anilina, 6-amino-indazol, 5-amino-2-cloro-4-fluorotolueno, 5-amino--2-cloro-4-fluorobenzaldeído, 3-(propargiloxi)-anilina, 3,4-(metilenodioxi)-anilina, 1,4-benzodioxano-6-amina, 5-amino-2-metil-benzotiazol, 4-cloro-2-fluoro-5-(isopropil-tiometil)-anilina, 4-cloro--2-fluoro-5-(etiltiometil)-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-(fenoxi-me-

til)-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-(feniltiometil)-anilina, 4-cloro--2-fluoro-5-[(1-etoxicarbonil)-etoximetil]-anilina, 4-cloro-2--fluoro-5-[(3-butinil-2-oxi)-metil]-anilina, 4-cloro-2-fluoro--5-(metoxi-etoxi)-anilina, 3-amino-4-fluorobenzoato de isopropilo, 4-cloro-2,6-difluoroanilina, 4-ciano-2-fluoroanilina, 5-amino-2--cloro-4-fluoroacetofenona, 6-amino-3,4-benzocumarina, 4-(trifluormetoxi)-anilina, 4-nitroanilina, 4-(trifluorometil)-anilina, 4--cloro-5-ciclopentiloxi-2-fluoroanilina, 4-cloro-2-fluoro-5-(isobutiltio)-anilina, 5-amino-2-bromo-4-fluorobenzoato de isopropilo, 5-amino-2-clorobenzoato de isopropilo, 2,4,5-trifluoroanilina, 2, 4-difluoro-5-propargiloxi-anilina, 3-cloro-4-metil-anilina, 5-amino-2,4-difluorobenzoato de isopropilo, 4-bromo-2-fluoro-5-propargiloxi-anilina, 5-amino-4-fluoro-2-(trifluorometil)-benzoato de isopropilo, 2-fluoro-4,5-dimetoxi-anilina ou 4-cloro-5-(2-cloro--aliloxi)-2-fluoroanilina.

Além disso, utilizaram-se as maneiras de proceder dos Exemplos 1 e 2 para preparar os Compostos 30, 35, 38, 43 - 49, 91, 201 e 237, como se descreve nos Quadros I, II e III, com a excepção de se ter feito reagir o anidrido glutárico apropriado de fórmula geral III, isto é, anidrido 3-metil-glutárico, anidrido 3-etil-glutárico, anidrido 3,3-dimetil-glutárico, anidrido 3-(fluorometil)-glutárico, anidrido 3-(difluorometil)-glutárico, anidrido 3-(pentaflúor-etil)-glutárico, anidrido 3-isopropil-glutárico,anidrido 3-fenil-glutárico ou anidrido homoftálico, com um composto derivado da anilina (fórmula geral II) apropriado: 4, cloro-2-

-fluoro-5-isopropiloxi-anilina, 4-cloro-2-fluoro-5-propargiloxi--anilina, 4-bromo-2-fluoroanilina, 5-amino-2-cloro-4-fluorobenzoato de isopropilo ou 5-amino-2-cloropiridina.

Exemplo 3

N-[4'-Cloro-2'-fluoro-5'-(metoxi-metoxi)-fenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 12)

a. 4-Cloro-2-fluoro-5-(metoxi-metoxi)-nitrobenzeno

A 1,12 gramas (5,9 milimoles) de 2-cloro-4-fluoro--5-nitrofenol em 100 ml de CH_2Cl_2 adicionaram-se 2 ml de dimetoxi--metano, seguidos por 7,48 gramas (53 milimoles) de pentóxido de fósforo. Agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante três horas, depois do que se adicionaram mais 100 ml de CH_2Cl_2. Despejou-se a mistura reaccional em 200 ml de gelo e separaram-se as fases resultantes. Extraíu-se a fase aquosa mais uma vez com CH_2Cl_2 (1 x 100 ml) e lavaram-se as fases orgânicas reúnidas com água (2 x 100 ml), secou-se sobre sulfato de magnésio e concentrou-se para se obterem 1,16 gramas (95% de rendimento) de um sólido amarelo-pálido de 4-cloro-2-fluoro-5-(metoxi-metoxi)-nitrobenzeno.

Transformou-se o produto intermediário de nitrobenzeno assim obtido na anilina correspondente usando ferro e ácido acético, como se descreveu no Exemplo 13c. Transformou-se a anilina no

Composto 12 do Quadro I usando as maneiras de proceder descritas nos Exemplos 1 e 2.

Exemplo 4

N-[4'-Cloro-2'-fluoro-5'-(benzeno-sulfoniloxi)-fenil]-3--(trifluorometil)-glutarimida (Composto 13)

A uma solução de N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-hidroxi--fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (1,64 gramas, 5,05 milimoles, Composto 19) em cerca de 20 ml de cloreto de metileno adicionou-se, por intermédio de uma seringa, aproximadamente 2,5 equivalentes de piridina (1 ml). que tinha sido recentemente destilada na presença de CaH_2. Em seguida adicionou-se lentamente, gota a gota, uma solução de cloreto de benzeno-sulfonilo (0,64 ml, 5,0 milimoles) em 4,5 ml de cloreto de metileno, à mistura reaccional sob arrefecimento em banho de gelo. Deixou-se aquecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente e agitou-se durante doze horas. Em seguida, juntou-se 0,17 grama de glutarimida adicional e agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante mais doze horas. Despejou-se a mistura reaccional em 50 ml de água e separaram-se as camadas. Evaporou-se a fase orgânica sob vazio e secou-se o resíduo em estufa de vácuo (20 - 50 Torr, 50°C). Lavou-se o sólido castanho resultante com aproximadamente 5 ml de cloreto de metileno e filtrou-se com aspiração para se obterem 1,9 gramas (82% de rendimento) do produto pretendido sob a forma de um pó esbranquiçado (ponto de fusão igual a 214 - 215° C).

Utilizando substancialmente a maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, preparou-se o Composto 190, com a diferença de se ter usado cloreto de etano-sulfonilo em vez de cloreto de benzeno-sulfonilo.

Exemplo 5

N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-isopropiloxi-fenil)-4-(trifluorometil)-2-piperidona (Composto 14)

a. N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-isopropiloxi-fenil)-5--hidroxi-3-(trifluorometil)-pentanamida

A uma solução de ácido N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-isopropiloxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarâmico (4,32 gramas, 11,4 milimoles) em 20 ml de tetra-hidrofurano (recentemente destilado na presença de sódio/benzofenona), adicionou-se lentamente o complexo 10M de borano/sulfureto de metilo (1,18 ml) por meio de uma seringa. Manteve-se a temperatura compreendida entre 10 e 20° C mediante arrefecimento em banho de gelo, enquanto era evidente uma vigorosa libertação de bolhas gasosas. Deixou-se aquecer a mistura reaccional lentamente até à temperatura ambiente e agitou-se durante cento e cinquenta horas enquanto se mantinha sob uma atmosfera de azoto, aqueceu-se a 55° C durante seis horas, arrefeceu-se em seguida até à temperatura ambiente e deixou-se repousar durante dezasseis horas. Arrefeceu-se o balão em um banho de gelo/água e, em

seguida, adicionaram-se lentamente 7 ml de metanol (MeOH) por intermédio do funil de carga. A mistura reaccional tornou-se demasiadamente espessa para poder continuar-se a agitação. Deixou-se aquecer lentamente até à temperatura ambiente, temperatura à qual a barra de agitação conseguiu agitar a mistura. Eliminou-se o MeOH e o THF por destilação sob vazio (20 a 50 Torr) e cromatografou-se o resíduo rapidamente (coluna de 2" x 7", 3 : 1 de hexanos/acetato de etilo, fracções de 75 ml). Combinaram-se as fracções 18 - 45 e eliminou-se o dissolvente por evaporação sob vazio. Secou-se o resíduo sob vazio a 50° C para se obterem 1,66 gramas (39% de rendimento) de pentanamida sob a forma de um óleo quase incolor.

b. N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-isopropiloxi-fenil)-5-cloro-3-(trifluorometil)-pentanamida

A uma solução de N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-isopropiloxi-fenil)-5-hidroxi-3-(trifluorometil)-pentanamida (1,2 gramas, 3,2 milimoles) em 100 ml de cloreto de metileno, adicionou-se cloreto de tionilo (0,24 ml) de uma só vez por intermédio de uma pipeta. A solução tornou-se castanha. Aqueceu-se a mistura reaccional a 40 - 50° C durante cerca de sete horas, manteve-se à temperatura ambiente durante sessenta e quatro horas, aqueceu-se depois a 40°C durante três horas e agitou-se à temperatura ambiente durante dezóito horas. Então, juntou-se cloreto de tionilo adicional (0,1 ml) e continuou-se o aquecimento a 40° C durante cerca de quatro horas. Arrefeceu-se a mistura reaccional até à temperatura ambiente

e eliminou-se o dissolvente por evaporação sob vazio. Secou-se o resíduo sob vazio (50°C) e purificou-se a mistura semi-sólida de cor castanha dourada resultante por cromatografia rápida [frações de 20 ml, coluna com 60 cm x 2,13 m (2'x 7'), 1 : 9 de acetato de etilo/hexano], para se obter um sólido castanho com o ponto de fusão igual a 57 - 63° C.

c. N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-isopropiloxi-fenil)-4--(trifluorometil)-2-piperidona

A uma solução em tetra-hidrofurano (16 ml) de 1,4 gramas (3,6 milimoles) de N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-isopropiloxi--fenil)-5-cloro-3-(trifluorometil)-pentanamida adicionaram-se 16 ml de água e 2 ml de uma solução aquosa a 50% de NaOH. Aqueceu-se a mistura reaccional a 50° C enquanto se agitava vigorosamente. Depois de seis horas, deixou-se arrefecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente, interrompeu-se e agitação e separou-se a fase aquosa. Evaporou-se a fase orgânica sob vazio e, em seguida, retomou-se o resíduo em éter (50 ml), lavou-se com água (2 x 50ml) e, em seguida, com salmoura. Extraíu-se a fase aquosa original com um segundo volume de 50 ml de éter, lavaram-se as fases orgânicas reúnidas com salmoura (50 ml) e secou-se ($MgSO_4$). Evaporou-se o dissolvente sob vazio para se obterem 1,3 gramas de um sólido castanho que se recristalizou em hexano para se obter 0,81 grama (64% de rendimento) de um sólido castanho (ponto de fusão igual a 98 - 102° C).

Exemplo 6

N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-propargiloxi-fenil)-4-(trifluorometil)-piperidina (Composto 15)

Num balão de fundo redondo com três tubuladuras, colocou-se 0,56 grama (15 milimoles) de hidreto de alumínio e lítio e 60 ml de tetra-hidrofurano. Colocou-se num extractor de Soxhlet um cadinho contendo 3,60 gramas (10,0 milimoles) de N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-propargiloxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida e ligou-se ao balão com a mistura reaccional. Aqueceu-se o banho de óleo até 85° C e adicionaram-se 11 ml de THF e 25 ml de éter. Depois de seis horas, a maior parte da glutarimida tinha sido extraída passando para a mistura reaccional e originando um sólido cinzento dentro do balão reaccional que evitava a agitação. Deixou-se arrefecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente. Adicionou-se água (0,56 ml) lentamente, seguida por uma solução a 15% de NaOH (0,56 ml). Então, adicionou-se mais água (1,68 ml) a fim de precipitar os sais de lítio. Filtrou-se a mistura com aspiração e lavou-se o sólido com éter. Evaporou-se o filtrado sob vazio para se obterem 3,4 gramas de óleo castanho. Cromatografou-se o óleo (gel de sílica, 3 : 1 de hexanos/cloreto de metileno), para se obterem 100 mg (3% de rendimento) do produto pretendido sob a forma de um óleo.

Exemplo 7

N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-hidroxi-fenil)-3-(trifluorometil)--glutarimida (Composto 19)

a. Ácido N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-hidroxi-fenil)-3--(trifluorometil)-glutarâmico

Em balão de fundo redondo de três tubuladuras, de um litro de capacidade, equipado com agitador magnético, termómetro, funil de carga, condensador e entrada de N_2, colocou-se 4-cloro-2-fluoro-5-hidroxi-anilina (25,7 gramas, 0,159 mole), água (24 ml), ácido acético (8,4 ml) e tetra-hidrofurano (THF) (48 ml). Agitou-se a mistura reaccional até ficar homogénea; em seguida, aqueceu-se a 40° C e adicionou-se, gota a gota, uma solução de anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico (34,8 gramas, 0,191 mole) em THF (60 ml) por intermédio do funil de carga e verificou-se um aumento de temperatura de cerca de 3 -4°C, devido à reacção exotérmica. Aqueceu-se a mistura resultante a 50°C durante três horas e depois arrefeceu-se até à temperatura ambiente.

Despejou-se a mistura reaccional em 600 ml de gelo. Depois de o gelo ter fundido, isolou-se o sólido por filtração com aspiração através de um funil de vidro sinterizado de poros grosseiros. Lavou-se bem o sólido com água e secou-se sob vazio a 50°C, para se obter o ácido glutarâmico sob a forma de um sólido cinzen-

to (51,91 gramas, 95% de rendimento, ponto de fusão igual a 171 - -174° C).

b. N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-hidroxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida

Num balão de fundo redondo com três tubuladuras e 250 ml de capacidade, equipado com agitador magnético, entrada de N_2 e septos de borracha, colocou-se ácido N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-hidroxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarâmico (9,51 gramas, 24 milimoles) e EtOAc (75 ml). Agitou-se a mistura até ficar homogénea e adicionou-se cloreto de tionilo (99+%, 3,87 ml, 2 equivalentes) por meio de uma seringa, seguido por 0,25 equivalente de N,N-dimetil-formamida anidra. Aqueceu-se a mistura reaccional até cerca de 80°C durante aproximadamente seis horas e, em seguida, deixou-se repousar durante a noite à temperatura ambiente.

Despejou-se a mistura reaccional em 125 ml de água e extraíu-se duas vezes com um total de 100 ml de EtOAc. Reuniram-se as fases orgânicas e depois lavaram-se por duas vezes com 100 ml de água e uma vez com 50 ml de salmoura. Separou-se a fase orgânica, secou-se com sulfato de magnésio, evaporou-se sob pressão reduzida e secou-se sob vazio (20 -50 torr, 50° C). O resíduo solidificou por repouso para se obterem 8,6 gramas (99% de rendimento) da glutarimida, sob a forma de um sólido castanho-escuro com o ponto de fusão igual a 112 - 114° C.

Utilizando a mesma maneira de proceder que se empregou neste Exemplo, preparou-se também o Composto 58 descrito no Quadro I, com a diferença de o composto de anilina empregado (fórmula II) ter sido 5-amino-2-cloro-4-fluorotiofenol.

Exemplo 8

N-(4'-Bromofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 22)

Num balão de fundo redondo com uma tubuladura, de 50 ml de capacidade, contendo um agitador magnético, colocaram-se 2,50 gramas (7,96 milimoles) de ácido N-(4'-bromofenil)-3-(trifluorometil)-glutarâmico (preparado como se descreveu no Exemplo I a partir da anilina apropriada e de anidrido glutárico) e cloreto de acetilo (15 ml). Aqueceu-se a mistura reaccional a refluxo durante seis horas, obtendo-se uma solução límpida de cor cinzenta clara. Eliminou-se o cloreto de acetilo por destilação à pressão atmosférica através de uma cabeça de destilação de passagem curta. Triturou-se com hexano o sólido cristalino cinzento claro resultante, filtrou-se e lavou-se com hexanos para se obter um sólido cristalino esbranquiçado, que se secou sob vazio a 50° C para se obterem 2,10 gramas (89% de rendimento) de produto com o ponto de fusão igual a 163 - 164° C.

Usando a mesma maneira de proceder que se empregou neste Exemplo, também se prepararam os compostos 29, 34, 37, 42,

63, 66, 68, 69 e 70 descritos no Quadro I e no Quadro II.

Exemplo 9

N-(4'-Fluorofenil)-3-metiltio-glutarimida
(Composto 36)

Colocou-se uma mistura de 1,02 gramas (4,68 milimoles) de N-(4'-fluorofenil)-3-metil-glutarimida (Composto 66), 0,88 grama (2,2 milimoles) de 2,4-bis-(4-metoxi-fenil)-1,3-ditia-2,4-difosfetano-2,4-dissulfureto (conhecido como reagente de Lawesson) e 6 ml de hexametilfosforamida num balão de fundo redondo de 50 ml e aqueceu-se a 95 - 100°C durante vinte e uma horas. Juntou-se uma quantidade adicional de 1,05 gramas(2,5 milimoles) de reagente de Lawesson e continuou-se o aquecimento a 100° C durante mais trinta horas. Deixou-se arrefecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente e adicionou-se água (50 ml). Extraíu-se a mistura com éter (4 x 50 ml). Reuniram-se os extractos orgânicos, secaram-se sobre $MgSO_4$ e eliminou-se o dissolvente sob vazio. Purificou-se o óleo de cor-de-laranja resultante com o peso de 2 gramas por cromatografia rápida (gel de sílica, 1 : 1 de hexanos/cloreto de metileno), para se obterem 300 mg (28% de rendimento) de um óleo amarelo que solidificou com obtenção de um sólido com o ponto de fusão igual a 84,5 - 87,5° C.

Exemplo 10

N-[4'-Cloro-2'-fluoro-5'-[(feniltio)-metoxi]-fenil]-3--(trifluorometil)-glutarimida (Composto 52)

Enquanto se mantém sob atmosfera de N_2, lava-se 0,15 grama (3,7 milimoles, dispersão a 60% em óleo) de hidreto de sódio com pentanos (2 x 0,5 ml) e, em seguida, suspendeu-se em 2 ml de THF isento de água (recentemente destilado na presença de sódio/benzofenona). A suspensão, arrefecida em banho de gelo, adicionaram-se 1,1 gramas (3,4 milimoles) de N-(4'-cloro-2'--fluoro-5'-hidroxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 19), dissolvidos em 3,5 ml de THF isento de água (recentemente destilado na presença de sódio/benzofenona) e com duas lavagens de 1 ml com THF isento de água. Deixou-se aquecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente e agitou-se durante quinze minutos. Arrefeceu-se novamente o balão em banho de gelo enquanto se adicionava, gota a gota, uma solução de sulfureto de clorometil-fenilo (0,46 ml, 0,54 grama, 3,4 milimoles) em 3 ml de THF isento de água. Deixou-se aquecer a mistura reaccional lentamente até à temperatura ambiente e agitou-se durante cerca de vinte e quatro horas e depois aqueceu-se até 50°C durante cinquenta e quatro horas. Evaporou-se o THF sob vazio (2 - 10 torr) e retomou-se a mistura reaccional em 12 ml de dimetil-formamida anidra. Aqueceu--se a mistura reaccional a 100°C durante oito horas e, em seguida, arrefeceu-se até à temperatura ambiente. Filtrou-se a mistura reaccional com aspiração através de uma curta almofada de alumina neu-

tra e lavou-se com 30 ml de EtOAc. Evaporou-se o filtrado sob vazio e secou-se o resíduo em estufa de vazio durante doze horas (20 - 50 Torr, 50°C). Destilou-se sob vazio (2 - 10 Torr, 70°C) o óleo resultante. Cromatografou-se o resíduo (gel de sílica , 1 : 1 de hexanos/cloreto de metileno) para se obterem 350 mg (23% de rendimento) do produto pretendido sob a forma de um sólido branco, com um ponto de fusão = 108 - 109,5°C.

Utilizando a maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, preparam-se também os compostos 53, 54, 55, 73 e 76 descritos no Quadro I, com a diferença de se ter utilizado o halogeneto de alquilo apropriadamente substituído (por exemplo, cloreto de benzilo para o Composto 73), em vez do sulfureto de clorometil-fenilo.

Exemplo 11

N-(4'-Clorofenil)-3-metil-glutarimida (Composto 67)

Num balão de fundo redondo de uma tabuladura e com 500 ml de capacidade, contendo um agitador magnético, misturaram-se anidrido 3-metil-glutárico (6,41 gramas, 0,05 mole), p-cloro-anilina (6,39 gramas, 0,05 mole) e tetra-hidrofurano (50 ml).Agitou-se a mistura até ficar homogénea e verificou-se uma reacção ligeiramente exotérmica (cerca de cinco minutos). Deixou-se repousar durante a noite a solução amarela-pálida assim obtida.

Evaporou-se a mistura sob vazio e em seguida, secou-se sob vazio de cerca de 2 - 10 Torr com aquecimento adicional, para se obter um sólido de cor castanha-amarelada. Secou-se o sólido durante a noite em estufa de vácuo para se obter ácido N-(4'-cloro fenil)-3-metil-glutarâmico sob a forma de um sólido castanho amarelado (12,72 gramas, 99,4%, ponto de fusão 116-118° C).

Tratou-se o ácido glutarâmico como se descreveu no Exemplo 8, para se obter N-(4'-clorofenil)-3-metil-glutarimida (96% de rendimento, ponto de fusão 163 - 164° C).

Utilizando a mesma maneira de proceder que se usou neste Exemplo, preparam-se também os Compostos 31 e 32 descritos no Quadro I.

Exemplo 12

N-[5'-(2-Metil-propiloxi-carbonil)-4'-cloro-2'-fluorofenil]-3-(trifluoro metil)-glutarimida (Composto 75)

a. N-(5'-Clorocarbonil-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida

A uma mistura de N-(5'-carboxi-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 62) (3,0 gramas, 8,5 milimoles) e 35 ml de tolueno adicionou-se cloreto de tionilo

(0,80 ml, 1,3 gramas, 1,1 milimoles), seguido por duas gotas de N, N-dimetil-formamida e aqueceu-se a suspensão até 90° C durante duas horas. Arrefeceu-se até à temperatura ambiente a solução cor-de-laranja límpida resultante e eliminaram-se os dissolventes por evaporação sob vazio (1 milímetro de mercúrio). A N-(5'-clorocarbonil-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida resultante, um semi-sólido de cor escura, pode ser utilizada sem purificação ulterior na fase seguinte da sequência.

b. N-[5'-(2-Metil-propiloxicarbonil)-4'-cloro-2'-fluorofenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida

Arrefeceu-se a 0 - 10°C uma mistura de N-(5'-clorocarbonil-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (3,1 gramas, 8,3 milimoles e 20 ml de THF e adicionou-se 2-metil-propanol (0,80 ml, 0,64 grama , 8,6 milimoles), seguido por trietilamina (1,2 ml, 0,86 grama, 8,5 milimoles). Começou a formar-se um precipitado branco à medida que deixou aquecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente. Agitou-se a suspensão à temperatura ambiente durante a noite, formando-se uma suspensão branca e espessa. Dividiu-se a mistura reaccional entre água (50 ml) e acetato de etilo (50 ml) e separaram-se as camadas. Extraíu-se a fase aquosa com acetato de etilo (3 x 25 ml), lavaram-se as fases orgânicas reunidas (1 x 25 ml de solução saturada de $NaHCO_3$, 1 x 25 ml de salmoura) e secou-se sobre sulfato de magnésio. A concentração até à secura forneceu 3,1 gramas de um sólido castanho

-alaranjado, que foi feito passar através de uma coluna contendo gel de sílica (100 gramas) com 50% de acetato de etilo/hexanos. A recristalização em metanol/água proporcionou 2,8 gramas (82% de rendimento do ácido carboxílico) do produto pretendido, sob a forma de um sólido castanho-amarelado, ponto de fusão 82 - 85° C.

Utilizando a mesma maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, preparam-se também os compostos 74, 77, 78, 100 - 104, 110 - 114, 116 - 118, 127, 130, 133, 135, 161 - 164, 194, 195, 197, 199, 215, 218 - 221 e 242 descritos no Quadro I, com a diferença de se ter utilizado álcool, tiol, óxima, oximidato, amina apropriadamente substituídos ou cloridrato de amina (por exemplo, isopropilamina para o Composto 78), em vez de 2-metil-propanol.

Exemplo 13

4-Propargil-6-{N-[3-(trifluorometil)-glutarimido]}-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona (Composto 85)

a. 6-Nitro-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

A uma mistura de 10,6 gramas (182 milimoles) de fluoreto de potássio e 55 ml de dimetil-formamida anidra adicionaram-se 7,76 ml (72 milimoles) de bromo-acetato de etilo e agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante quinze minutos. Em seguida, adicionaram-se 10,79 gramas (70,0 milimoles)

de 2-amino-4-nitrofenol e aqueceu-se a mistura reaccional a 55° C durante seis horas. Deixou-se arrefecer lentamente a mistura reaccional até à temperatura ambiente, agitou-se durante doze horas e despejou-se em 300 ml de gelo. Separou-se por filtração o sólido que se formou, lavou-se com água e secou-se (20 - 50 Torr, 50°C, dezasseis horas). Retomou-se o sólido cor-de-laranja resultante em 100 ml de EtOAc e 100 ml de H_2O. Extraíu-se a camada aquosa com EtOAc (2 x 100 ml). Combinaram-se então as camadas orgânicas e lavaram-se com água (3 x 150 ml) e HCl a 10% e secaram-se ($MgSO_4$) Eliminou-se o dissolvente sob vazio e recristalizou-se o sólido resultante em dicloreto de etileno para se obterem 3,6 gramas (27% de rendimento) de 6-nitro-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona, sob a forma de um sólido cor-de-laranja com o ponto de fusão de 221°-223°C.

b. 6-Nitro-4-propargil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

Mantendo-os sob uma atmosfera de N_2, lavou-se 0,81 grama (20 milimoles) de hidreto de sódio (dispersão a 60% em óleo) com 3 ml de pentanos e suspendeu-se em 20 ml de dimetil-formamida anidra. Enquanto se arrefece em banho de gelo/salmoura, juntaram-se 3,59 gramas(18,5 milimoles) de 6-nitro-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona através de um funil para pós secos (aquecimento igual a cerca de 5° C devido à reacção exotérmica). Juntaram-se 10 ml adicionais de DMF e agitou-se a mistura reaccional a 0°C durante trinta minutos. Em seguida, adicionaram-se 2,06 ml (18,5 milimoles) de solução a 80% de brometo de propargilo em tolueno e

agitou-se a mistura à temperatura ambiente durante doze horas. Despejou-se a mistura reaccional em 50 ml de água e extraiu-se com EtOAc (2 x 50 ml). Reuniram-se as fases orgânicas, lavou-se com água (2 x 50 ml) e secou-se ($MgSO_4$). Eliminou-se o dissolvente sob vazio, para se obter 6-nitro-4-propargil-2H-1,4-benzoxazino--3(4H)-ona sob a forma de um sólido amarelo, 4 gramas (93% de rendimento).

c. 6-Amino-4-propargil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

A uma suspensão de 5,1 gramas (91 milimoles) de pó de ferro em 42,5 ml de ácido acético aquoso a 5%, adicionou-se, gota a gota, uma solução de 4 gramas (17 milimoles) de 6-nitro--4-propargil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona dissolvidos em 42,5 ml de ácido acético glacial e 42,5 ml de EtOAc. Aqueceu-se a mistura reaccional até um ligeiro refluxo durante uma hora e, em seguida, arrefeceu-se até à temperatura ambiente . Separou-se o ferro por filtração com aspiração .Adicionou-se ao filtrado EtOAc (50 ml) e separaram-se as camadas . Extraíu-se a fase aquosa com EtOAc (2 x 50 ml) e combinaram-se os extractos orgânicos, lavou-se com uma solução aquosa saturada de hidrogeno carbonato de sódio (100 ml) e secou-se sobre sulfato de magnésio. Eliminou-se o dissolvente sob vazio, para se obter um óleo castanho fino, que se retomou em 50 ml de água e se extraíu de novo com EtOAc (3 x 50 ml).Reuniram-se as camadas orgânicas, lavou-se com água (2 x 50 ml) e secou-se depois ($MgSO_4$). Eliminou-se o dissolvente por evaporação

sob vazio para se obterem 2,55 gramas (75% de rendimento) de 6-amino-4-propargil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona, sob a forma de um sólido castanho-escuro de ponto de fusão igual a 136 - 140° C.

Fez-se reagir a 6-amino-4-propargil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, como se descreveu nos Exemplos 1 e 2, para se obter o produto pretendido, ponto de fusão 203 - 204,5° C.

Empregando a mesma maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, também se prepararam os compostos 84, 90 e 171 descritos nos Quadros III e IV, com a diferença de se ter utilizado 2-cloropropionato de metilo em vez de bromo-acetato de etilo para o Composto 84; utilizou-se fosgénio em acetato de etilo para a reacção com o 2-amino-4-nitrofenol para se obter o Composto 90; e empregou-se anidrido 3-metil-glutárico em vez de anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico para se preparar o Composto 171.

Utilizando a mesma maneira de proceder que se descreveu na parte b. e na parte c, deste Exemplo, prepararam-se os Compostos 87, 123, 153 e 170, a partir de 6-nitro-indol, 6-nitro-indolina e 6-nitro-indazol.

Exemplo 14

7-Fluoro-2-metil-4-propargil-6-{N-[3-(trifluorometil)-glutaramido]}-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona (Composto 88)

a. Ácido 2-(3'-fluorofenoxi)-propiónico

A uma solução de m-fluorofenol (24,2 gramas, 0,22 mole) em 79,2 ml de solução aquosa a 25% de hidróxido de sódio, aquecida a 45° C com banho de óleo, adicionaram-se 29,5 ml (0,26 mole) de 2-cloropropionato de metilo. Aqueceu-se a mistura reaccional a 80° C durante dezassete horas e depois deixou-se arrefecer. Quando a temperatura atingiu cerca de 40° C, adicionou-se HCl concentrado (25 ml) e deixou-se arrefecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente. Extraíu-se a mistura reaccional duas vezes com 100 ml de éter etílico. Reuniram-se as fases orgânicas e lavaram-se com 200 ml de uma solução aquosa 1,5 molar de carbonato de sódio. Separou-se a fase aquosa e acidulou-se a pH 1, de acordo com a medição com papel de pH, adicionando HCl concentrado. Extraíu-se a fase aquosa acidulada com 200 ml de éter etílico. Separou-se a fase orgânica, secou-se com $MgSO_4$ e filtrou-se. Eliminou-se o dissolvente por evaporação sob vazio para se obterem 17 gramas (41% de rendimento) de ácido 2-(3'-fluorofenoxi)-propiónico sob a forma de um sólido amarelo (ponto de fusão = 72,5 - 74° C).

b. Acido 2-(2',4'-dinitro-5'-fluorofenil)-propiónico

A uma solução de 5 gramas (25 milimoles) de ácido 2-(3'-fluorofenoxi)-propiónico em 11,55 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) adicionou-se lentamente, por intermédio de um funil de carga, uma mistura constituída por 3,59 ml de ácido nítrico a 70% (2,1 equivalentes) e 3,2 ml de ácido sulfúrico concentrado com arrefecimento em banho de gelo. Deixou-se então aquecer lentamente a mistura reaccional até à temperatura ambiente e agitou-se durante três horas. Despejou-se a mistura reaccional em 200 ml de água e gelo e isolou-se o sólido resultante por filtração e secou-se (20 - 50 Torr, 50° C) durante doze horas para se obterem 3,6 gramas (50% de rendimento) de ácido 2-(2'-4'-dinitro--5'-fluorofenil)-propiónico, com o ponto de fusão igual a 141 - -142° C.

c. 6-Amino-7-fluoro-2-metil-2H-1,4-benzoxazino-3-(4H)--ona

A uma suspensão de 5,05 gramas (90 milimoles) de pó de ferro em 26,5 ml de ácido acético aquoso a 5% adicionou-se, gota a gota, uma solução de 3,6 gramas (12,5 milimoles) de ácido 2-(2',4'-dinitro-5'-fluorofenil)-propiónico em 26,5 ml de EtOAc e 26,5 ml de ácido acético glacial. Aqueceu-se a mistura reaccional até ligeiro refluxo durante uma hora e, em seguida, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Eliminou-se o ferro mediante fil

tração com aspiração através de uma pequena almofada de Celite® e lavou-se o bolo de filtração com 50 ml de EtOAc. Transferiu-se o filtrado para um funil de separação e separaram-se as fases. Extraíu-se a camada aquosa com EtOAc (3 x 50 ml) e lavaram-se as fases orgânicas reunidas com uma solução de hidrogeno carbonato de sódio (2 x 50 ml), secou-se sobre $MgSO_4$ e filtrou-se. Eliminou-se o dissolvente do filtrado por evaporação sob vazio para se obterem 1,5 gramas (61% de rendimento) de 6-amino-7-fluoro-2-metil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona sob a forma de um sólido castanho, com o ponto de fusão igual a 208 - 211° C.

d. 6-Amino-7-fluoro-2-metil-4-propargil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

Mantendo-os sob atmosfera de azoto, lava-se 0,30 grama (7,4 milimoles) de hidreto de sódio (dispersão a 60% em óleo) com 1 ml de pentanos e, em seguida, suspendeu-se em 2 ml de dimetilformamida anidra. Adicionou-se uma solução de 1,36 gramas (6,9 milimoles) de 6-amino-7-fluoro-2-metil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona em 10 ml de dimetil-formamida à suspensão de hidreto de sódio, lentamente, por meio de uma seringa, com arrefecimento em banho de gelo e agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante meia hora. Adicionou-se então 0,77 ml (8,6 milimoles) de brometo de propargilo, por meio de uma seringa, com arrefecimento em banho de gelo. Deixou-se aquecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente, agitou-se durante oitenta e quatro

horas e depois despejou-se em 50 ml de água. Extraíu-se a mistura resultante com EtOAc (2 x 50 ml), reuniram-se os extractos orgânicos e lavaram-se com água (3 x 50 ml), secou-se sobre sulfato de magnésio e filtrou-se. Eliminou-se o dissolvente por evaporação sob vazio para se obter um sólido dourado, que se recristalizou em clorofórmio para se obter 0,66 grama de 6-amino-7-fluoro-2-metil--4-propargil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona, sob a forma de um sólido castanho, ponto de fusão 142 - 145° C.

Faz-se reagir a 6-amino-7-fluoro-2-metil-4-propargil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona com anidrido 3-(trifluorometil)--glutárico, como se descreveu nos Exemplos 1 e 2, para se obter o produto pretendido, ponto de fusão 147 - 148° C.

Utilizando as mesmas maneiras de proceder que se descreveram neste Exemplo, também se preparam os Compostos 89, 97, 137-139, 155, 182, 208, 210, 226, 230 e 233 descritos no Quadro III, com a diferenca de se ter utilizado a maneira de proceder do Exemplo 17a em vez da parte a, e o halogeneto ou o mesilato de alquilo apropriadamente substituído (por exemplo, brometo de alilo para o Composto 97) em vez de brometo de propargilo.

Utilizando a mesma maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, preparou-se o Composto 235, com a diferença de se ter usado a maneira de proceder do Exemplo 17a, em vez da parte a. e 2-bromobutirato de etilo em vez de bromo-acetato de metilo.

Utilizou-se também esta maneira de proceder para preparar o Composto 145, com a diferença de se ter usado anidrido 3-metil-glutárico em vez de anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico.

Exemplo 15

N-[4'-Cloro-2'-fluoro-5'-(O-metil-oximil)-fenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 93)

A uma suspensão de cloridrato de metoxilamina (0,55 grama, 6,6 milimoles) em etanol absoluto (10 ml) adicionou-se piridina (0,52 grama, 6,6 ml) por meio de uma pipeta. Agitou-se a mistura reaccional durante uma hora à temperatura ambiente e, em seguida, adicionou-se N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-formil-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (2,03 gramas, 6,0 milimoles) (Composto 94) sob a forma de um sólido. Adicionou-se um volume de etanol adicional (31 ml) e agitou-se a solução de cor âmbar resultante sob uma atmosfera de azoto durante a noite. Eliminou-se o dissolvente por evaporação sob vazio e distribuíu-se o resíduo entre acetato de etilo e água. Lavou-se a fase orgânica com HCl a 2,5% (1 x 25 ml) e salmoura (1 x 25 ml) e, em seguida, secou-se sobre $MgSO_4$. A concentração proporcionou um sólido de cor castanha-amarelada, que se recristalizou em $MeOH/H_2O$ para se obter a glutarimida pretendida com a forma de cristais de cor castanha-amarelada (1,33 gramas, 60% de rendimento, ponto de fusão 150,5 - 152,5° C).

Utilizando a mesma maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, também se prepararam os Compostos 150, 156, 158, 159, 168, 186, 187 e 205 descritos no Quadro I, usando a alcoxi-amina ou um sal de alcoxi-amina apropriados em vez do cloridrato de metoxilamina.

Usando a mesma maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, prepararam-se os Compostos 172-176 e 178, com a diferença de se ter usado N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-acetilfenil)--3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 95) em vez do composto 94 e se ter feito reagir com a alcoxiamina ou com o sal de alcoxiamina apropriados.

Exemplo 16

4-Propargil-6-{ N-[3-(trifluorometil)-glutarimido]}-2H-1,4-benzotiazino-3(4H)-ona (Composto 124)

a. S-(2,4-Dinitrofenil)-mercapto-acetato de etilo

Num balão de fundo redondo de 100 ml de capacidade, colocaram-se 14,8 gramas (10 ml, 79,6 milimoles) de 2,4-dinitrofluorobenzeno, THF (20 ml, recentemente destilado em presença de sódio/benzofenona) e trietilamina (11,1 ml, 79,6 milimoles).Arrefeceu-se a mistura reaccional em banho de gelo, enquanto se adicionaram gota a gota, 9,55 gramas (8,73 ml, 79,6 milimoles) de 2-mercap-

to-acetato de etilo dissolvidos em THF (10 ml). Deixou-se aquecer lentamente a solução quase negra resultante até à temperatura ambiente e agitou-se durante dezoito horas. Despejou-se a mistura reaccional em 150 ml de gelo e separaram-se as camadas resultantes Extraíu-se a fase aquosa com EtOAc (2 x 125 ml). Reuniram-se as camadas orgânicas e lavou-se com água (100 ml), secou-se sobre $MgSO_4$ e concentrou-se até à secura sob vazio, para se obterem 16,9 gramas de um sólido castanho-avermelhado (74,1% de rendimento).

b. 6-Amino-2H-1,4-benzotiazino-3(4H)-ona

A uma suspensão de pó de ferro (15 gramas,0,27 mole) em 21,7 ml de ácido acético aquoso a 5% adicionou-se, gota a gota, por intermédio de um funil de carga, uma solução de S-(2,4-dinitrofenil)-mercapto-acetato de etilo (5,91 gramas, 20,6 milimoles) em 20,6 ml de ácido acético glacial e 21 ml de EtOAc. Aqueceu-se a mistura reaccional a 80°C durante duas horas e depois arrefeceu-se até à temperatura ambiente. Separou-se o ferro por filtração com aspiração e extraíu-se o filtrado com EtOAc (3 x 75 ml). Lavaram-se as camadas orgânicas reunidas uma vez com 100 ml de água e duas vezes com 100 ml de solução aquosa saturada de hidrogenocarbonato de sódio, secou-se ($MgSO_4$) e concentrou-se até à secura por evaporação sob vazio para se obterem 2,3 gramas de um sólido castanho-escuro.

Alquilou-se a 6-amino-2H-1,4-benzotiazino-3(4H)-ona

com brometo de propargilo, como se descreveu no Exemplo 13b., e depois transformou-se no Composto 124, utilizando as maneiras de proceder que se descreveram nos Exemplos 1 e 2.

Preparou-se o Composto 184 usando a maneira de proceder acima descrita, com a diferença de se ter empregado 2,4-dinitro-1,5-difluorobenzeno em vez de 2,4-dinitrofluorobenzeno,

Exemplo 17

7-Fluoro-4-isobutil-6-N-[3-(trifluorometil)-glutarimido]--2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

a. 5-Fluoro-2-nitrofenoxi-acetato de metilo

A 10 gramas (63,7 milimoles) de 5-fluoro-2-nitrofenol em 100 ml de metil-etil-cetona, adicionaram-se 10,5 gramas (76,4 milimoles) de carbonato de potássio finamente moído, seguidos por 10,7 gramas (70,1 milimoles) de bromo-acetato de metilo. Aqueceu-se a suspensão resultante a refluxo durante seis horas e depois agitou-se à temperatura ambiente durante a noite. Durante este intervalo de tempo, a mistura reaccional transformou-se de uma cor vermelha profunda para uma cor amarela pálida. Despejou-se a mistura reaccional em 1 litro de água, separaram-se as camadas e extraíu-se a camada aquosa duas vezes mais com EtOAc (2 x x 100 ml). Reuniram-se as fases orgânicas, secou-se (Na_2SO_4), filtrou-se e evaporou-se até à secura sob vazio, para se obterem

13,3 gramas (91% de rendimento) de 5-fluoro-2-nitrofenoxi-acetato de metilo sob a forma de um sólido de cor amarela clara (ponto de fusão = 85 - 87° C).

b. 7-Fluoro-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

A 500 mg de 5% de Pd/C contidos num balão de Parr adicionaram-se 100 ml de EtOH, seguidos de 5,0 gramas (21,8 milimoles) de 5-fluoro-2-nitrofenoxi-acetato de metilo. Colocou-se o balão num aparelho de Parr, submeteu-se a um vazio e, em seguida, carregou-se com hidrogénio. Sacudiu-se então a suspensão durante duas horas. Depois de se submeter o balão a vazio e se recarregar com azoto, separaram-se os sólidos por filtração sob vazio através de Celite ®. Como algum produto precipita, lava-se repetidamente o bolo de filtração com EtOAc (200 ml). Aquece-se o filtrado a refluxo durante quatro horas e, em seguida, evapora-se até à secura sob vazio para se obter o produto pretendido, 7-fluoro-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona, sob a forma de um sólido branco (ponto de fusão = 201 - 202° C) com um rendimento quantitativo.

c. 7-Fluoro-4-isobutil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

A 3,96 gramas (99 milimoles) de hidreto de sódio a 60% lavado com hexanos em 150 ml de N,N-dimetilformamida adicionou-se, em várias porções, 15 gramas (90 milimoles) de 7-fluoro-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona sob a forma de um sólido. Uma vez

completada a adição, agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante dez minutos, depois do que se adicionaram 19,8 gramas (108 milimoles) de iodeto de isobutilo. Em seguida,agitou-se a mistura reaccional durante a noite antes de a despejar em 200 ml de água. Extraíu-se a fase aquosa com EtOAc (2 x 150 ml) e as fases orgânicas depois de reunidas foram secas sobre Na_2SO_4, filtradas e evaporadas sob vazio para se obter o produto alquilado pretendido, sob a forma de um óleo amarelo (13 gramas, 65% de rendimento).

d. 7-Fluoro-4-isobutil-6-nitro-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

A 2,50 gramas (11,2 milimoles) de 7-fluoro-4-isobutil-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona em 25 ml de anidrido acético adicionou-se gota a gota durante dez minutos uma solução de 2,5 gramas (26,9 milimoles) de ácido nítrico a 70% em 5 ml de ácido acético glacial. Depois de completada a adição, agitou-se a mistura reaccional durante uma hora à temperatura ambiente e depois despejou-se em 50 ml de água/gelo. Isolou-se o precipitado branco resultante por filtração sob vazio e secou-se numa estufa de vácuo a 60° C durante a noite, para se obterem 2,71 gramas (90% de rendimento) do produto nitrado pretendido com o ponto de fusão igual a 108 - -110° C.

e. 6-Amino-7-fluoro-4-isobutil-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

A 2,82 gramas (50,5 milimoles) de pó de ferro sus-

penso em 30 ml de ácido acético glacial a 5% adicionou-se gota a gota, durante meia hora uma solução de 2,71 gramas (10,1 milimoles) de 7-fluoro-4-isobutil-6-nitro-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona em 60 ml de EtOAc/ácido acético glacial na proporção de 1 : 1.Depois de completada a adição, aqueceu-se a mistura reaccional a refluxo durante duas horas e, em seguida, separaram-se os sólidos por filtração com aspiração. Extraiu-se o filtrado com EtOAc (2 x 100 ml) e lavaram-se as camadas orgânicas com $NaHCO_3$ (solução saturada, 2 x 150 ml) depois de reunidas e secou-se sobre Na_2SO_4 antes de se filtrar e concentrar por vaporização sob vazio, para se obterem 2,32 gramas (96% de rendimento) da anilina pretendida, 6-amino-7-fluoro-4-isobutil-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona, sob a forma de um semi-sólido vermelho.

Fez-se reagir a 6-amino-7-fluoro-4-isobutil-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, como se descreveu nos Exemplos 1 e 2, para se obter o produto pretendido, ponto de fusão 180 - 181° C.

Utilizando o agente de alquilação apropriado em vez do iodeto de isobutilo na operação c., empregaram-se os modos operatórios acima descritos para se preparar os Compostos 96, 98, 122, 126, 129, 131, 134, 143, 146, 149, 165, 166, 189 e 204. Preparou-se o Composto 188 seguindo essencialmente a mesma maneira de proceder mas utilizando as condições reaccionais que se descreveram no Exemplo 3a. em vez das condições referidas na parte c..

Preparou-se o Composto 238 usando as maneiras de proceder descritas antes, com a excepção de se ter empregado brometo de propargilo em vez de iodeto de isobutilo e de se ter feito reagir a 6-amino-7-fluoro-4-propargil-1,4-benzoxazino-3(4H)--ona resultante com anidrido 3-(difluorometil)-glutárico, como se descreveu nos Exemplos 1 e 2.

Exemplo 18

4-(n-Propil)-6-{N-[3-(trifluorometil)-glutarimido]}-1,4--benzoxazolina (Composto 136)

A uma suspensão de hidreto de alumínio e lítio (1,2 gramas, 31,6 milimoles) em 100 ml de THF (recentemente destilado na presença de sódio/benzofenona), adicionou-se, gota a gota, por intermédio de um funil de carga, 6-amino-4-n-propil-2H--1,4-benzoxazino-3(4H)-ona (preparada usando a maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 13) (1,89 gramas, 9,16 milimoles) dissolvida em 60 ml de THF. A adição lenta originou um ligeiro refluxo. Depois de se ter completado a adição, aqueceu-se a mistura reaccional a refluxo durante setenta e duas horas e depois arrefeceu-se até à temperatura ambiente. Adicionou-se água (1,2 ml) cuidadosamente, seguida por 3,6 ml de solução aquosa a 15% de NaOH e em seguida mais água (1,2 ml). Depois de a ligeira libertação de calor ter cessado, filtrou-se a mistura reaccional com aspiração e lavaram-se os sólidos com 100 ml de THF. Concentrou-se o filtrado até à secura por evaporação sob vazio para se obterem 1,43 gramas (74% de rendimento) de 6-amino-4-n-propil-1,4-benzoxazoli-

na, sob a forma de um óleo castanho.

fez-se reagir a anilina como se descreveu nos Exemplos 1 e 2, para se obter a glutarimida pretendida.

Exemplo 19

N-[5'-(3-Butiniloxi)-4'-cloro-2'-fluorofenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 140)

Adicionou-se carbonato de potássio (7,8 gramas, 56 milimoles) a uma solução de 5-amino-2-cloro-4-fluorofenol (3,23 gramas,19,9 milimoles) em 50 ml de metil-etil-cetona e agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante uma hora. Seguidamente, adicionaram-se 4,2 gramas (19,9 milimoles) de 4-fenil-sulfoniloxi-1-butino (preparada a partir de cloreto de benzeno-sulfonilo e de 3-butino-1-ol, procedendo de acordo com uma maneira de proceder conhecida) e aqueceu-se a mistura reaccional a refluxo durante vinte e quatro horas. Despejou-se a mistura reaccional em 50 ml de água e separaram-se as camadas. Extraíu-se a fase aquosa com EtOAc (1 x 50 ml) e lavaram-se os extractos orgânicos com água (3 x 50 ml) depois de reunidos, secou-se sobre $MgSO_4$ e concentrou-se. Dissolveu-se o resíduo em 110 ml de CH_2Cl_2 e filtrou-se através de uma curta almofada de gel de sílica que foi lavada repetidamente com CH_2Cl_2 (4 x 100 ml). Os extractos orgânicos depois reunidos foram concentrados por evaporação sob vazio para se obter

0,95 grama (22% de rendimento) do produto pretendido sob a forma de um óleo castanho.

Fez-se reagir a anilina com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico como se descreveu nos Exemplos 1 e 2, para se obter o produto pretendido, com o ponto de fusão igual a 89 - 91°C.

Utilizando a mesma maneira de proceder que se empregou neste Exemplo, prepararam-se os Compostos 141, 196, 216, 231, 232, 234 e 236, com a excepção de se ter utilizado o agente de alquilação apropriado (preparado a partir de cloreto de metano-sulfonilo e de um álcool, de acordo com maneiras de proceder conhecidas) em vez de 4-fenil-sulfoniloxi-1-butino.

Exemplo 20

7-Fluoro-4-metoxicarbonil-6-{ N-[3-(trifluorometil)-glutarimido]}-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona (Composto 142)

A 0,165 grama (4,13 milimoles) de hidreto de sódio (lavado com hexanos) em 10 ml de DMF, adicionaram-se 1,3 gramas (3,75 milimoles) de 7-fluoro-6-{ N-[3-(trifluorometil)-glutarimido]}-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona (Composto 138) em 20 ml de DMF. Agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante dez minutos antes de se ter adicionado 0,425 grama (4,50 milimoles) de cloroformato de metilo. Agitou-se a mistura reaccional du-

rante uma hora e, em seguida, despejou-se em 50 ml de gelo/água e extraíu-se com EtOAc (2 x 50 ml). Reuniram-se as fases orgânicas, secaram-se sobre Na_2SO_4 anidro e evaporaram-se até à secura sob vazio. Cromatografou-se o resíduo (gel de sílica, 1 : 1 de hexanos/ /ETOAc) para se obter 0,58 grama (38% de rendimento) do composto pretendido sob a forma de um óleo amarelo.

Prepararam-se os Compostos 121, 179 e 200 usando a mesma maneira de proceder, com a diferença de se ter utilizado o agente de alquilação apropriado em vez de cloroformato de metilo.

Exemplo 21

N-(3-Acetamido-4-metoxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 148)

Adquiriu-se 2-metoxi-5-nitro-anilina e acetilou-se usando HOAc/Ac_2O no seio de H_2O/THF, procedendo de acordo com maneiras de proceder conhecidas para preparar 2-metoxi-5-nitro-acetanilida. Reduziu-se depois este composto utilizando hidrogenação catalítica (ptO_2, H_2, EtOH), para se obter 3-acetamido-4-metoxi-anilina, que se fez reagir como se descreveu nos Exemplos 1 e 2 para se obter a glutarimida pretendida.

Exemplo 22

4-Metoxi-metil-6-[N-(3-trifluorometil)-glutarimido]-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona (Composto 151)

a. 6-Nitro-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona

A uma suspensão de 2-amino-4-nitrofenol (10,7 gramas, 69,4 milimoles) em 150 ml de CH_2Cl_2, adicionaram-se 19,37 ml (139 milimoles) de trietilamina e agitou-se a mistura até ficar homogénea. Arrefeceu-se em seguida o balão reaccional até 0^oC, enquanto se adicionava, gota a gota, uma solução de cloreto de cloro-acetilo (11,06 ml, 139 milimoles) no seio de CH_2Cl_2 (50 ml). Deixou-se aquecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente e agitou-se durante dezasseis horas, depois do que se despejou em 250 ml de gelo. Isolou-se o precipitado branco resultante por filtração sob vazio, lavou-se com CH_2Cl_2 (25 ml) e secou-se em estufa de vácuo a 50^oC, para se obter 20,56 gramas (90% de rendimento) do produto intermediário pretendido.

A uma solução de 7,82 gramas (25,6 milimoles) de N,O-bis-(clorometil-carbonil)-2-amino-4-nitrofenol em 25 ml de THF, adicionaram-se 2,67 ml (51,2 milimoles) de NaOH a 50% e 10 ml de água. Agitou-se a mistura reaccional bifásica à temperatura ambiente durante dezasseis horas e, em seguida, eliminaram-se os dissolventes por destilação sob vazio. Distribuíu-se o resíduo entre Et_2O (100 ml) e água (100 ml) e separaram-se as camadas. Extraíu-

-se a fase aquosa sequencialmente com Et_2O (2 x 100 ml) e EtOAc (2 x 100 ml) e secaram-se as fases orgânicas sobre $MgSO_4$ depois de reunidas e concentraram-se sob vazio para se obterem 1,3 gramas (26% de rendimento) do produto pretendido (ponto de fusão = = 223 - 228° C) sob a forma de um sólido amarelo.

b. 4-Metoxi-metil-6-nitro-2H-1,4-benzoxazino-3-(4H)-ona

A 0,976 grama (5,02 milimoles) de 6-nitro-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona em 100 ml de clorofórmio adicionaram-se 2 ml de dimetoxi-metano. Adicionou-se pentóxido de fósforo (5 gramas, 35 milimoles) distribuido por várias porções e agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante dezasseis horas. Os ensaios de cromatografia em camada fina mostraram que o material de partida se encontrava ainda presente; portanto, adicionou-se mais dimetoxi-metano (2 ml) juntamente com diversas quantidades de pentóxido de fósforo (2 x 1,2 gramas e 2,0 gramas) e de clorofórmio (50 ml). Agitou-se a mistura reaccional durante mais de dezasseis horas e depois interrompeu-se a reacção cuidadosamente com água (50 ml). Neutralizou-se lentamente a mistura reaccional com 50 ml de uma solução 1 normal de NaOH, ocorrendo uma reacção exotérmica. Depois de se ter arrefecido a mistura reaccional até à temperatura ambiente, separaram-se as camadas e extraíu-se a fase aquosa com clorofórmio (2 x 50 ml). Lavaram-se com água as fases orgânicas reunidas (2 x 50 ml), secaram-se so

bre sulfato de magnésio e concentrou-se até à secura para se obter o produto intermediário pretendido (0,5 grama, 42% de rendimento) sob a forma de um sólido amarelo pálido.

Reduziu-se o composto nitrado usando a maneira de proceder que se descreveu no exemplo 13c para se obter 6-amino-4--metoxi-metil-2H-1,4-benzoxazino-3-ona, que se fez reagir com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, tal como se descreveu nos exemplos 1 e 2, para se obter o produto pretendido com o ponto de fusão igual a 138 - 140° C.

Usando a maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, com a diferença de se ter utilizado a maneira de proceder descrita no Exemplo 13b em vez da descrita na parte b., preparam--se os compostos 105, 147, 154, 157, 167, 211 e 217, utilizando o agente de alquilação apropriado.

Exemplo 23

N-(4'-Cloro-5'-ciano-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 169)

A 1,07 gramas (3,03 milimoles) de N-[4'-cloro--2'-fluoro-5'-(N'-oximil-fenil)]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 159) em CH_2Cl_2 (30 ml) contendo 2,0 gramas de $MgSO_4$ anidro adicionou-se 0,40 grama (0,25 ml, 3,36 milimoles) de cloreto

de tionilo. Agitou-se vigorosamente a mistura reaccional durante três dias à temperatura ambiente, depois do que a análise de cromatografia em camada fina mostrou que se encontrava ainda presente material de partida. Adicionou-se mais cloreto de tionilo (0,1 ml) e aqueceu-se a mistura reaccional a refluxo durante três horas. O ensaio de cromatografia em camada fina mostrou que todo o material de partida tinha reagido. Filtrou-se o $MgSO_4$ e eliminou-se o dissolvente sob vazio para se obter um sólido amarelo-pálido (0,90 grama, 89% de rendimento), identificado por espectrometria de ressonância magnética nuclear como sendo o composto de ciano pretendido, ponto de fusão igual a 210 - 212° C.

Exemplo 24

N-[5'-(Carboxilato de isopropilamínio)-4'-cloro-2'-fluorofenil]-3(trifluorometil)-glutarimida (Composto 177)

A N-(5'-carboxi-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 62) (1,3 gramas, 3,6 milimoles) dissolvida em 10 ml de EtOAc adicionou-se 0,31 ml (0,21 grama, 3,6 milimoles) de isopropilamina. Depois de se agitar à temperatura ambiente durante quinze minutos, formou-se um precipitado branco. Filtrou-se o pó fino assim obtido e secou-se sob vazio para se obter 0,95 grama (75% de rendimento) do sal pretendido, ponto de fusão = = 168 - 173° C (decomposição).

Exemplo 25

N-[5'-(Carboxilato de potássio)-4'-cloro-2'-fluorofenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 213)

A uma suspensão de KH (0,6 grama de uma dispersão a 35% em peso em óleo mineral lavada com 2 x 5 ml de hexanos) em 5 ml de THF, adicionou-se, gota a gota, uma solução de N-(5'-carboxi-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 62) (1,8 gramas, 5,1 milimoles) em 20 ml de THF. Quando a libertação de hidrogénio terminou, agitou-se a solução límpida durante dez minutos e filtrou-se para isolar a restante matéria em partículas. A concentração do filtrado proporcionou 1,8 gramas (90% de rendimento) do sal de potássio pretendido, sob a forma de um sólido branco com o ponto de fusão de 133 - 143° C.

Exemplo 26

N-[3'-(N-Metil-acetamido)-4'-clorofenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 183)

a. N-Metil-2-cloro-5-nitro-acetanilida

Enquanto se conserva sob uma atmosfera de azoto lavaram-se 2,13 gramas (78 milimoles, dispersão a 60% em óleo) de hidreto de sódio com pentanos (2 x 2,5 ml) e, em seguida, suspendeu-se em 150 ml de DMF anidra. A suspensão adicionaram-se 14,0

gramas (65,1 milimoles) de 2-cloro-5-nitro-acetanilida, seguidos por 50 ml de DMF para lavar. Agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante quinze minutos e, em seguida, adicionou-se iodeto de metilo (20 ml, 45 gramas, 32 milimoles) e aqueceu-se a mistura reaccional a 45° C durante três horas e agitou-se à temperatura ambiente durante mais oitenta e cinco horas. Despejou-se a mistura reaccional em 500 ml de água e extraíu-se com 500 ml de EtOAc. Lavou-se a fase orgânica com água (3 x 200 ml) e salmoura (1 x 200 ml), secou-se ($MgSO_4$) e concentrou-se sob vazio para se obterem 13,3 gramas (89% de rendimento) de N-metil-2-cloro-5-nitro-acetanilina, sob a forma de um sólido amarelo.

b. N-Metil-4-amino-2-cloro-acetanilida

A 300 ml de etanol absoluto num balão de Parr adicionaram-se 12,55 gramas (54,9 milimoles) de N-metil-2-cloro-5-nitro-acetanilida. Depois de se fazer borbulhar azoto através da solução durante quinze minutos, adicionaram-se 300 mg de óxido de platina (IV). Colocou-se o balão num aparelho de Parr e agitou-se durante vinte minutos sob uma atmosfera de hidrogénio. Separou-se o catalisador por filtração através de Celite e concentrou-se o filtrado sob vazio, para se obterem 10,25 gramas (94% de rendimento) da anilina pretendida, sob a forma de um sólido amarelo.

Fez-se reagir N-metil-4-amino-2-cloro-acetanilida com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, como se descreveu nos

Exemplos 1 e 2, para se obter o produto pretendido, ponto de fusão = 203 - 204° C.

Exemplo 27

N-[4'-Cloro-2'-fluoro-5'-(1,3-dioxanil)-fenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 193)

A 3,4 gramas (10 milimoles) de N-(4'-cloro-2'--fluoro-5'-formil-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 94) em 110 ml de tolueno adicionou-se 0,94 grama (15 milimoles) de etilenoglicol e uma quantidade catalítica de ácido p-tolueno--sulfónico mono-hidratado (0,48 grama , 2 milimoles). Aqueceu-se a mistura a refluxo durante setenta e duas horas com separação de água por intermédio de uma trapa de Dean-Stark. Eliminou-se o dissolvente por evaporação sob vazio e distribuíu-se o resíduo entre EtOAc e água. Lavaram-se as fases orgânicas com água e com salmoura, secou-se sobre sulfato de magnésio e, em seguida, filtrou-se e concentrou-se para se obterem 4,1 gramas (105% de rendimento) de um caramelo oleoso contendo principalmente produto de acordo com a análise de ressonância magnética nuclear. A recristalização em Et_2O proporcionou 1,0 grama do 1,3-dioxano, sob a forma de um sólido amarelo pálido com o ponto de fusão igual a 158 - 161° C.

Exemplo 28

N-(5'-Isobutil-sulfonil-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluoro-metil)-glutarimida (Composto 202)

a. 4-Cloro-2-fluoro-5-(isobutiltio)-acetanilida

Adicionou-se carbonato de potássio (26 gramas, 188 milimoles) a uma solução de 5-acetamido-2-cloro-4-fluorotiofenol (11,35 gramas, 52,4 milimoles)em 50 ml de DMF anidra e agitou-se a mistura à temperatura ambiente durante dez minutos. Em seguida, adicionaram-se 6,63 ml (57,0 milimoles) de 1-iodo-2-metil-propano e aqueceu-se a mistura reaccional a 50° C durante dezóito horas. Despejou-se a mistura reaccional em 200 ml de água; em seguida, filtrou-se com aspiração para se isolar um sólido quase branco, que se secou sob vazio para se obterem 13,31 gramas (93% de rendimento) do produto alquilado, sob a forma de um sólido esbranquiçado.

b. 4-Cloro-2-fluoro-5-(isobutil-sulfonil)-acetanilida

Adicionou-se ácido meta-cloroperoxi-benzóico (7,7 gramas, 36,6 milimoles) a uma solução de 4-cloro-2-fluoro-5-(isobutiltio)-acetanilida (4,9 grama , 17,8 milimoles) em 50 ml de CH_2Cl_2. Depois de se ter agitado a mistura reaccional à temperatura ambiente durante 2,5 horas, adicionou-se mais ácido meta-cloro-

peroxi-benzóico (4,6 gramas, 21,9 milimoles) e agitou-se a mistura reaccional durante mais trinta minutos antes de se despejar em 50 ml de água. Isolou-se a fase orgânica e lavou-se sucessivamente com uma solução aquosa saturada de hidrogeno carbonato de sódio (aq. $NaHCO_3$) (2 x 50 ml), água (1 x 50 ml) e aq. $NaHCO_3$ (2 x 50 ml). Eliminou-se o dissolvente sob vazio e dissolveu-se o resíduo em 100 ml de CH_2Cl_2 e depois lavou-se com uma solução aquosa a 10% de sulfito de sódio (1 x 100 ml) e aq. $NaHCO_3$ (1 x 100 ml). Concentrou-se a fase orgânica por evaporação até à secura sob vazio para se obterem 5,5 gramas de um sólido amarelo identificado por ressonância magnética nuclear como contendo principalmente o produto pretendido. O material bruto foi utilizado na fase seguinte do processo reaccional.

c. 4-Cloro-2-fluoro-5-(isobutil-sulfonil)-anilina

Adicionou-se ácido clorídrico concentrado (16,65 ml, 200 milimoles) a uma suspensão de 4-cloro-2-fluoro-5-(isobutil-sulfonil)-acetanilida (5,46 gramas, 17,7 milimoles) em água (24,85 ml), e etanol (19,08 ml). Aqueceu-se a mistura reaccional a refluxo durante duas horas, despejou-se em 200 ml de gelo e alcalinizou-se fortemente por adição de NaOH a 50%. Extraíu-se a fase aquosa com Et_2O (2 x 100 ml) e lavaram-se as fases orgânicas depois de combinadas com água (1 x 100 ml) e com salmoura (1 x 100 ml), secou-se (Na_2SO_4) e concentrou-se sob vazio. Verificou-se, por ressonância magnética nuclear, que o sólido castanho obtido (3,8 gramas, 81% de rendimento) continha a anilina preten

dida como componente principal.

Fez-se reagir a 4-cloro-2-fluoro-5-(isobutil-sulfonil)-anilina proveniente do processo acima indicado com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, como se descreveu nos Exemplos 1 e 2, para preparar o Composto 202, ponto de fusão 48 - 51° C.

Exemplo 29

N-(5'-bis-Acetamido-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 225)

A 100 ml de etanol absoluto contidos num balão de Parr adicionaram-se 3,21 gramas (8,61 milimoles) de ácido N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-nitrofenil)-3-(trifluorometil)-glutarâmico (preparado a partir de 4-cloro-2-fluoro-5-nitro-anilina e de anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, usando a maneira de proceder que se descreveu no exemplo 1). Depois de se fazer borbulhar azoto através da solução durante quinze minutos, adicionaram-se 100 mg de óxido de platina (IV). Colocou-se o balão num aparelho de Parr e sacudiu-se durante um hora sob atmosfera de hidrogénio. Separaram-se os sólidos por filtração através de Celite e concentrou-se o filtrado até à secura, para se obterem 3,1 gramas (100 % de rendimento) de um sólido esbranquiçado que contém o ácido N-(5'-amino-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarâmico.

Usando a maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 2, transformou-se o ácido N-(5'-amino-4'-cloro-2'-fluoro-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarâmico no Composto 225, com o ponto de fusão de 164 - 169° C.

Exemplo 30

N-[4'-Cloro-2'-fluoro-5'-(4",4"-dimetil-2-oxazolin-2-il)-fenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 227)

a. Cloreto de 2-cloro-4-fluoro-5-nitrobenzoílo

A uma solução de ácido 2-cloro-4-fluoro-5-nitrobenzóico (4,0 gramas, 18 milimoles) em 65 ml de tolueno adicionaram-se duas gotas de DMF, seguidos de 1,8 ml (25 milimoles) de cloreto de tionilo. Aqueceu-se a mistura a refluxo durante dezoito horas, arrefeceu-se até à temperatura ambiente e eliminou-se o dissolvente sob vazio, para se obterem 4,0 gramas (93% de rendimento) de sólido branco identificado por espectro de infravermelho e por espectro de ressonância magnética nuclear como o cloreto de benzoílo pretendido. Utilizou-se o material bruto directamente na fase seguinte da sequência reaccional.

b. N-(1,1-Dimetil-2-hidroxi-etil)-2-cloro-4-fluoro-5-nitrobenzamida

A uma solução arrefecida (a 0° C) de 2-amino-2-metil-1-propanol (2,4 ml, 2,2 gramas, 25 milimoles) em CH_2Cl_2 (10 ml)

adicionou-se gota a gota, por meio de um funil de carga, 3,0 gramas (12 milimoles) de cloreto de 2-cloro-4-fluoro-5-nitrobenzoílo em 20 ml de CH_2Cl_2. A seguir à adição, deixou-se aquecer a mistura até à temperatura ambiente e formou-se um precipitado branco Depois de 1,5 horas, adicionou-se 10 ml de água e filtrou-se a mistura reaccional para se obterem 2,1 gramas de um sólido amarelo pálido identificado por espectrometria de ressonância magnética nuclear como sendo o produto pretendido. Extraíu-se o filtrado com EtOAc (3 x 75 ml) e lavaram-se as fases orgânicas reúnidas, com salmoura, com solução saturada de hidrogeno carbonato de sódio, novamente com salmoura e, em seguida, secou-se sobre $MgSO_4$. A concentração forneceu 1,0 grama de produto adicional (3,1 gramas, 86% de rendimento total).

c. 2-(2'-Cloro-4'-fluoro-5'-nitrofenil)-4,4-dimetil--2-oxazolina

A uma suspensão de N-(1,1-dimetil-2-hidroxi-etil)--2-cloro-4-fluoro-5-nitrobenzamida (2,0 gramas, 6,9 milimoles) em 30 ml de EtOAc adicionaram-se, gota a gota, 1,6 ml (2,6 gramas, 22 milimoles) de cloreto de tionilo. Agitou-se a solução amarela transparente resultante à temperatura ambiente durante vinte e cinco minutos, formando-se entretanto um precipitado branco. Em seguida, tratou-se a mistura reaccional com 30 ml de uma solução a 10% de NaOH, o que provoca uma ligeira libertação de calor,

à medida que os sólidos se dissolvem. Extraíu-se a fase aquosa com EtOAc (3 x 25 ml) e lavaram-se por três vezes com salmoura os extractos orgânicos reúnidos e secou-se ($MgSO_4$). A concentração forneceu 1,85 gramas (98% de rendimento) de produto sob a forma de um sólido amarelo.

Reduziu-se a 2-(2'-cloro-4'-fluoro-5-nitrofenil)-4,4-dimetil-2-oxazolina como se descreveu no exemplo 13c., de maneira a obter-se a anilina correspondente, que se transformou na glutarimida (Composto 227), usando as maneiras de proceder que se descreveram nos Exemplos 1 e 2.

Exemplo 31

6-Fluoro-3-n-propil-5-N-[3-(trifluorometil)-glutarimido]--1,3-benzoxazalino-2(3H)-ona (Composto 181)

a. 2-Amino-5-fluorofenol

A 500 mg de catalisador contendo 10% de paládio sobre carvão, num balão de Parr contendo 50 ml de etanol anidro, adicionou-se uma solução de 10 gramas (64 milimoles) de 5-fluoro--2-nitrofenol em 150 ml de etanol. Submeteu-se o balão a vazio, carregou-se com hidrogénio e sacudiu-se num aparelho de Parr durante uma hora. Separou-se o catalisador por filtração através de Celite® e evaporou-se o filtrado até à secura sob vazio para se ob-

terem 7,54 gramas (93% de rendimento) de um sólido de cor escura.

b. 6-Fluoro-1,3-benzoxazolino-2(3H)-ona

A 5,0 gramas (39,3 milimoles) de 2-amino-5-fluorofenol em 150 ml de CH_2Cl_2 a 0° C adicionaram-se 13,4 gramas (98 milimoles) de carbonato de potássio e 23 gramas (47 milimoles) de fosgénio a 20% em peso em tolueno. Depois de se aquecer até à temperatura ambiente, agitou-se a mistura reaccional durante mais uma hora antes de se interromper a reacção com 200 ml de gelo/água. Separaram-se as camadas e extraíu-se a fase aquosa com EtOAc (1 x x100 ml) antes de se combinarem as fases orgânicas e secou-se sobre Na_2SO_4. Separou-se o dissolvente sob vazio por destilação, para se obterem 5,76 gramas (96% de rendimento) do produto pretendido como se demonstrou por espectro de ressonância magnética nuclear protónica.

c. 6-Fluoro-3-n-propil-1,3-benzoxazolino-2(3H)-ona

A 670 mg (16,74 milimoles) de hidreto de sódio lavado com hexanos, no seio de 20 ml de DMF, adicionou-se uma solução de 2,33 gramas (15,22 milimoles) de 6-fluoro-1,3-benzoxazolino-2(3H)-ona em 40 ml de DMF. Agitou-se a mistura reaccional durante dez minutos, antes de se adicionarem 3,11 gramas (18,3 milimoles) de 1-iodopropano e, em seguida, agitou-se à temperatura ambiente durante três horas. Depois de se interromper a reacção com 50

ml de gelo/água, extraíu-se a fase aquosa com EtOAc (2 x 100 ml). Lavaram-se as fases orgânicas reunidas com água (1 x 100 ml), se cou-se sobre Na_2SO_4 e evaporou-se até à secura sob vazio, para se obterem 2,2 gramas (75% de rendimento) do produto alquilado sob a forma de um sólido castanho.

d. 6-Fluoro-5-nitro-3-n-propil-1,3-benzoxazolino-2(3H)-ona

A 2,0 gramas (10,3 milimoles) de 6-fluoro-3-n-propil-1,3-benzoxazolino-2(3H)-ona em 25 ml de anidrido acético, adicionou-se, gota a gota, uma solução de 2,3 gramas (24,7 milimoles) de ácido nítrico a 70% em 2 ml de ácido acético glacial. Depois de completada a adição, agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante duas horas e depois despejou-se em 50 ml de gelo/água. Extraíu-se a fase aquosa com EtOAc (2 x 70 ml), secaram-se as fases orgânicas reunidas sobre Na_2SO_4, e evaporou-se até à secura sob vazio para se obterem 1,66 gramas (67% de rendimento) de produto nitrado, sob a forma de um óleo amarelo.

Reduziu-se a 6-fluoro-5-nitro-3-n-propil-1,3-benzoxazolino-2(3H)-ona preparada acima, com obtenção da anilina correspondente, utilizando a maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 17e e fez-se reagir a anilina assim obtida com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, como se descreveu nos Exemplos 1 e 2, para se obter o produto pretendido, ponto de fusão 148 - 152° C.

Exemplo 32

N-(6-Fluoro-1-n-propil-4H-3,1-benzoxazino-2(1H)-ona-7-il)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 198)

a. 3,1,4-Benzoxazino-2(1H)-ona

A 4,0 gramas (32,5 milimoles) de álcool 2-amino-benzílico em 200 ml de CH_2Cl_2 a 0° C adicionaram-se 11,12 gramas (81,2 milimoles) de carbonato de potássio, seguidos por 19,3 gramas (39,0 milimoles) de fosgénio a 20% em peso no seio de tolueno. Aqueceu-se lentamente a mistura reaccional até à temperatura ambiente e, em seguida, agitou-se durante cinco horas. Despejou-se a mistura reaccional em 200 ml de solução saturada de $NaHCO_3$, separaram-se as fases e secou-se a fase orgânica sobre $NaSO_4$. A concentração originou 4,55 gramas (84% de rendimento) do produto pretendido sob a forma de um sólido branco.

Transformou-se a 3,1,4-benzoxazino-2(1H)-ona na glutarimida pretendida (ponto de fusão = 158° - 160° C) como se descreveu nos Exemplos 17 c-e e nos Exemplos 1 e 2, com a diferença de se ter utilizado 1-iodopropano em vez de iodeto de isobutilo.

Exemplo 33

7-Fluoro-4-epoxipropil-6-[N-(3-trifluorometil)-glutarimido]-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona (Composto 239)

A 1,0 grama (2,6 milimoles) de 4-alil-7-fluoro-6-[N-(3-trifluorometil)-glutarimido]-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona (Composto 97) em 50 ml de CH_2Cl_2 adicionaram-se 2,45 gramas (7,8 milimoles) de ácido m-cloroperoxi-benzóico. Agitou-se a mistura reaccional à temperatura ambiente durante a noite e, em seguida, despejou-se em 50 ml de solução aquosa saturada de $NaHCO_3$. Separaram-se as camadas e secou-se a fase orgânica sobre Na_2SO_4, antes de se evaporar até à secura sob vazio. Cromatografou-se o produto bruto por cromatografia em camada fina preparativa,usando 60/40 de hexano/EtOAc, para se obterem 400 mg (38% de rendimento) do epóxido pretendido, sob a forma de um óleo transparente.

Preparou-se o Composto 245 usando a maneira de proceder acima descrita, com a diferença de o material de partida ter sido a N-(5'-aliloxi-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 9) e aqueceu-se a mistura reaccional a refluxo durante a noite em $CHCl_3$.

Exemplo 34

N-[4'-Cloro-5'-(3,3-dicloro-aliloxi)-2'-fluorofenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 244)

Adicionou-se hidróxido de potássio (1,95 gramas,

34,8 milimoles) dissolvido em 5 ml de água a uma solução de 5-amino-2-cloro-4-fluorofenol (5,65 gramas, 34,8 milimoles) em 40 ml de sulfóxido de dimetilo. Agitou-se a mistura resultante à temperatura ambiente durante dezoito horas, despejou-se em 100 ml de água e extraíu-se com Et_2O (2 x 100 ml). Lavaram-se com água (2 x 100 ml) as fases orgânicas reunidas, secou-se sobre Na_2SO_4 e filtrou-se através de uma camada pouco espessa de alumina neutra, lavando com Et_2O (3 lavagens com 50 ml). Concentrou-se o filtrado por evaporação sob vazio para se obterem 7,56 gramas (74% de rendimento) de um óleo castanho contendo principalmente o produto pretendido, como se identificou por ressonância magnética nuclear protónica.

Fez-se reagir esta anilina bruta com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, como se descreveu nos Exemplos 1 e 2, para se obter o produto pretendido com o ponto de fusão igual a 106 - 108° C.

Usando a mesma maneira de proceder que se descreveu neste Exemplo, preparou-se o Composto 240, com a diferença de se ter utilizado como agente de alquilação 2-cloro-1-buteno. Também se preparou o Composto 243 usando esta maneira de proceder, empregando apenas brometo de propargilo como agente alquilante e fazendo reagir a anilina com anidrido 3-(difluorometil)-glutárico, em vez de se fazer reagir anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico.

Exemplo 35

N-(4'-Cloro-2'-fluoro-5'-nitrofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 222)

a. 4-Cloro-2-fluoro-5-nitro-acetanilida

Num balão de fundo redondo de três tubuladuras, de 500 ml de capacidade, equipado com agitador mecânico, colocou-se 4-cloro-2-fluoroacetanilida (56,3 gramas, 0,3 mole) e H_2SO_4 concentrado (100 ml). Enquanto se arrefece até 0° C, adiciona-se ácido nítrico fumante (21 gramas,0,33 mole) durante o intervalo de tempo de trinta minutos e, em seguida, despejou-se a mistura reaccional em 2 litros de gelo. Depois de o gelo ter fundido, isolou-se o produto sólido por filtração, lavou-se com água e secou-se sob vazio para se obterem 44 gramas (63% de rendimento) do material nitrado sob a forma de um sólido de cor castanha-amarelada.

b. 4-Cloro-2-fluoro-5-nitro-anilina

Aqueceu-se a refluxo durante uma hora uma mistura constituída por 4-cloro-2-fluoro-5-nitro-acetanilida (10,88 gramas, 46,8 milimoles), 50,4 ml de etanol, 65,7 ml de água e 43,8 ml (526 milimoles) de ácido clorídrico concentrado e, em seguida, despejou-se em 300 ml de gelo. Alcalinizou-se fortemente a fase

aquosa por adição de uma solução aquosa a 50% de hidróxido de sódio e extraíu-se com Et_2O (2 x 200 ml). Lavaram-se com água (200 ml) as camadas orgânicas reunidas e com salmoura (200 ml) e, depois, secou-se sobre Na_2SO_4 e concentrou-se a solução até à secura sob vazio, para se obterem 8 gramas(90% de rendimento) da anilina pretendida, sob a forma de um sólido amarelo.

Fez-se reagir esta anilina com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico como se descreveu nos Exemplos 1 e 2 para se obter a glutarimida pretendida, ponto de fusão 164 - 167° C.

Exemplo 36

N-(5'-Isobutil-sulfoxi-4'-cloro-2'-fluorofenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida (Composto 246)

A uma solução de 4-cloro-2-fluoro-5-(isobutiltio)-acetanilida (veja-se o exemplo 28a) (1,04 gramas, 3,8 milimoles) em 30 ml de etanol, arrefecida a 0°C, adicionou-se periodato de sódio (1,29 gramas, 6,0 milimoles) em 6 ml de água. Deixou-se aquecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente e agitou-se durante dezoito horas. Separaram-se os sólidos mediante filtração com aspiração e dissolveu-se o filtrado em 75 ml de CH_2Cl_2 e depois lavou-se com água (50 ml). Secou-se a fase orgânica sobre Na_2SO_4 e concentrou-se até à secura para se obter 1 grama (90% de rendimento) do sulfóxido pretendido sob a forma de um sólido branco.

Utilizou-se a maneira de proceder descrita no Exemplo 28c para preparar a anilina correspondente, que se faz reagir com anidrido 3-(trifluorometil)-glutárico, como se descreveu nos exemplos 1 e 2, para se obter a glutarimida pretendida com o ponto de fusão igual a 133 - 134° C.

Os compostos de acordo com a presente invenção são herbicidas de largo espectro de actividade e podem ser vantajosamente empregados para controlar selectivamente a presença de ervas daninhas monocotiledóneas e/ou dicotiledóneas em culturas agronómicas e hortícolas, florestas, pomares, relvados, vinhas ou para o controlo total de ervas daninhas.

Os composto de acordo com a presente onvenção são selectivos ou não selectivos, dependendo da dose aplicada, da combinação de plantas a que são aplicados e do facto de serem aplicados em tratamento de pré-emergência ou de pós-emergência. Estas variáveis são bem conhecidas dos especialistas na matéria. Às maiores taxas de dosagem, eles tendem a ser não selectivos, enquanto que para menores dosagens, tendem a ser selectivos. Por exemplo, os compostos de éter-glutarimida e de tioéter-glutarimida acima descritos são activos tanto no tratamento de pré-emergência como no tratamento de pós-emergência e mostraram permitir realizar o controlo no tratamento de pós-emergência de dicotiledóneas em trigo; as éster-glutarimidas mostraram permitir efectuar o controlo no tratamento de pré-emergência e no tratamento de pós-emergência de monocotiledó-

neas e de dicotiledóneas, necessitando geralmente de menores doses para controlar as dicotiledóneas do que para controlar as monocotiledóneas; e as glutarimidas heterocíclicas demonstraram possuir selectividade no tratamento de pré-emergência e/ou de pós-emergência em culturas tais como - mas não se limitando a - trigo, milho, arroz, soja, girassol, amendoim e algodão.

As presentes glutarimidas podem ser aplicadas em quaisquer quantidades que originem o controlo pretendido das plantas indesejáveis. Geralmente, uma taxa de aplicação dos herbicidas de acordo com a presente invenção está compreendida entre cerca de 0,112 g/ha e cerca de 13,44 kg/ha (cerca de 0,0001 e cerca de 12 libras por acre) e, preferivelmente, entre cerca de 1,12 g e 5,6 kg/ha (cerca de 0,001 e cerca de 5 libras por acre) de compostos de glutarimida. Mais preferivelmente, utiliza-se uma taxa de aplicação compreendida entre cerca de 2,24 g/ha e cerca de 2,24 kg/ha (cerca de 0,002 e cerca de 2 libras por acre) de glutarimida.

Os compostos de acordo com a presente invenção são úteis tanto como herbicidas de pré-emergência como também como herbicidas de pós-emergência. Os herbicidas de pré-emergência podem ser aplicados na superfície do solo ou incorporados no solo. Os herbicidas de pós-emergência são os que são aplicados depois de as plantas terem emergido e durante o seu período de desenvolvimento. As glutarimidas de acordo com a presente invenção podem ser aplicados na superfície do solo antes da emergência das plan-

tas ou incorporadas no solo ou em outro meio de desenvolvimento antes da plantação. Esta incorporação pode realizar-se por qualquer meio conveniente, incluindo simples mistura com o solo, aplicando a glutarimida na superfície do solo e então tratando-o com discos ou cavando o solo até à profundidade pretendida ou empregando um veículo líquido para efectuar a necessária penetração e impregnação.

Uma glutarimida de acordo com a presente invenção pode ser aplicada depois da emergência ao meio de desenvolvimento ou às plantas a serem tratadas ou em si mesmo ou, como se faz geralmente, como componente de uma composição ou de uma formulação herbicida que também compreende uma substância veicular agronomicamente aceitável. A concentração da glutarimida na composição herbicida pode variar desde cerca de 0,0001%, preferivelmente cerca de 1%, até cerca de 98%.

Por "substância veicular agronomicamente aceitável", pretende-se significar qualquer substância que possa ser utilizada para dissolver, dispersar ou difundir o composto herbicida na composição sem prejudicar a eficácia do composto herbicida e que, em si, não tenha efeitos prejudiciais sobre o solo,o equipamento, as culturas ou o ambiente agronómico.Também se podem utilizar misturas das glutarimidas de acordo com a presente invenção em qualquer destas formulações herbicidas. As composições herbicidas de acordo com a presente invenção podem ser formulações sólidas ou formulações líquidas ou soluções.Por exemplo, as glutarimidas po-

dem ser formualdas sob a forma de pós molháveis, soluções, concentrados emulsionáveis, pós para polvilhação, formulações granuladas, aerossóis, formulações granuladas dispersáveis em água ou concentrados escoáveis, como é do conhecimento dos especialistas na matéria. Nestas formulações, os compostos são diluídos com uma substância veicular líquida ou sólida e, quando assim se pretenda, são incorporados agentes tensio-activos ou agentes emulsionantes apropriados. Os exemplos de dissolventes que são úteis na prática da presente invenção incluem água, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, dimetilformamida,dioxano, sulfóxido de dimetilo e semelhantes. também podem utilizar-se misturas destes dissolventes.

É correntemente desejável, em particular em aplicações para os tratamentos de pós-emergência, incluir substâncias auxiliares, tais como agentes molhantes, agentes que facilitam o espalhamento, agentes dispersantes, agentes aderentes, adesivos e semelhantes, de acordo com as práticas agrícolas. Podem encontrar-se exemplos de substâncias auxiliares que são correntemente utilizadas na técnica na publicação de John W. McCutcheon, Inc. com o título " Detergents and Emulsifiers Annual".

As glutarimidas de acordo com a presente invenção também podem ser misturadas com adubos ou com materiais fertilizantes antes da sua aplicação. Num tipo de uma composição fertilizante sólida em que as glutarimidas podem ser utilizadas, partículas

de adubo ou de ingredientes fertilizantes tais como sulfato de amónio, nitrato de amónio ou fosfato de amónio podem ser revestidos com uma ou mais glutarimidas. A glutarimida sólida e o material fertilizante sólido podem também ser misturados em equipamento de misturas ou serem incorporados com os adubos nas formulações granuladas. Pode usar-se qualquer proporção relativa de glutarimida e de adubo para as colheitas e ervas daninhas a serem tratadas.

As glutarimidas de acordo com a presente invenção pode ser aplicadas sob a forma de pulverizações herbicidas pelos métodos vulgarmente empregados, tais como pulverização hidráulica convencional, pulverização de alto volume, pulverização de baixo volume, pulverização com ar comprimido, pulverização aérea e polvilhação. Para algumas aplicações, podem combinar-se duas ou mais das glutarimidas de acordo com a presente invenção, proporcionando assim vantagens e eficácia adicionais. Quando se utilizam misturas das glutarimidas de acordo com a presente invenção, a proporção relativa de cada composto utilizado depende da eficácia relativa dos compostos presentes na mistura em relação às plantas a serem tratadas.

Para algumas aplicações, com as glutarimidas de acordo com a presente invenção podem adicionar-se um ou mais outros herbicidas, proporcionando assim vantagens adicionais e aumentando-se a eficácia. Quando se empregam misturas de herbicidas, as proporções relativas que são utilizadas dependem da eficácia relativa dos compostos presentes na mistura em relação às plantas a serem

tratadas. Os exemplos de outros herbicidas que podem ser combinados com as glutarimidas de acordo com a presente invenção incluem:

Acidos Carboxílicos e os seus Derivados

ácido 2,3,6-triclorobenzóico e os seus sais;
ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzóico e os seus sais;
ácido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzóico e os seus sais;
ácidos 2-metoxi-3,6-diclorobenzóico e os seus sais;
ácido 2-metil-3,6-diclorobenzóico e os seus sais;
ácido 2,3-dicloro-6-metil-benzóico e os seus sais;
ácido 2,4-diclorofenóxi-acético e os seus sais e éstéres
ácido 2,4,5-triclorofenoxi-acético e os seus sais e ésteres;
ácido 2-metil-4-clorofenoxi-acético e os seus sais e ésteres;
ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico e os seus sais e ésteres;
ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico e os seus sais e ésteres;
ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)-butírico e os seus sais e ésteres;
ácido 2,3,6-triclorofenil-acético e os seus sais;
ácido 3,6-endoxo-hexa-hidroftálico e os seus sais; 2,3,5,6-tetracloro-tereftalato de dimetilo;
ácido tricloro-acético e os seus sais;
ácido 2,2-dicloropropiónico e os seus sais;
ácido 2,3-dicloro-isobutírico e os seus sais;
2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-nicotinato de isopropilamónio;

ácido 2-[4,5-di-hidro-4-metil-4-(1-metil-etil)-5-oxo-1H-imidazol--2-il]-3-quinolino-carboxílico;

ácido m-toluico e o seu éster de 6-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2--imidazolin-2-il)-metilo e ácido p-toluico e o seu éster de 6-(4--isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)-metilo;

N-(fosfonometil)-glicina e o seu sal de isopropilamónio;

ácido [3,5,6-tricloro-(2-piridinil)-oxi]-acético;

ácido 3,7-dicloro-8-quinolino-carboxílico; e

dl-homo-alanina-4-il(metil)-fosfinato de amónio.

Derivados do ácido Carbâmico

N,N-di-(n-propil)-tiol-carbamato de etilo;

N,N-di-(n-propil)-tiol-carbamato de n-propilo;

N-etil-N-(n-butil)-tiol-carbamato de etilo;

N-etil-N-(n-butil)-tiol-carbamato de n-propilo;

N,N-dietil-ditiocarbamato de 2-cloro-alilo;

sais do ácido N-metil-ditiocarbâmico;

1-hexametilenimino-carbotiolato de etilo;

N-fenil-carbamato de isopropilo;

N-(m-clorofenil)-carbamato de isopropilo;

4-cloro-2-butinil-N-(m-clorofenil)-carbamato;

N-(3,4-diclorofenil)-carbamato de metilo;

dinitro-o-(sec.-butil)-fenol e os seus sais;

pentaclorofenol e os seus sais; e

S-(4-clorobenzil)-N,N-dietil-tiol-carbamato.

Ureias Substituídas

2-cloro-N-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-aminocarbonil]--benzeno-sulfonamida;

3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil-ureia;

3-fenil-1,1-dimetilureia;

3-(3,4-diclorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetil-ureia;

3-(4-clorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetil-ureia;

3-(3,4-diclorofenil)-1-n-butil-1-metil-ureia;

3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metil-ureia;

3-(4-clorofenil)-1-metoxi-1-metil-ureia;

3-(3,4-diclorofenil)-1,1,3-trimetil-ureia;

3-(3,4-diclorofenil)-dietil-ureia;

dicloral-ureia;

2-{[[(4,6-dimetil-2-pirimidinil)-amino]-carbonil]-amino]--sulfonil}-benzoato de metilo;

N-[(6-metoxi-4-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino-carbonil]-2-(2--cloro-etoxi)-benzeno-sulfonamida;

éster etílico do ácido 2-{[[(4-cloro-6-metoxi-pirimidin-2-il)--aminocarbonil]-amino]-sulfonil}-benzóico;

2-{[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino]-carbonil]--amino]-sulfonil}-benzoato de metilo;

3-{[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino]-carbonil]--amino]-sulfonil}-2-tiofeno-carboxilato de metilo;

2-{[[[[(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-amino]-carbonil]-amino]-sulfonil]-metil}-benzoato de metilo; e

2-{[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-metilamino]-carbonil]-amino]-sulfonil}-benzoato de metilo.

Triazinas Substituídas

2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina;

2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina;

2-cloro-4,6-bis-(metoxi-n-propilamino)-s-triazina;

2-metoxi-4,6-bis-isopropilamino-s-triazina;

2-cloro-4-etilamino-6-(3-metoxi-n-propilamino)-s-triazina;

2-metil-mercapto-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina;

2-metil-mercapto-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina;

2-metil-mercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina;

2-cloro-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina;

2-metoxi-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina;

2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina;

2-metil-mercapto-4-(2-metoxi-etilamino)-6-isopropilamino-s-triazina; e

4-amino-6-(t-butil)-3-(metiltio)-1,2,4-triazin-5(4H)-ona.

Derivados de Éter Difenílico

éter 2,4-dicloro-4'-nitro-difenílico;

éter 2,4,6-tricloro-4'-nitro-difenílico;

éter 2,4-dicloro-6-fluoro-4'-nitro-difenílico;

éter 3-metil-4'-nitro-difenílico;

éter 3,5-dimetil-4'-nitrodifenílico;

éter 2,4'-dinitro-4-(trifluorometil)-difenílico;

éter 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-nitrodifenílico;

5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitrobenzoato de sódio;

2-cloro-1-(3-etoxi-4-nitrofenoxi)-4-(trifluorometil)-benzeno;

5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitrobenzoato de 1-
-(carboetoxi)-etilo; e

5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-N-(metil-sulfonil)-2-nitro
benzamida.

Anilidas

2-cloro-N-(2-etil-6-metil-fenil)-N-(2-metoxi-1-metil-etil)-aceta-
mida;

2-cloro-2',6'-dietil-N-(2-propiloxi-etil)-acetanilida;

N-(3,4-diclorofenil)-propionamida;

N-(3,4-diclorofenil-metacrilamida;

N-(3-cloro-4-metil-fenil)-2-metil-pentanamida;

N-(3,4-diclorofenil)-trimetil-acetamida;

N-(3,4-diclorofenil)-alfa, alfa-dimetil-valeramida;

N-isopropil-N-fenil-cloro-acetamida;

N-n-butoxi-metil-N-(2,6-dietil-fenil)-cloro-acetamida; e

N-metoxi-metil-N-(2,6-dietil-fenil)-cloroacetamida.

Herbicidas de Oxifenoxi

Propionato de 2-[4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi]-metilo;

2-{ 4-[3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridiniloxi]-fenoxi }-propanoato de metilo;

(R)-2-{ 4-[5-(trifluorometil)-2-piridiniloxi]-fenoxi }-propionato de butilo;

2-{ 4-[(6-cloro-2-benzoxazolil)-oxi]-fenoxi }-propanoato de etilo;

2-{ 4-[[5-(trifluorometil)-2-piridinil]-oxi]-fenoxi }-propionato de butilo; e

éster de etilo do ácido 2-{ 4-[[6-cloro-2-quinoxalinil]-oxi]--fenoxi }-propiónico.

Uracilos

5-bromo-3-s-butil-6-metil-uracilo;

5-bromo-3-ciclo-hexil-1,6-dimetil-uracilo;

3-ciclo-hexil-5,6-trimetileno-uracilo;

5-bromo-3-isopropil-6-metil-uracilo; e

3-butil terc.-5-cloro-6-metil-uracilo.

Nitrilos

2,6-dicloro-benzonitrilo; difenil-acetonitrilo;

3,5-dibromo-4-hidroxi-benzonitrilo; e

3,5-di-iodo-4-hidroxi-benzonitrilo.

Outros Herbicidas Orgânicos

2-cloro-N,N-dialil-acetamida;

N-(1,1-dimetil-2-propinil)-3,5-diclorobenzamida;

hidrazida do ácido maleico;

3-amino-1,2,4-triazol;

metano-arsonato de monossódio;

metano-arsonato de dissódio;

N,N-dimetil-alfa, alfa-difenil-acetamida;

N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-anilina;

N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metil-anilina;

N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metil-sulfonil-anilina;

isopropil-fosforamido-tioato de O-(2,4-diclorofenil)-O-metilo;

ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-picolínico;

2,3-dicloro-1,4-naftoquinona;

di-(metoxi-tiocarbonil)-dissulfureto;

3-(1-metil-etil)-1H-2,1,3-benzotiodiazino-(4)3H-ona-2,2-dióxido;

sais de 6,7-di-hidro-piridol [1,2-a:2',1'-c]pirazidínio;

sais de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínio;

3,4,5,6-tetra-hidro-3,5-dimetil-2-tio-2H-1,3,5-tiadiazina;

2-[1-(etoximino)-butil]-5-[2-(etiltio)-propil]-3-hidroxi-2--ciclo-hexeno-1-ona;

2-(2-clorofenil)-metil-4,4-dimetil-3-isoxazolidinona;

N-(1-etil-propil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzamida;

4-cloro-5-(metilamino)-2-(alfa, alfa, alfa-trifluoro-m-toluil)--3(2H)-piridazinona; e

2-(3,5-diclorofenil)-2-(2,2,2-triclorometil)-oxirano.

A actividade herbicida das glutarimidas de acordo com a presente invenção em relação a um certo número de ervas daninhas comuns foi avaliada utilizando um método de ensaio em estufa. Usando as maneiras de proceder descritas mais abaixo, avaliaram-se as glutarimidas de acordo com a presente invenção relativamente ao controlo das ervas daninhas escolhidas de entre as seguintes:

Monocotiledóneas

Milhã de pé de galo	(BYG)	Echinochloa crus-galli
Capim sanguinário	(CRB)	Digitaria sanguinilis
Cauda de raposa	(FOX)	Setaria viridis
Sorgo sudanês	(JON)	Sorghum halepense
Capim cauda de raposa	(MF)	Alopecurus pratensis
Junça	(NUT)	Cyperus esculentus
Aveia brava	(WO)	Avena fatua

Dicotiledóneas

Beggartick	(BID)	Bidens pilosa
Bardana	(CKL)	Xanthium strumarium
Campainha	(MG)	Ipomoea lacunosa
Erva moura	(NS)	Solanum nigrum
Anserina	(PIG)	Amaranthus retroflexus
Pimenta de água	(SMT)	Polygonum lapathifolium
Malva da Indía	(VEL)	Abutilon theophrasti

Empregou-se a maneira de proceder de ensaio que se descreve seguidamente. Semearam-se sementes das plantas escolhidas em tabuleiros ou vasos. Para os ensaios do tratamento de pré-emergência, pulverizou-se o composto a ensaiar directamente sobre a superfície do solo logo após a sementeira. Os tabuleiros ou os vasos foram depois regados por irrigação superior. Para os ensaios de pós-emergência, deixaram-se germinar as sementes e desenvolver durante dez a vinte e um dias. Cada série de plantas de ensaio foi escolhida pela sua uniformidade, tamanho e fase de desenvolvimento. As plantas de ensaio foram então tratadas com o composto de ensaio As plantas para os ensaios de pós-emergência foram regadas apenas por sub-irrigação.

Dissolveu-se o composto a ser avaliado num dissolvente apropriado, geralmente acetona, e depois pulverizou-se a solução sobre os tabuleiros ou os vasos usando um volume de substância vei-

cular equivalente a 2,34 ou 4,68 litros por hectare (25 ou 50 galões por acre) com uma taxa de aplicação expressa em quilogramas por hectare (Kg/ha) e em libras por acre (lb/A) especificada no Quadro. Cerca de dez a vinte e um dias depois da aplicação do composto de ensaio, observou-se o estado de desenvolvimento das plantas. Classificou-se cada espécie numa escala de 0 a 100, em que 0 significa ausência de actividade e 100 significa o controlo total. Os seguintes Quadros (Quadros VI e VII) reunem os resultados obtidos para os compostos de ensaio à taxa de aplicação indicada.

QUADRO VI

ACTIVIDADE HERBICIDA

Composto Número	Taxa (Kg/ha)	(lb/A)	Tipo	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	JON	NUT	WO
1	2,24	2	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,24	2	POST	100	100	100	100	-*	100	100	99	98	100
2	2,24	2	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,24	2	POST	100	100	100	100	-	100	100	99	5	100

Composto Número	Taxa Kg/ha	Taxa (lb./A)	Tipo	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	JON	NUT	WO
3.	2,24	2	PRE	100	100	100	100	-	100	100	100	80	99
	2,24	2	POST	100	100	100	100	100	100	100	99	80	90
4.	2,24	2	PRE	0	100	100	100	100	100	100	85	10	90
	2,24	2	POST	99	100	100	100	100	100	100	65	10	70
5.	1,12	1	PRE	71	100	100	100	100	100	100	100	65	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	99	100	90	90	100
6.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	98	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	0	60
7.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	99	100	100	0	100
	1,12	1	POST	100	99	100	100	100	100	100	100	0	35
8.	1,12	1	PRE	0	90	0	100	15	41	98	0	0	0
	1,12	1	POST	45	15	100	100	100	45	75	15	0	35
9.	2,24	2	PRE	75	100	100	100	-	100	100	90	80	90
	2,24	2	POST	100	100	100	100	100	100	100	70	65	100
10.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	30	100
	1,12	1	POST	71	100	100	100	100	100	100	100	100	100
11.	1,12	1	PRE	0	0	0	100	0	0	21	15	0	0
	1,12	1	POST	70	60	95	100	100	15	25	5	0	0
12.	1,12	1	PRE	0	100	100	100	100	99	100	95	80	98
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	98	10	100
13.	4,48	4	PRE	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4,48	4	POST	15	45	100	45	15	10	30	10	0	10
14.	4,48	4	PRE	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	4,48	4	POST	0	100	100	100	0	100	100	98	45	98
15.	4,48	4	PRE	0	0	100	100	100	10	100	20	0	0
	4,48	4	POST	5	35	20	60	10	15	90	10	0	5
16.	4,48	4	PRE	0	95	100	100	0	0	95	0	0	27
	4,48	4	POST	0	80	100	100	10	20	100	10	0	10
17.	4,48	4	PRE	100	100	100	100	100	100	100	98	100	75
	4,48	4	POST	100	100	100	100	100	100	99	25	65	65

Composto Número	Kg/ha	Taxa (lb./A)	Tipo	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	J JN	NUT	WO
18.	4,48	4	PRE	0	100	100	100	50	100	100	70	98	65
	4,48	4	POST	35	55	100	100	98	85	100	10	80	10
19.	4,48	4	PRE	0	90	100	100	0	45	100	0	20	25
	4,48	4	POST	100	90	98	100	20	100	100	25	10	85
20.	4,48	4	PRE	0	0	100	100	50	0	0	0	0	0
	4,48	4	POST	100	20	100	100	100	90	100	20	10	15
21.	4,48	4	PRE	31	61	100	100	100	0	100	0	0	0
	4,48	4	POST	15	10	100	95	100	0	0	0	0	0
22.	4,48	4	PRE	98	100	100	100	100	100	100	80	75	51
	4,48	4	POST	55	55	100	100	85	20	100	5	45	5
23.	4,48	4	PRE	0	0	100	100	0	90	100	15	0	0
	4,48	4	POST	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0
24.	1,12	1	PRE	0	100	100	100	100	70	100	85	70	10
	1,12	1	POST	100	99	100	100	100	40	100	20	10	20
25.	1,12	1	PRE	0	100	100	100	100	99	100	85	85	90
	1,12	1	POST	40	100	100	100	100	100	100	30	10	25
26.	4,48	4	PRE	0	0	100	15	0	15	100	20	0	0
	4,48	4	POST	15	15	90	100	35	0	15	5	0	0
27.	4,48	4	PRE	0	0	100	20	-	75	100	51	0	20
	4,48	4	POST	0	70	100	35	100	70	45	15	0	15
28.	4,48	4	PRE	0	90	100	100	100	98	100	95	25	85
	4,48	4	POST	0	5	100	100	100	5	5	0	0	0
29.	2,24	2	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,24	2	POST	100	100	100	100	100	100	100	85	95	99
30.	1,12	1	PRE	0	100	100	100	100	100	100	80	85	80
	1,12	1	POST	45	100	90	100	100	95	95	40	0	45
31.	4,48	4	PRE	0	0	100	100	-	50	100	85	-	0
	4,48	4	POST	0	0	5	0	-	0	0	0	0	0
32.	4,48	4	PRE	0	15	100	100	80	75	100	0	60	21
	4,48	4	POST	0	5	10	5	10	0	0	0	0	0
34.	4,48	4	PRE	0	5	100	100	0	75	100	5	5	0
	4,48	4	POST	5	45	90	100	98	20	15	5	0	5

Composto Número	Taxa (kg/ha)	Taxa (lb./A)	Tipo	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	JON	NUT	WO
35.	4,48	4	PRE	0	0	-	100	0	0	21	0	0	0
	4,48	4	POST	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0
36.	4,48	4	PRE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4,48	4	POST	0	20	15	25	0	10	5	0	0	0
37.	4,48	4	PRE	0	0	0	21	51	21	51	51	51	61
	4,48	4	POST	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38.	1,12	1	PRE	0	0	100	100	100	60	100	25	0	15
	1,12	1	POST	5	10	15	10	10	0	0	0	0	0
39.	4,48	4	PRE	0	0	-	45	0	0	0	0	0	0
	4,48	4	POST	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40.	4,48	4	PRE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4,48	4	POST	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
41.	1,12	1	PRE	0	100	-	100	100	98	100	100	0	98
	1,12	1	POST	100	70	100	100	100	80	75	15	10	65
42.	4,48	4	PRE	0	15	0	100	70	0	85	0	10	0
	4,48	4	POST	15	25	10	5	10	10	25	0	0	5
43.	2,24	2	PRE	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100
	2,24	2	POST	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100
44.	1,12	1	PRE	0	50	100	100	100	100	100	15	100	75
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	80	100	70	0	30
45.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	99	55	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	99	85	70	20	85
46.	1,12	1	PRE	15	70	100	100	100	100	100	90	100	80
	1,12	1	POST	100	80	100	100	100	80	60	45	10	25
47.	1,12	1	PRE	10	100	100	100	100	98	100	45	11	90
	1,12	1	POST	90	90	100	100	100	20	5	5	5	15
48.	1,12	1	PRE	0	90	100	100	100	85	100	15	0	60
	1,12	1	POST	95	90	100	100	100	25	10	10	0	10
49.	4,48	4	PRE	0	0	-	90	20	0	15	0	0	0
	4,48	4	POST	0	10	0	0	-	0	0	0	0	0
50.	1,12	1	PRE	0	100	100	100	100	95	100	80	0	10
	1,12	1	POST	100	100	70	100	100	80	40	30	0	20

Composto Número	Taxa Kg/ha	(lb./A)	Tipo	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
51.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	80	65	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	45	100
53.	1,12	1	PRE	61	100	100	100	100	25	100	75	20	15
	1,12	1	POST	100	20	98	100	95	10	35	0	0	10
54.	1,12	1	PRE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	0	100	100	100	100	95	15	0	0	10
55.	4,48	4	PRE	0	85	100	20	90	0	15	0	0	0
	4,48	4	POST	80	100	100	100	100	45	40	5	0	5
56.	1,12	1	PRE	0	0	-	0	-	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	80	100	100	100	100	100	35	90	10	60
57.	1,12	1	PRE	0	100	0	100	100	0	0	-	0	0
	1,12	1	POST	100	100	100	100	90	20	25	0	0	0
58.	1,12	1	PRE	0	20	100	100	25	0	0	-	0	0
	1,12	1	POST	5	80	65	70	100	0	0	25	0	0
59.	1,12	1	PRE	0	0	100	100	0	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	100	100	100	75	100	15	70	10	0	0
60.	1,12	1	PRE	51	100	100	100	100	70	100	90	0	0
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	20	25
61.	1,12	1	PRE	0	0	0	50	0	0	85	0	0	0
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	30	45
62.	1,12	1	PRE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	98	70	100	100	85	90	100	35	0	0
63.	4,48	4	PRE	0	0	0	100	100	0	75	0	0	10
	4,48	4	POST	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
64.	2,24	2	PRE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2,24	2	POST	-	0	85	15	100	15	0	0	0	0
65.	2,24	2	PRE	-	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	2,24	2	POST	30	30	100	90	100	0	10	10	0	0
66.	4,48	4	PRE	0	0	0	25	0	0	5	0	0	0
	4,48	4	POST	0	0	10	35	0	0	0	0	0	0
67.	4,48	4	PRE	-	0	100	0	100	-	0	90	0	0
	4,48	4	POST	0	5	5	10	0	0	0	0	0	5

Composto Número	Taxa (kg/ha)	Taxa (lb/A)	Tipo	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
68.	4,48	4	PRE	0	0	-	100	25	0	5	0	0	0
	4,48	4	POST	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
69.	4,48	4	PRE	0	0	0	100	0	90	0	0	0	0
	4,48	4	POST	0	15	5	0	5	0	0	0	0	0
70.	4,48	4	PRE	0	0	-	100	0	0	11	0	0	0
	4,48	4	POST	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
71.	1,12	1	PRE	36	100	100	100	-	80	100	25	0	0
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	60	75
72.	1,12	1	PRE	0	100	-	100	-	90	100	0	0	60
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	85	5	65
73.	1,12	1	PRE	0	95	-	0	-	75	100	0	0	20
	1,12	1	POST	60	20	80	100	100	15	80	5	15	5
74.	1,12	1	PRE	0	0	0	100	0	0	15	5	0	0
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	95	10	25
75.	1,12	1	PRE	15	100	100	100	100	70	100	60	0	70
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	75	0	10
76.	1,12	1	PRE	0	100	100	100	100	100	100	90	35	90
	1,12	1	POST	55	100	100	100	25	80	95	80	10	40
77.	4,48	4	PRE	30	100	100	100	100	99	100	80	0	55
	4,48	4	POST	45	70	100	95	100	15	40	0	0	0
78.	4,48	4	PRE	90	100	100	100	100	100	100	99	45	75
	4,48	4	POST	25	20	20	100	100	0	25	0	0	0
79.	4,48	4	PRE	0	100	100	100	100	99	95	95	0	15
	4,48	4	POST	35	50	55	95	100	0	0	10	10	10
80.	4,48	4	PRE	90	100	100	100	100	100	100	100	15	99
	4,48	4	POST	60	85	100	100	100	100	100	85	30	45
81.	1,12	1	PRE	80	100	100	100	100	100	100	100	75	90
	1,12	1	POST	55	100	100	100	98	30	60	15	20	30
82.	1,12	1	PRE	0	100	100	100	100	100	100	98	25	85
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	95	35	80
83.	1,12	1	PRE	25	100	100	100	100	100	100	95	25	50
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	70	20	0

Composto ___ Taxa

Número	(kg/ha)	(Ib/A)	Tipo	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
84.	4,48	4	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	70	98
	4,48	4	POST	30	100	100	100	100	15	70	100	100	70
85.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1.12	1	POST	60	100	100	100	100	0	100	100	0	0
86.	4,48	4	PRE	0	0	-	0	0	0	20	0	0	0
	4,48	4	POST	0	0	100	99	0	80	100	70	0	10
87.	4,48	4	PRE	30	100	100	100	100	100	100	100	98	90
	4,48	4	POST	45	10	100	100	100	50	65	55	35	15
88.	4,48	1	PRE	80	100	100	100	100	100	100	100	15	95
	4,48	1	POST	70	100	90	100	100	25	50	50	0	0
89.	0,34	0,3	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	80	100
	0,34	0,3	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	85	100
90.	0,34	0.3	PRE	60	100	100	100	100	55	100	60	0	0
	0,34	0.3	POST	100	100	100	100	100	20	35	25	15	25
91.	4,48	4	PRE	0	0	100	60	100	0	100	15	0	20
	4,48	4	POST	5	0	20	0	0	0	0	0	0	0
92.	1,12	1	PRE	95	15	100	100	100	100	100	100	100	80
	1,12	1	POST	100	75	100	100	100	100	100	95	100	40
96.	1,12	1	PRE	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	75	100	100	100	100	85	90	35	100	0
97.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	100	75
98.	1,12	1	PRE	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	98	100	100	100	100	100	100	100	100	95
99.	4,48	4	PRE	0	0	0	20	-	0	45	0	0	0
	4,48	4	POST	0	25	45	70	0	5	10	0	0	0
100.	1,12	1	PRE	0	20	100	100	65	0	30	10	0	0
	1,12	1	POST	35	90	100	100	65	25	15	15	10	15
101.	1,12	1	PRE	0	0	100	50	100	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	20	25	10	65	100	25	0	0	0	0
102.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	90	100	85	0	15
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	60	10	0

Composto Número	Taxa (kg/ha)	(lb/A)	Tipo	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
103.	1,12	1	PRE	0	0	100	90	99	0	25	0	0	0
	1,12	1	POST	100	98	100	100	100	50	98	20	0	0
104.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	95	100	95	0	50
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	40	95	10	0	0
105.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	65	100
	1,12	1	POST	85	100	100	100	100	55	85	85	35	-
106.	1,12	1	PRE	0	50	100	100	100	85	100	60	0	95
	1,12	1	POST	10	10	70	100	60	15	30	10	0	15
107.	1,12	1	PRE	0	90	100	100	100	90	100	60	0	75
	1,12	1	POST	15	30	100	100	95	15	20	15	0	15
108.	1,12	1	PRE	10	20	100	100	100	55	100	70	0	10
	1,12	1	POST	30	65	35	100	100	0	0	10	15	15
109.	1,12	1	PRE	0	0	100	10	0	55	10	0	0	0
	1,12	1	POST	40	65	10	99	95	0	0	0	0	0
110.	1,12	1	PRE	10	20	100	100	100	90	100	30	5	10
	1,12	1	POST	95	100	100	100	90	100	100	85	20	15
111.	1,12	1	PRE	100	95	100	100	100	100	100	90	20	95
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	80	95
112.	1,12	1	PRE	15	90	100	100	100	100	100	45	10	45
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	20	80	100
113.	1,12	1	PRE	50	85	-	100	100	95	100	75	0	10
	1,12	1	POST	75	90	100	100	100	100	100	30	15	90
114.	1,12	1	PRE	90	100	100	100	100	100	100	95	25	99
	1,12	1	POST	50	35	95	95	99	70	100	70	0	45
115.	1,12	1	PRE	75	65	100	100	100	100	100	100	35	80
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	15	80
116.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	98	100	85	15	98
	1,12	1	POST	95	95	100	100	100	100	100	65	15	80
117.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	99	65	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	55	100
118.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	45	100

Composto Número	Taxa (kg/ha)	(lb./A)	TIPO	CKL	MG	PIG	VEL	SMT	BYG	FOX	ION	NUT	WO
119.	4,48	4	PRE	10	0	100	100	0	85	100	45	0	15
	4,48	4	POST	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
120.	4,48	4	PRE	0	0	95	100	85	95	100	80	0	15
	4,48	4	POST	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
122.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
124.	1,12	1	PRE	85	100	100	100	100	100	-	100	100	70
	1,12	1	POST	10	0	100	100	100	35	15	100	35	0
125.	4,48	4	PRE	0	0	100	100	55	95	100	-	10	10
	4,48	4	POST	0	0	70	100	0	0	20	0	0	0
126.	1,12	1	PRE	95	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	65	35	30	100	70	75	100	85	0	0
128.	1,12	1	PRE	100	100	-	100	100	100	100	100	98	100
	1,12	1	POST	55	98	100	100	100	100	100	98	75	90
129.	1,12	1	PRE	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	80	100	100	100	100	100	95	65	40	80
131.	1,12	1	PRE	100	100	-	100	100	100	100	100	100	95
	1,12	1	POST	25	100	100	100	65	95	30	100	60	0
132.	4,48	4	PRE	80	100	-	100	100	100	100	85	98	95
	4,48	4	POST	25	100	100	100	60	85	98	25	0	35
134.	1,12	1	PRE	100	90	-	100	100	100	100	65	20	60
	1,12	1	POST	75	50	100	80	100	0	25	15	0	0
136.	1,12	1	PRE	35	55	-	100	100	100	100	100	30	85
	1,12	1	POST	35	40	100	100	100	0	100	60	0	0
137.	1,12	1	PRE	75	100	-	100	100	100	100	100	0	95
	1,12	1	POST	55	70	100	75	100	0	15	10	40	0
138.	1,12	1	PRE	85	100	-	100	100	100	100	100	0	95
	1,12	1	POST	70	55	100	100	100	70	98	55	25	0

*"-" significa que não se realizou o ensaio

QUADRO VII

ACTIVIDADE HERBICIDA

Composto Número	Taxa (kg/ha)	Taxa (lb./A)	TIPO	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
33.	1,12	1	PRE	50	0	100	100	100	95	100	80
	1,12	1	POST	40	100	100	100	95	20	75	20
52.	2,24	2	PRE	100	-	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	40	20	10	0
93.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
94.	1,12	1	PRE	95	40	100	100	0	100	90	0
	1,12	1	POST	40	100	70	100	20	40	25	0
95.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	95	100	100	95
121.	1,12	1	PRE	100	-	100	100	100	100	100	75
	1,12	1	POST	100	100	100	100	75	75	85	20
123.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	10
	1,12	1	POST	75	-	75	100	20	20	90	0
127.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	90	20	100	40
130.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	60	100	20
133.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	100	-	100	100	95	100	100	25
135.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	-	100	100	100	100	100	95
139.	3,36	3	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	3,36	3	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
140.	1,12	1	PRE	-	100	100	100	98	-	100	-
	1,12	1	POST	-	100	15	100	100	-	70	-
141.	1,12	1	PRE	-	100	100	100	99	-	100	-
	1,12	1	POST	-	100	100	100	100	-	100	-
142.	1,12	1	PRE	80	90	100	100	95	100	100	80
	1,12	1	POST	90	100	100	100	25	40	50	0

Composto Número	Taxa (kg/ha)	Taxa (lb./A)	TIPO	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
143.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
144.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	95	100	100	100	100	100	100	100
145.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	-	100	100	100	100	100	100
146.	1,12	1	PRE	100	100	100	-	100	-	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	95
147.	1,12	1	PRE	100	100	-	100	95	-	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	98	85	80	70
148.	1,12	1	PRE	90	90	0	100	0	0	0	0
	1,12	1	POST	0	0	0	0	0	0	0	0
149.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	95
150.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	-	100	100	100	100	100	70
151.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	-	100	100	100	100	100	90
152.	1,12	1	PRE	100	60	80	100	40	0	0	0
	1,12	1	POST	80	-	0	100	0	40	20	0
153.	1,12	1	PRE	75	50	0	100	25	80	70	0
	1,12	1	POST	75	80	0	20	10	0	20	0
154.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
155.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
156.	1,12	1	PRE	90	100	100	100	0	100	100	90
	1,12	1	POST	40	100	80	100	10	0	0	30
157.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	90	60
158.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100

Composto Número	taxa (kg/ha)	taxa (lb./A)	TIPO	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
159.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	10	100	100	10
	1,12	1	POST	80	100	100	100	10	80	20	10
160.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
161.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	0	95	100	0
	1,12	1	POST	35	100	100	100	40	80	50	0
162.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	50	100	100	95
	1,12	1	POST	95	100	100	100	100	85	90	60
163.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	90	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	80	90	50
164.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	85	95	100	95
	1,12	1	POST	75	100	100	100	60	80	60	20
165.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
166.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
167.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	95
168.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
169.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	80	100	100	10
	1,12	1	POST	75	100	100	100	10	90	25	10
170.	1,12	1	PRE	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	40	60	0	0	0	0	0	0
171.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	75	-	100	100	100	100	100	60
172.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
173.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	80	100	100	50
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	50
174.	1,12	1	PRE	85	100	100	100	90	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100

Composto Número	(kg/ha)	Taxa (lb./A)	TIPO	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
175.	1,12	1	PRE	25	100	100	100	0	100	100	100
	1,12	1	POST	30	-	100	100	60	90	80	75
176.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	95	100	100	95
	1,12	1	POST	95	-	100	100	95	100	95	75
177.	1,12	1	PRE	90	100	100	100	95	100	100	40
	1,12	1	POST	100	-	100	100	95	100	100	50
178.	1,12	1	PRE	40	0	100	90	0	100	100	25
	1,12	1	POST	100	100	100	100	75	60	90	50
179.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	95	100
180.	1,12	1	PRE	10	100	0	95	0	95	95	0
	1,12	1	POST	75	80	0	40	0	90	40	0
181.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	75	100	100	95
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	75
182.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
183.	1,12	1	PRE	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	10	20	20	0	0	0	0	0
184.	1,12	1	PRE	100	0	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	70
185.	1,12	1	PRE	0	0	0	50	0	0	0	0
	1,12	1	POST	50	75	0	35	0	20	0	0
186.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	60
187.	1,12	1	PRE	90	100	100	100	95	100	100	95
	1,12	1	POST	95	100	100	100	100	100	100	50
188.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
189.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	95	100	100	100	95	95	100	80
190.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	90	100	100	95
	1,12	1	POST	100	100	95	100	95	100	100	95

Composto Número	Taxa (hg/ha)	Taxa (lb.A/)	TIPO	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
191.	1,12	1	PRE	100	50	0	100	0	100	95	25
	1,12	1	POST	80	95	20	95	20	50	40	0
192.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
193.	1,12	1	PRE	100	100	95	100	95	100	100	95
	1,12	1	POST	100	100	100	100	95	90	95	75
194.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	100	100	100	95
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	95
195.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
196.	1,12	1	PRE	100	100	-	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
197.	1,12	1	PRE	100	80	100	100	100	100	100	95
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	95
198.	1,12	1	PRE	75	90	0	100	0	60	0	0
	1,12	1	POST	0	0	0	0	0	0	0	0
199.	1,12	1	PRE	100	0	100	100	95	100	100	75
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	95
200.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	90	100	100	100	80	50	90	10
201.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	100
202.	1,12	1	PRE	50	85	100	100	10	95	100	90
	1,12	1	POST	20	20	60	20	0	0	0	0
203.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	80	100	100	90
	1,12	1	POST	100	100	100	100	95	95	100	95
204.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	95	100	100	100	80	0	60	50
205.	1,12	1	PRE	90	90	90	100	20	80	95	40
	1,12	1	POST	10	100	90	50	0	0	0	0
206.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100

Composto Número	(kg/ha)	Taxa (lb./A)	TIPO	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
207.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	95	95	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	85	100	95
208.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	95	75	100	100
209.	1,12	1	PRE	40	20	100	100	0	95	100	80
	1,12	1	POST	85	100	95	100	60	60	85	40
210.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	95	100	100	100	95	80	95	90
211.	1,12	1	PRE	100	40	100	100	40	100	100	90
	1,12	1	POST	90	60	100	95	60	10	40	10
212.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
213.	1,12	1	PRE	0	0	0	100	0	0	0	0
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	100	75
214.	1,12	1	PRE	0	0	100	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	0	0	0	0	0	0	0	0
215.	1,12	1	PRE	95	90	100	100	35	90	100	90
	1,12	1	POST	100	100	100	100	95	100	100	90
216.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
217.	1,12	1	PRE	100	95	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	75	100	80
218.	1,12	1	PRE	100	90	100	100	100	100	100	95
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	95
219.	1,12	1	PRE	80	70	100	100	95	100	100	50
	1,12	1	POST	100	100	100	100	95	100	100	70
220.	1,12	1	PRE	80	0	95	100	80	100	100	40
	1,12	1	POST	100	95	100	100	60	30	100	20
221.	1,12	1	PRE	0	10	100	100	25	80	95	0
	1,12	1	POST	100	100	100	100	70	95	100	25
222.	1,12	1	PRE	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,12	1	POST	25	80	0	95	0	0	0	0

Composto Número	Taxa (kg/ha)	Taxa (lb./A)	TIPO	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
223.	1,12	1	PRE	70	10	100	100	100	100	100	80
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	50
224.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
225.	1,12	1	PRE	0	0	0	75	0	0	0	0
	1,12	1	POST	90	100	80	100	0	0	20	0
226.	1,12	1	PRE	70	10	20	75	40	80	100	25
	1,12	1	POST	90	100	100	90	25	0	60	10
227.	1,12	1	PRE	95	90	80	100	70	100	100	80
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	80	100	90
228.	1,12	1	PRE	90	95	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	75	100	100	100	95	90	70	70
229.	1,12	1	PRE	95	100	0	95	0	70	90	0
	1,12	1	POST	80	100	10	100	10	20	25	0
230.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
231.	1,12	1	PRE	70	80	90	100	90	100	100	95
	1,12	1	POST	0	0	0	0	0	0	0	0
232.	1,12	1	PRE	85	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	95	100	100	100	100	75	100	80
233.	1,12	1	PRE	85	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	40	100	100	95	100	25	90	40
234.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	10	90	100	90
	1,12	1	POST	40	100	100	100	0	0	50	0
235.	1,12	1	PRE	100	-	-	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	95	100	100	100	100	70	95	80
236.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	85	75	80	20
237.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	95	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
238.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100

Composto Número	Taxa (kg/ha)	Taxa (lb/A)	TIPO	BID	NS	SMT	VEL	BYG	CRB	FOX	MF
239.	1,12	1	PRE	95	100	100	100	25	100	100	10
	1,12	1	POST	100	100	100	100	60	75	85	0
240*	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	100
241.	1,12	1	POST	95	100	100	100	95	95	60	95
242.	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	100	100	95
243.	1,12	1	PRE	100	100	100	100	80	100	90	100
	1,12	1	POST	100	100	100	100	100	95	50	80
244.	1,12	1	PRE	60	95	0	95	40	100	80	85
	1,12	1	POST	70	100	100	100	10	10	35	20
245.	1,12	1	PRE	0	80	0	90	0	95	80	0
	1,12	1	POST	90	100	85	100	10	25	30	0
246.	1,12	1	PRE	60	90	40	100	0	80	20	10
	1,12	1	POST	75	95	95	50	0	0	10	0

* "-" significa que não se realizou o ensaio

Os compostos de glutarimida de acordo com a presente invenção são também úteis como agentes algicidas. Os compostos podem ser vantajosamente utilizados para prevenir ou para controlar o crescimento de algas. A quantidade exacta de glutarimida necessária varia evidentemente com o meio a proteger, as algas a controlar, a glutarimida particular a empregar e outros factores conhecidos dos especialistas na matéria. Os compostos algicidas preferidos são escolhidos do grupo que compreende N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-propargiloxi-fenil)-3-(trifluorometil)-glutarimida, N-[5'-(isopropiloxi)-carbonil-4'-cloro-2'-fluorofenil]-3-(trifluorometil)-glutarimida, 4-propargil-6-[N-(3-trifluorometil)-glutarimido]-2H-1,4-benzoxazino-3(4H)-ona, N-(4'-cloro-2'-fluoro-5'-propargiloxi-fenil)-3-(pentafluoro-etil)-glutarimida, N-(4'-clo-

ro-2'-fluoro-5'-isopropiloxi-fenil)-3-(pentafluoro-etil)-glutarimida ou N-[4'-cloro-2'-fluoro-5'-(metoxi-aminocarbonil)-fenil]--3-(trifluorometil)-glutarimida.

As glutarimidas de acordo com a presente invenção, quando utilizadas para o controlo de algas, podem ser utilizadas sob a forma de qualquer dos tipos de formulações acima mencionadas para o controlo de plantas indesejadas. Estas formulações incluem soluções líquidas, tais como concentrados emulsionáveis e pulverizações diluídas e pós secos, tais como pós molháveis e pós para polvilhação.

As actividades algicidas e algistáticas dos compostos de acordo com a presente invenção foram determinadas mediante a utilização da seguinte maneira de proceder:

Em cavidades separadas de uma placa de microtitulação (palca A), colocaram-se 100 microlitros de diluições em série dos compostos a ser ensaiados com meio de Allen modificado, descrito mais adiante. Além disso, uma cavidade continha apenas meio de Allen modificado (sem composto de ensaio) como controlo. Cada cavidade da placa foi então inoculada com uma cultura mista de algas. Ao fim de quatro horas, retirou-se de cada cavidade uma alíquota de 5 microlitros e colocou-se numa cavidade de uma placa de microtitulação diferente (placa B) contendo 100 microlitros de meio de Allen modificado. As placas de titulação foram cobertas

com um plástico transparente e colocadas num saco de plástico transparente juntamente com várias toalhas de papel humedecidas a fim de criar uma elevada humidade e evitar a evaporação da água das placas.

Os sacos de plástico contendo as placas foram colocados em condições de elevada iluminação (200 - 700 pé-candelas), à temperatura ambiente. Depois de cinco ou catorze dias, determinou-se a concentração inibitória mínima (MIC) necessária para inibir o crescimento a partir dos valores das concentrações da placa A. O efeito de inibição do desenvolvimento foi considerado como o efeito algiestático. Depois de oito a dez dias, determinou-se o efeito algicida ao fim de quatro horas (morte dos organismos)dos compostos, a partir da placa B. para observar e verificar as placas de microtitulação relativamente à actividade algistática ou algicida, utilizou-se um estereoscópio com uma pequena ampliação para observar o desenvolvimento ou a ausência deste em cada cavidade. Leitores de placas foram também utilizados para verificar o desenvolvimento ou a ausência de desenvolvimento.

Utilizou-se a seguinte maneira de proceder para preparar o meio de Allen modificado.

Prepararam-se sete soluções de reserva procedendo da seguinte maneira:

$NaNO_3$	10,0 gramas em 400 ml de água desionizada
$CaCl_2$	1,0 grama em 400 ml de água desionizada
$MgSO_4.7H_2O$	3,0 gramas em 400 ml de água desionizada
K_2HPO_4	3,0 gramas em 400 ml de água desionizada
KH_2PO_4	7,0 gramas em 400 ml de água desionizada
naCl	1,0 grama de 400 ml de água desionizada
$FeCl_3$	1,0 grama em 100 ml de água desionizada.

Cada uma das soluções de reserva mencionadas antes foi esterilizada por filtração.

A 940 ml de água desionizada esterilizada, adicionou-se uma gota de solução de $FeCl_3$ e 10,0 ml de todas as outras soluções de reserva. O pH ambiente deste meio era igual a cerca de

6,1 e a dureza da água foi igual a cerca de 65 ppm, expressa como carbonato de cálcio. Ajustou-se o pH e o valor da dureza de maneira a obterem-se os valores do pH indicados no Quadro VIII com solução estéril 1 normal (N) de KOH ou HCl para o controlo do pH, e a dureza da água indicada no Quadro VIII com uma solução esterilizada de $NaHCO_3$ (56,03 gramas de $NaHCO_3$ em 1,0 litro de água fervida e destilada e em seguida filtrada e esterilizada).

Obteve-se a cultura de algas mistas a partir de uma torre de arrefecimento industrial de Spring House, pA, Estados Unidos da América e conservou-se no laboratório por meios geralmente conhecidos. A cultura mista continha algas verdes e bactérias azuis-verdes.

A actividade algicida (expressa em ppm) dos compostos de acordo com a presente invenção em meio de Allen modificado, sob uma intensidade luminosa de 750 pé-candelas de luz está reunida no Quadro VIII.

QUADRO VIII

ACTIVIDADE ALGICIDA

	Composto Número	Número de Dias	PH 6,1 393 ppm* Actividade Algistática	Actividade Algicida	pH 8 200 ppm Actividade Algistática
Ensaio 1	10	5	< 0,015	< 2	-**
Ensaio 2	10	5	0,25	-	-
	85	5	0,125	-	-
	51	5	0,25	-	-
Ensaio 3	2	14			32
	12	14			32
	19	14			125
	27	14			125
	34	14			125
	38	14			63
	41	14			103
	45	14			< 2
	46	14			4
	49	14			32
	56	14			250
	57	14			32
	62	14			63
	64	14			125
	76	14			125
	78	14			250
	80	14			63
	81	14			63
	87	14			125
	91	14			63
	92	14			125
	99	14			250
	110	14			63
	114	14			< 2
	148	14			125

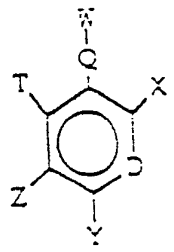
* - Dureza da água (ppm), expressa como carbonato de cálcio

** - Não ensaiado.

Deve compreender-se que é possível fazer alterações ou variações sem afastamento do espírito e do âmbito da presente invenção tal como se define nas reivindicações anexas.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

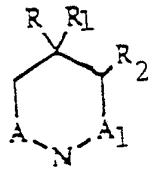
1.- Processo para a preparação de glutarimidas de fórmula geral



(I)

na qual

o símbolo W representa um grupo de fórmula geral



o símbolo A representa um grupo carbonilo, tiocarbonilo ou metileno;

o símbolo A_1 representa um grupo carbonilo ou metileno;

com a condição de que, quando o símbolo Z representa um átomo de hidrogénio, os símbolos A e A_1 não representam ambos um grupo metileno;

o símbolo D representa um grupo CH ou, quando o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, representa um átomo de azoto;

o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$, na qual o símbolo n representa o número zero ou 1, ou um átomo de oxigénio;

o símbolo R representa um radical alquilo C_1-C_4, halogeno-alquilo C_1-C_8 que contém um a nove átomos de halogéneo, ou fenilo;

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_1-C_2;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio; ou

os símbolos R, R_1 e R_2, considerados conjuntamente, formam um núcleo fenílico fundido;

com a condição de o símbolo R_1 representar um átomo de hidrogénio, quando os símbolos X e Z representam, cada um, independentemente um átomo de hidrogénio ou halogéneo e o símbolo Y representa um átomo de halogéneo;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou de halogéneo ou um grupo ciano;

o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou de halogéneo ou um grupo ciano, alquilo(C_1-C_3)-B-, halogenoalquil(C_1-C_3)-B-, alquilo C_1-C_3, halogenoalquilo C_1-C_3, nitro, halogenoalcoxi C_1-C_3 ou alcoxi C_1-C_3;

com a condição de que, quando o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio e o símbolo R representa um grupo trifluorometilo, os símbolos R_1 e R_2 representam um átomo de hidrogénio e o símbolo Z não representa um átomo de hidrogénio;

o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor; e

o símbolo Z representa um átomo de hidrogénio ou de halogéneo ou um grupo hidroxi;

ciano; tiol; alquil(C_1-C_8)-sulfoniloxi; fenilsulfoniloxi; alquilo C_1-C_8; alcoxi C_1-C_8; alceniloxi C_3-C_8; alciniloxi C_3-C_8; cicloalcoxi C_3-C_8; cicloalquil(C_3-C_8)-alcoxi C_1-C_8; fenilalcoxi C_1-C_8; alquil(C_1-C_8)-B-; alcenil(C_3-C_8)-B-; alcinil(C_3-C_8)-B-; cicloalquil(C_3-C_8)-B-; cicloalquil(C_3-C_8)-alquil(C_1-C_8)-B-; fenilalquil(C_1-C_8)-

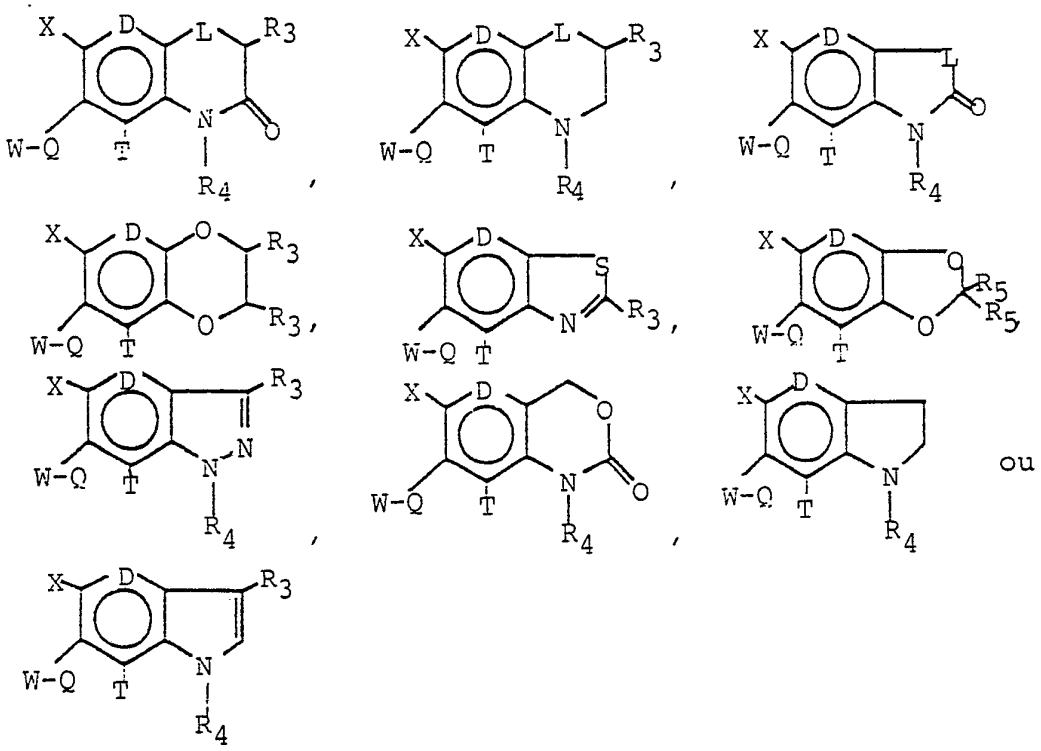
-B-;alcanoiloxi C_1-C_8;alcanoil(C_1-C_8)-B-;alcoxi(C_1-C_8)-carbonil-alquil(C_1-C_8)-B-; alcoxi(C_1-C_8)-carbonil-alcoxi C_1-C_8; alcoxi(C_1-C_8)-carbonil-alcoxi(C_1-C_8)-alcoxi C_1-C_8; alcoxi(C_1-C_8)-alcoxi C_1-C_8; alquil(C_1-C_8)-B-alcoxi C_1-C_8; alcoxi(C_1-C_8)-alquil(C_1-C_8)-B-; alquil(C_1-C_8)-B-alquilo C_1-C_8; fenil-B-alcoxi C_1-C_8; fenoxialcoxi C_1-C_8; fenil-B-alquil(C_1-C_8)-B-; carboxialquil(C_1-C_8)-B-; carboxialcoxi C_1-C_8; heterocicliloxi; heterociclilalquiloxi(C_1-C_8)-carboxi; carboxi; formilo; alquil(C_1-C_8)-carbonilo; alcoxi(C_1-C_8)-carboxilo; ⌊alquil(C_1-C_8)-B-⌋-carbonilo; alcoxi(C_1-C_8)-carbonil-alcoxi(C_1-C_8)-carbonilo; fenoxicarbonilo, alcoxi(C_1-C_8)-alcoxi(C_1-C_8)-carbonilo; alceniloxi(C_3-C_8)-carbonilo; alciniloxi(C_3-C_8)-carbonilo; cicloalcoxi(C_3-C_8)-carbonilo; cicloalquil(C_3-C_8)-alcoxi(C_1-C_8)-carbonilo; ⌊alcenil(C_3-C_8)-B-⌋-carbonilo; ⌊alcinil(C_3-C_8)-B-⌋-carbonilo; ⌊cicloalquil(C_3-C_8)--B-⌋-carbonilo; ⌊cicloalquil(C_3-C_8)-alquil(C_1-C_8)-B-⌋--carbonilo; heterociclil-alcoxi(C_1-C_8)-carbonilo; heterociclilcarbonilo; heterocicliloxicarbonilo; trialquil(C_1-C_8)-sililalcoxi(C_1-C_8)-carbonilo; dialcoxi(C_3--C_8)-fosfonil-alcoxi(C_1-C_8)-carbonilo; dialquil(C_1-C_8)--aminoxi-carbonilo; alquilimino(C_1-C_8)-oxi-carbonilo; alquil(C_1-C_8-⌊alcoxi(C_1-C_8)⌋-iminoxi-carbonilo; alquil(C_1-C_8)-⌊alquil(C_1-C_8)-B-⌋-iminoxi-carbonilo, fenilamino-carbonilo monossubstituído ou dissubstituído;

aminocarbonilo; alquilamino C_1-C_8 monossubstituído ou dissubstituído; alcenilamino(C_3-C_8)-carbonilo monossubstituído ou dissubstituído; alcinilamino(C_3-C_8)-carbonilo monossubstituído ou dissubstituído; alcoxiamino (C_1-C_8)-carbonilo monossubstituído ou dissubstituído; alcoxi(C_1-C_8)-alquilo C_1-C_8; alceniloxi(C_3-C_8)-alquilo C_1-C_8; alciniloxi(C_3-C_8)-alquilo C_1-C_8; cicloalcoxi(C_3-C_8)-alquilo C_1-C_8; cicloalquil(C_3-C_8)-alcoxi(C_1-C_8)-alquilo C_1-C_8; alcanoiloxi(C_1-C_8)-alquilo C_1-C_8; alquilo(C_1-C_8)-B-alquilo C_1-C_8; alcenil(C_3-C_8)-B-alquilo C_1-C_8; alcinil(C_3-C_8)-B-alquilo C_1-C_8; cicloalquil(C_3-C_8)-B,alquilo C_1-C_8; cicloalquil(C_3-C_8)-alquil(C_1-C_8)-B-alquilo C_1-C_8; ⌈alcanoíl(C_1-C_8)-B-⌋-alquilo C_1-C_8; fenoxialquilo C_1-C_8; fenil-B-alquilo C_1-C_8; alcoxi(C_1-C_8)-carbonil-alcoxi(C_1-C_8)-alquilo C_1-C_8; $-CR_6=NOR_7$; heterociclilo; alquilamino C_1-C_8 monossubstituído ou dissubstituído; alcenil(C_3-C_8)-amino monossubstituído ou dissubstituído; alcinil(C_3-C_8)-amino monossubstituído ou dissubstituído; ou alcanoíl(C_1-C_8)-amino monossubstituído ou dissubstituído;

com a condição de Z não representar um átomo do hidrogénio quando os símbolos X e Y representam ambos átomos de bromo ou cloro e o símbolo D representa um grupo CH; ou

os símbolos Z e Y formam em conjunto um anel heterocí-

clico pentagonal ou hexagonal fundido com o núcleo fenílico ou de piridilo, de preferência, com o núcleo fenílico para formar um agrupamento bicíclico que tem uma das fórmulas de estrutura



em que

o símbolo L representa um átomo de oxigénio ou de enxofre;

o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_8;

o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_1-C_8; alcenilo C_3-C_8; alcinilo C_3-C_8; alcoxi(C_1-C_8)-alquilo C_1-C_8; alceniloxi(C_3-C_8)-alquilo

C_1-C_4; alciniloxi(C_3-C_8)-alquilo C_1-C_8; alcoxi(C_1-C_8)-carbonil-alquilo C_1-C_8; cicloalquilo C_3-C_8; cicloalquil(C_3-C_8)-alquilo C_1-C_8; fenilalquilo C_1-C_8; alquil(C_1-C_8)-B-alquilalquilo; alcenil(C_3-C_8)-B-alquilo C_1-C_8; heterociclilo; heterociclil-alquilo C_1-C_8; alquil(C_1-C_8)-aminoalquilo C_1-C_8; alquil(C_1-C_8)-amino-carbonil-alquilo C_1-C_8; alcinil(C_3-C_8)-B-alquilo C_1-C_8; alcoxi(C_1-C_8)-carbonilo; ou alcanoílo C_1-C_8;

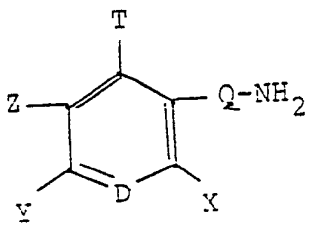
o símbolo R_5 representa um átomo de hidrogénio, ou de flúor ou um radical alquilo C_1-C_3;

o símbolo R_6 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8 ou alquil(C_1-C_8)-B-; e

o símbolo R_7 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, alcenilo C_3-C_8, alcinilo C_3-C_8 ou alcoxi(C_1-C_8)-carbonil-alquilo C_1-C_8;

o símbolo B representa um grupo tio, sulfinilo ou sulfenilo,

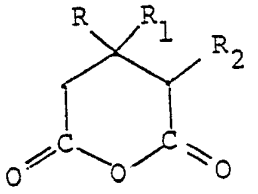
ou um sal agronómica e/ou algicidamente aceitável, caracterizado pelo facto de se fazer reagir um composto anilino ou amino de fórmula geral



(II)

na qual

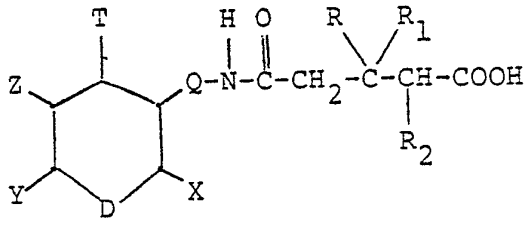
os símbolos D, T, X, Y, Z e Q têm o significado definido antes, para a fórmula geral I, com aproximadamente um equivalente de um anidrido glutárico apropriadamente substituído de fórmula geral



(III)

na qual

os símbolos R, R_1 e R_2 têm o significado definido antes, para a fórmula geral I, para se obter um composto de fórmula geral

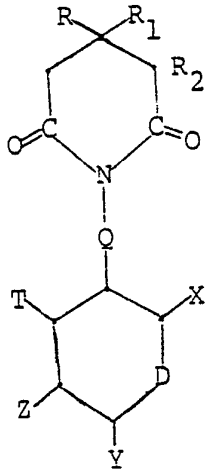


(IV)

no seio de um dissolvente escolhido entre éteres como éter etílico, tetra-hidrofurano e glima, hidrocarbonetos como tolueno; acetonitrilo; N,N-dialquilamidas como a dimetilformamida; e halogenocarbonetos como cloreto de metileno, clorofórmico e as suas misturas, à pressão atmosférica e a uma temperatura compreendida entre cerca de -10°C e cerca de 100°C, de preferência, entre cerca de 0°C e cerca de 70°C,

e em seguida, ciclizar-se o composto de fórmula geral (IV) em presença de anidrido acético e acetato de sódio, ou cloreto de acetilo ou acetato de etilo com cloreto de tionilo e N,N-dimetilformamida para se obter uma glutarimida N-substituída de fórmula

geral



(V)

a uma temperatura compreendida entre cerca de -10°C e cerca de 250°C, de preferência, entre cerca de 30°C e cerca de 150°C.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, para a preparação de compostos de fórmula geral I, na qual

o símbolo A representa um grupo C=O, C=S ou CH_2;

o símbolo A_1 representa um grupo C=O ou CH_2;

com a condição de que, quando o símbolo Z representar um átomo de hidrogênio, os símbolos A e A_1 não representarem ambos um grupo CH_2;

o símbolo D representa um grupo CH ou, quando o símbolo X representa um átomo de hidrogênio, representa um átomo de azoto;

o símbolo Q representa $(CH_2)_n$ em que o símbolo n representa zero ou 1, ou um átomo de oxigênio;

o símbolo R representa um radical alquilo C_1-C_4, halogeno-alquilo C_1-C_4 ou fenilo;

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_2,

com a condição de o símbolo R_1 não representar um átomo de hidrogénio quando os símbolos X e Z representarem independentemente um átomo de hidrogénio ou de halogéneo e o símbolo Y representa um átomo de halogéneo;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com os símbolos R e R_1, representa um núcleo fenílico fundido;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou de flúor ou um grupo ciano;

o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo, flúor ou iodo ou um grupo CH_3, SCH_3, nitro ou OCH_3;

com a condição de que, quando o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, o símbolo R representa um grupo trifluorometilo; os símbolos R_1 e R_2 representam cada um, um átomo de hidrogénio e o símbolo Z não representa um átomo de hidrogênio;

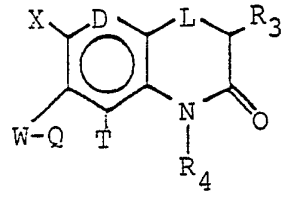
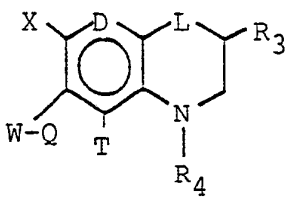
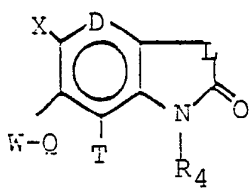
o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor;

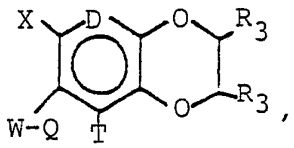
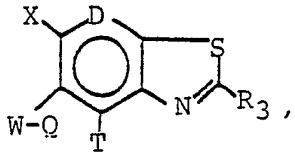
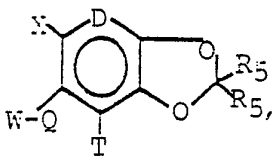
o símbolo Z representa um átomo de hidrogénio ou de halogéneo ou um grupo hidroxi; ciano; SH; alquilo C_1-C_6; halogeno-alquilo C_1-C_6; alquil(C_1-C_6)-sulfoniloxi; fenil-sulfoniloxi; carboxi; formilo; fenoxi-carbonilo; alcoxi C_1-C_6; ciano-alcoxi C_1-C_6; alceniloxi C_3-C_6; alciniloxi C_3-C_6; fenil-alcoxi C_1-C_6; alquil(C_1-C_6)-B-; alcanoiloxi C_1-C_6; alcanoí(C_1-C_6)-B-; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alquil(C_1-C_6)-B-; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alcoxi C_1-C_6; ciano-alcoxi C_1-C_6; alcoxi(C_1-C_6-carbonil-[alcoxi(C_1-C_6)]-alco-

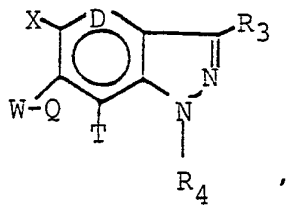
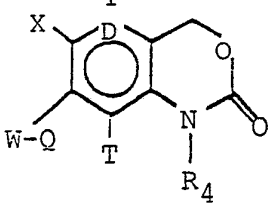
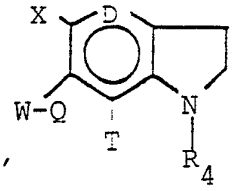
xi C_1-C_6; alcoxi(C_1-C_6)-alcoxi C_1-C_6; (fenil-B)alcoxi C_1-C_6; carboxi-alcoxi C_1-C_6; heterocicloxi; heterociclil-alcoxi C_1-C_6; alquil(C_1-C_6)-carbonilo; alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; alquil(C_1-C_6)-tio--carbonilo; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; ciano-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; alcoxi(C_1-C_6)-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; alceniloxi(C_3-C_6)-carbonilo; alciniloxi(C_3-C_6)-carbonilo; halogeno-alciniloxi(C_3-C_6)-carbonilo; cicloalquiloxi(C_3-C_6)-carbonilo; heterociclil-carbonilo; heterocicliloxi-carbonilo; trialquil(C_1-C_6)-silil-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; dialcoxi(C_1-C_6)-fosfonil-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; dialquil(C_1-C_6)-iminooxicarbonilo; monoalquil(C_1-C_6)-aminocarbonilo; mono-alcinil(C_3-C_6)-aminocarbonilamino; fenilaminocarbonilo; monoalcoxi(C_1-C_6)-aminocarbonilo; alcoxi(C_1-C_6)-alquilo C_1-C_6; alceniloxi(C_3-C_6)-alquilo C_1-C_6; alciniloxi(C_3-C_6)-alquilo C_1-C_6; alcanoiloxi(C_1-C_6)-alquilo C_1-C_6; alquil(C_1-C_6)-B-alquilo C_1-C_6; fenoxi-alquilo C_1-C_6; fenil-B-alquilo C_1-C_6; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alcoxi(C_1-C_6)-alquilo; alquiloximilo C_1-C_6; alceniloximilo C_3-C_6; alciniloximilo C_3-C_6; fenil-alquiloximilo C_1-C_6; heterociclilo; mono-alcanoil(C_1-C_6)-amino; ou

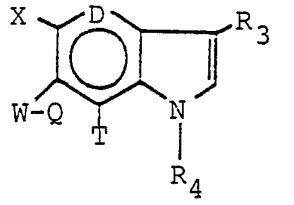
Z e Y em conjunto formam um anel heterocíclico pentagonal ou hexagonal fundido com o núcleo fenílico ou piridilo, de preferência fenílico, para formar um agrupamento bicíclico que tem uma das seguintes fórmulas de estrutura

...


,

,



,

,



,

,

ou



em que

o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_3; e

o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_1-C_8; alcenilo C_3-C_6; alcinilo C_3-C_6; alcoxi(C_1-C_6)-alquilo C_1-C_6; cicloalquilo C_3-C_6; cicloalquil(C_1-C_6)-alquilo C_3-C_6; alquilo(C_1-C_6)-B-alquilo C_1-C_6; fenil-alquilo C_1-C_6; ciano-alquilo C_1-C_6; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alquilo C_1-C_6; alcoxi(C_1-C_6)--carbonilo; heterociclilo; heterociclil-alquilo C_1-C_6; dialquil(C_1-C_6)-amino-alquilo C_1-C_6; dialquilo(C_1-C_6)-amino-carbonil--alquilo C_1-C_6 ou alcanoílo C_1-C_6;

ou um seu sal agronómica e/ou algicidamente aceitável, caracterizado pelo facto de se utilizar compostos iniciais correspondentemente substituídos.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, para a preparação de compostos de fórmula geral I, na qual
o símbolo A representa um grupo C=O ou CH_2;
o símbolo A_1 representa um grupo C=O ou CH_2;
o símbolo D representa um grupo CH ou, quando o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, representa um átomo de azoto;
o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$ na qual
o símbolo n representa zero ou 1;
o símbolo R representa um grupo alquilo C_1-C_4, halogeno-alquilo C_1-C_4 ou fenilo;
o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_2;
o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com os símbolos R e R_1 representa um núcleo fenílico fundido;
o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou de flúor;
o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou de flúor ou um grupo CH_3;
o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor; e
o símbolo Z representa um grupo alcoxi C_1-C_6; alceniloxi C_3-C_6; alciniloxi C_3-C_6; fenil-alcoxi C_1-C_6; alquil(C_1-C_6)-B-; alcanoi-

loxi C_1-C_6, alcanoil(C_1-C_6)-B-; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alquil(C_1-C_6)-B-; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alcoxi C_1-C_6; ciano-alcoxi C_1-C_6; alcoxi(C_1-C_6)-alcoxi C_1-C_6; fenil-B-alcoxi C_1-C_6; carboxi-alcoxi C_1-C_6; heterocicliloxi, heterociclil-alcoxi C_1-C_6; cicloalquilo C_3-C_6, heterocicliloxi C_1-C_6; heterociclil-alcoxi C_1-C_6; cicloalquilo C_3-C_6, cicloalquil(C_3-C_6)-alcoxi C_1-C_6 ou alcoxi(C_1-C_6)-carbonil[alcoxi(C_1-C_6)]-alcoxi C_1-C_6;

ou um seu sal agronómica e/ou algicidamente aceitável, caracterizado pelo facto de se utilizar compostos iniciais correspondentemente substituídos.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 2, para a preparação de compostos de fórmula geral I, na qual

o símbolo A representa um grupo C=O ou CH_2;

o símbolo A_1 representa um grupo C=O ou CH_2;

o símbolo D representa um grupo CH ou, quando o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, representa um átomo de azoto;

o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$ em que o símbolo n representa zero ou 1;

o símbolo R representa um grupo alquilo C_1-C_4, halogeno-alquilo C_1-C_4 ou fenilo;

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_1-C_2;

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénic ou, em conjunto com os símbolos R e R_1, representa um núcleo fenílico fundido;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou de flúor;

o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou de flúor ou um grupo CH_3;

o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor;

o símbolo Z representa um grupo carboxi; formilo; alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; ciano-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; alcoxi(C_1-C_6)-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; alquil(C_1-C_6)-B-carbonilo; alquil(C_1-C_6)-carbonilo; alceniloxi(C_3-C_6)-carbonilo; halogeno-alceniloxi(C_3-C_6)-carbonilo; alciniloxi(C_3-C_6)-carbonilo; cicloalcoxi(C_3-C_6)-carbonilo; heterocicliloxi-carbonilo; trialquil(C_1-C_6)-silil-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; dialcoxi(C_1-C_6)-fosfonil-alcoxi(C_1-C_6)-carbonilo; dialquil(C_1-C_6)-iminoxi-carbonilo; monoalquilamino-carbonilo; monoalcoxi(C_1-C_6)-aminocarbonilo; monoalcinil(C_3-C_6)-aminocarbonilo; ou fenilaminocarbonilo;

ou um seu sal agronómica e/ou algicidamente aceitável, caracterizado pelo facto de se utilizar compostos iniciais correspondentemente substituídos.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 2, para a preparação de compostos de fórmula geral I, na qual

o símbolo A representa um grupo C=O ou CH_2;

o símbolo A_1 representa um grupo C=O ou CH_2;

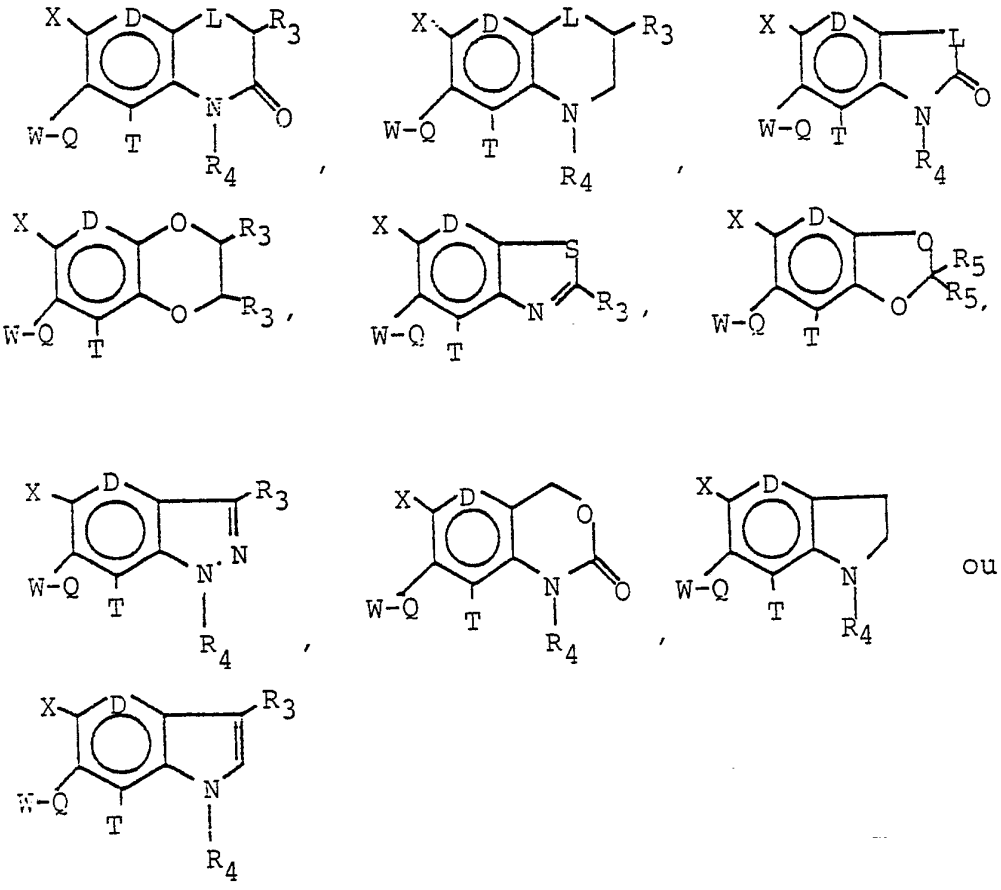
o símbolo D representa um grupo CH ou, quando o símbolo X repre-

senta um átomo de hidrogénio, representa um átomo de azoto;
o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$ na qual
o símbolo n representa os números zero ou 1;
o símbolo R representa um grupo alquilo C_1-C_4, halogeno-alquilo C_1-C_4 ou fenilo;
o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_2;
o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com os símbolos R e R_1, formam um grupo fenilo fundido;
o símbolo X representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou de flúor;
o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio, cloro, bromo ou de flúor ou um radical CH_3;
o símbolo T representa um átomo de hidrogénio ou de flúor; e
o símbolo Z representa um radical alquilo C_1-C_6; alcoxi (C_1-C_6)-alquilo C_1-C_6; alceniloxi(C_3-C_6)-alquilo C_1-C_6; alciniloxi(C_3-C_6)-alquilo C_1-C_6; alcanoiloxi(C_1-C_6)-alquilo C_1-C_6; alquil(C_1-C_6)-B-alquilo C_1-C_6; fenoxi-alquilo C_1-C_6; fenil-B-alquilo C_1-C_6; alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alcoxi(C_1-C_6)-alquilo C_1-C_6; alquiloximilo C_1-C_6; alceniloximilo C_3-C_6; alciniloximilo C_3-C_6; ou fenil alcoxiloxililo C_1-C_6;

ou um seu sal agronómica e/ou algicidamente aceitável, caracterizado pelo facto de se utilizar compostos iniciais correspondentemente substituídos.

...

6.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de os símbolos Z e Y, em conjunto, formarem um anel pentagonal ou hexagonal fundido com a estrutura de núcleo fenílico de maneira a formarem um agrupamento bicíclico que tem uma das seguintes fórmulas de estrutura



em que

os símbolos A e A_1 representam, cada um, um grupo C=O:

o símbolo D representa um grupo CH;

o símbolo Q representa um grupo de fórmula geral $(CH_2)_n$ na qual

o símbolo n representa zero;

o símbolo L representa um átomo de oxigênio ou de enxofre;

o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou de flúor;
o símbolo R representa um radical alquilo C_1-C_4, halogeno-alquilo C_1-C_4 ou fenilo;
o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_1-C_2;
o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogénio ou, em conjunto com os símbolos R e R_1, representa um grupo fenilo fundido;
o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_1-C_3; e
o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_8, alcenilo C_3-C_6, alcinilo C_3-C_6, alcoxi(C_1-C_6)-alquilo C_1-C_6, alquil(C_1-C_6)-B-alquilo C_1-C_6, cicloalquil(C_3-C_6)--cicloalquil(C_3-C_6)-alquilo C_1-C_6; fenil-alquilo C_1-C_6, ciano--alquilo C_1-C_6, alcoxi(C_1-C_6)-carbonil-alquilo C_1-C_6; alcoxi(C_1--C_6)-carbonil-heterociclilo, heterociclil-alquilo C_1-C_6, dialquil(C_1-C_6)-amino-alquilo C_1-C_6, dialquil(C_1-C_6)-aminocarbonil--alquilo C_1-C_6 ou alcanoílo C_1-C_6;
ou um seu sal agronómica e/ou algicidamente aceitável, caracterizado pelo facto de se utilizar compostos iniciais correspondentemente substituídos.

7.- Processo para a preparação de composições algicidas ou herbicidas, caracterizado pelo facto de se misturar uma quantidade herbicida ou algicidamente eficaz de um composto de fórmula geral I, preparado de acordo com uma qualquer das reivindi-

cações anteriores, com um diluente ou uma substância veicular agronómica ou algicidamente aceitável.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o composto de fórmula geral I estar presente numa quantidade compreendida entre 0,0001 % e 98 %, preferivelmente, entre 1 % e 98 % em peso de composição.

9.- Processo de acordo com as reivindicações 7 ou 8, caracterizado pelo facto de se incorporar também um agente tensoactivo.

10.- Método para controlar a presença de ervas daninhas ou algas e/ou evitar a presença de ervas daninhas ou algas, caracterizado pelo facto de se aplicar uma quantidade de composto de fórmula geral I numa dosagem, que no caso de utilização como herbicida, está compreendida entre cerca de 0,0001 e 13,5 Kg por hectare, de preferência entre cerca de 0,002 e cerca de 2,25 Kg por hectare.

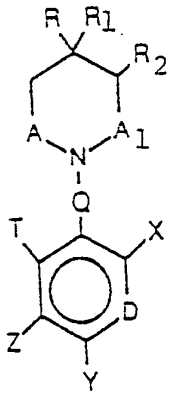
Lisboa, 31 de Agosto de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

R E S U M O

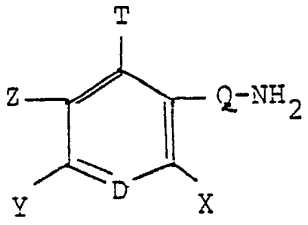
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE GLUTARIMIDAS E DE COMPOSIÇÕES ALGICIDAS E HERBICIDAS QUE AS CONTÊM E MÉTODO PARA CONTROLAR OU EVITAR A PRESENÇA DE ERVAS DANINHAS E/OU ALGAS"

Descreve-se um processo para a preparação de glutarimidas, que possuem propriedades algicidas e/ou herbicidas, de fórmula geral



(I)

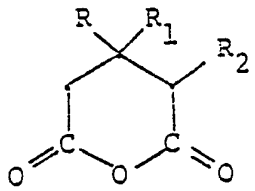
que consiste, nomeadamente, em fazer reagir um composto anilino ou amino de fórmula geral



(II)

com aproximadamente um equivalente dum anidrido glutárico subs-

tituído de fórmula geral



(III)

no seio de um dissolvente orgânico e a uma temperatura compreendida entre cerca de -10°C e cerca de 100°C e em ciclizar o composto assim obtido a uma temperatura compreendida entre cerca de -10°C e cerca de 250°C.

Descreve-se também a preparação de composições herbicidas e/ou algicidas que contêm os referidos compostos como substância activa e o método para controlar ou evitar a presença de ervas daninhas e/ou algas.

Lisboa, 31 de Agosto de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial