



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

(11) PI 1007539-9 B1

(22) Data do Depósito: 18/01/2010

(45) Data de Concessão: 01/08/2017



(54) Título: COMPOSTO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO, COMPOSIÇÃO HERBICIDA, E, MÉTODO PARA CONTROLAR GRAMÍNEAS E ERVAS DANINHAS EM CULTURAS DE PLANTAS ÚTEIS

(51) Int.Cl.: A01N 35/06; A01N 43/08; A01N 43/10; A01N 43/12; A01N 43/40; A01N 43/60; A01N 43/78; C07C 49/395; C07D 307/12; C07D 307/93; C07D 309/04; C07D 311/96; C07D 213/64; C07D 239/34; C07D 241/44; A01P 13/00

(52) CPC: A01N 35/06,A01N 43/08,A01N 43/10,A01N 43/12,A01N 43/40,A01N 43/60,A01N 43/78,C07C 49/395,C07D 307/12,C07D 307/93,C07D 309/04,C07D 311/96,C07D 213/64,C07D 239/34,C07D 241/44

(30) Prioridade Unionista: 22/01/2009 GB 0901086.9

(73) Titular(es): SYNGENTA LIMITED

(72) Inventor(es): CHRISTOPHER JOHN MATHEWS; JOHN FINNEY; JAMES NICHOLAS SCUTT; LOUISA ROBINSON; JOHN STEPHEN DELANEY

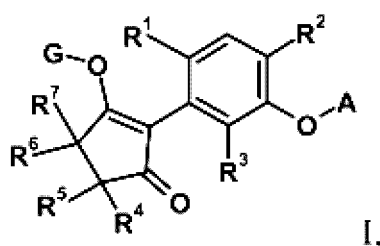
“COMPOSTO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO, COMPOSIÇÃO HERBICIDA, E, MÉTODO PARA CONTROLAR GRAMÍNEAS E ERVAS DANINHAS EM CULTURAS DE PLANTAS ÚTEIS”

5 A presente invenção refere-se a novos compostos de ciclopentanodiona herbicidamente ativos, e derivados dos mesmos, a processos para sua preparação, a composições compreendendo estes compostos, e ao seu uso para controlar ervas daninhas, especialmente em culturas de plantas úteis, ou para inibir o crescimento indesejado de plantas.

10 Ciclopentanodionas tendo ação herbicida são descritas, por exemplo, em WO 01/74770, WO 96/03366 e US4283348.

As novas ciclopentanodionas, e seus derivados tendo propriedades herbicidas e inibidoras do crescimento foram agora descobertas.

A presente invenção assim refere-se a compostos de fórmula I



15 em que

A é uma arila ou heteroarila mono- ou bicíclica que contém um heteroátomo selecionado dentre nitrogênio, oxigênio e enxofre, e que é não substituído ou substituído,

20 R^1 é metila, etila, *n*-propila, isopropila, ciclopropila, halometila, haloetila, vinila, propenila, etinila, propinila, halogênio, metóxi, etóxi, halometóxi ou haloetóxi,

R^2 e R^3 são independentemente de cada outro hidrogênio, metila, etila, *n*-propila, isopropila, ciclopropila, halometila, haloetila, vinila, propenila, etinila, propinila, halogênio, metóxi, etóxi, halometóxi ou
25 haloetóxi,

R^4 , R^5 , R^6 , e R^7 são independentemente de cada outro hidrogênio, halogênio, C_1 - C_6 alquila opcionalmente substituída, C_3 - C_7 cicloalquila opcionalmente substituída, C_2 - C_6 alquenila opcionalmente substituída, C_5 - C_7 cicloalquenila opcionalmente substituída, C_2 - C_6 alquinila
 5 opcionalmente substituída, C_1 - C_6 alcóxi opcionalmente substituído, C_3 - C_7 cicloalquilóxi opcionalmente substituído, C_1 - C_6 alquiltio opcionalmente substituído, C_1 - C_6 alquilsulfinila opcionalmente substituída, C_1 - C_6 alquilsulfonila opcionalmente substituída, arila opcionalmente substituída, arilóxi
 10 opcionalmente substituído, ariltio opcionalmente substituído, arilsulfinila opcionalmente substituída, arilsulfonila opcionalmente substituída, heterociclila opcionalmente substituída, heterociclilóxi opcionalmente substituído, heterociclilatio opcionalmente substituído, heterociclilasulfinila
 15 opcionalmente substituída, heterociclilasulfonila opcionalmente substituída, heteroarila opcionalmente substituída, heteroarilóxi opcionalmente substituído, heteroariltio opcionalmente substituído, heteroarilsulfinila opcionalmente substituída, heteroarilsulfonila
 20 opcionalmente substituída, ciano ou amino opcionalmente substituído, ou R^4 e R^5 , ou R^6 e R^7 juntos com os átomos aos quais eles são ligados formam uma carbociclila ou heterociclila opcionalmente substituída saturada ou insaturada
 25 que contém um ou dois heteroátomos selecionados dentre nitrogênio, oxigênio ou enxofre, ou R^5 e R^6 , juntos com os átomos aos quais eles são ligados formam uma carbociclila ou heterociclila opcionalmente substituída saturada ou insaturada que contém um ou dois heteroátomos selecionados
 dentre nitrogênio, oxigênio ou enxofre, e que a carbociclila pode ainda ser ligada em ponte por C_1 - C_2 alquildiila opcionalmente substituída ou por oxigênio, e

G é hidrogênio ou um metal agriculturalmente aceitável, sulfônio, amônio ou grupo de latenciação.

Nas definições de substituinte dos compostos da fórmula I,

cada porção de alquila ou sozinha ou como parte de um grupo maior (como alcóxi, alquiltio, alcoxicarbonila, alquilcarbonila, alquilaminocarbonila, dialquilaminocarbonila) é uma cadeia reta ou ramificada e é, por exemplo, metila, etila, *n*-propila, *n*-butila, *n*-pentila, *n*-hexila, isopropila, *n*-butila, *sec*-butila, isobutila, *terc*-butila ou neopentila. Os grupos alquila são
 5 apropriadamente grupos C₁-C₆alquila, nas são preferivelmente grupos C₁-C₄alquila ou C₁-C₃alquila, e, mais preferivelmente, grupos C₁-C₂alquila.

Quando presentes, os substituintes opcionais em uma porção alquila (sozinha ou como parte de um grupo maior como alcóxi,
 10 alcoxicarbonila, alquilcarbonila, alquilaminocarbonila, dialquilaminocarbonil) incluem um ou mais dentre halogênio, nitro, ciano, C₃-C₇cicloalquila (ela mesma opcionalmente substituída com C₁-C₆alquila ou halogênio), C₅-C₇cicloalquenila (ela mesma opcionalmente substituída com C₁-C₄alquila ou halogênio), hidróxi, C₁-C₁₀alcóxi, C₁-C₁₀alcoxi(C₁-C₁₀)alcóxi, tri(C₁-
 15 C₄)alquilsilil(C₁-C₆)alcóxi, C₁-C₆alcoxi-carbonil(C₁-C₁₀)alcóxi, C₁-C₁₀haloalcóxi, aril(C₁-C₄)alcóxi (onde o grupo arila é opcionalmente substituído), C₃-C₇cicloalquilóxi (onde o grupo cicloalquila é opcionalmente substituído com C₁-C₆alquila ou halogênio), C₃-C₁₀alquenilóxi, C₃-C₁₀alquini-
 20 lóxi, mercapto, C₁-C₁₀alquiltio, C₁-C₁₀haloalquiltio, aril(C₁-C₄)alquiltio (onde o grupo arila é opcionalmente substituído), C₃-C₇cicloalquiltio (onde o grupo cicloalquila é opcionalmente substituído com C₁-C₆alquila ou halogênio), tri(C₁-C₄)alquilsilil(C₁-C₆)alquiltio, ariltio (onde o grupo arila é opcionalmente substituído), C₁-C₆alquilsulfonila, C₁-C₆haloalquilsulfonila, C₁-C₆alquilsulfinila, C₁-C₆haloalquilsulfinila,
 25 arilsulfonila (onde o grupo arila é opcionalmente substituído), tri(C₁-C₄)alquilsilila, arildi(C₁-C₄)alquilsilila, (C₁-C₄)alquildiarilsilila, triarilsilila, aril(C₁-C₄)alquiltio(C₁-C₄)alquila, ariloxi(C₁-C₄)alquila, formila, C₁-C₁₀alquilcarbonila, HO₂C, C₁-C₁₀alcoxicarbonila, aminocarbonila, C₁-C₆alquilaminocarbonila, di(C₁-C₆ alquil)aminocarbonila, *N*-(C₁-C₃alquil)-*N*-

(C₁-C₃ alcoxi)aminocarbonila, C₁-C₆alquilcarbonilóxi, arilcarbonilóxi (onde o grupo arila é opcionalmente substituído), di(C₁-C₆)alquilaminocarbonilóxi, C₁-C₆alquiliminoóxi, C₃-C₆alqueniloxiimino, ariloxiimino, arila (ela mesma opcionalmente substituída), heteroarila (ela mesma opcionalmente substituída), heterociclila (ela mesma opcionalmente substituída com C₁-C₆alquila ou halogênio), arilóxi (onde o grupo arila é opcionalmente substituído), heteroarilóxi, (onde o grupo heteroarila é opcionalmente substituído), heterociclilóxi (onde o grupo heterociclila é opcionalmente substituído com C₁-C₆alquila ou halogênio), amino, C₁-C₆alquilamino, di(C₁-C₆)alquilamino, C₁-C₆alquilcarbonilamino, *N*-(C₁-C₆)alquilcarbonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino, C₂-C₆alquenilcarbonila, C₂-C₆alquinilcarbonila, C₃-C₆alqueniloxicarbonila, C₃-C₆alquiniloxicarbonila, ariloxicarbonila (onde o grupo arila é opcionalmente substituído) e arilcarbonila (onde o grupo arila é opcionalmente substituído).

As porções de alquenila e alquinila podem estar na forma de cadeias retas ou ramificadas, e as porções alquenila, onde apropriado, podem ser ou de configuração (E) - ou (Z)-. Exemplos são vinila, alila e propargila. As porções alquenila e alquinila podem conter uma ou mais duplas e/ou triplas ligações em qualquer combinação. Deve ser entendido, que alenila e alquilinilalquenila são incluídas nestes termos.

Quando presentes, os substituintes opcionais em alquenila ou alquinila incluem os substituintes opcionais dados acima para uma porção alquila.

Halogênio é flúor, cloro, bromo ou iodo.

Os grupos haloalquila são grupos alquila que são substituídos com um ou mais dos mesmos ou diferentes átomos de halogênio e são, por exemplo, CF₃, CF₂Cl, CF₂H, CCl₂H, FCH₂, ClCH₂, BrCH₂, CH₃CHF, (CH₃)₂CF, CF₃CH₂ ou CHF₂CH₂.

No contexto do presente relatório o termo "arila" refere-se a

sistemas de anel, que podem ser mono- ou bicíclicos. Exemplos de tais anéis incluem fenila e naftila. Um grupo arila preferido é fenila.

O termo “heteroarila” preferivelmente refere-se a um sistema de anel aromático contendo pelo menos um heteroátomo e consistindo ou de um anel único ou de dois anéis fundidos. Preferivelmente, anéis únicos irão conter até três e sistemas bicíclicos até quatro heteroátomos que preferivelmente serão escolhidos dentre nitrogênio, oxigênio e enxofre. Exemplos de tais grupos incluem furila, tienila, pirrolila, pirazolila, imidazolila, 1,2,3-triazolila, 1,2,4-triazolila, oxazolila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, 1,2,4-oxadiazolila, 1,3,4-oxadiazolila, 1,2,5-oxadiazolila, 1,2,3-tiadiazolila, 1,2,4-tiadiazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,2,5-tiadiazolila, piridila, pirimidinila, piridazinila, pirazinila, 1,2,3-triazinila, 1,2,4-triazinila, 1,3,5-triazinila, benzofurila, benzisofurila, benzotienila, benzisotienila, indolila, isoindolila, indazolila, benzotiazolila, benzisotiazolila, benzoxazolila, benzisoxazolila, benzimidazolila, 2,1,3-benzoxadiazol, quinolinila, isoquinolinila, cinnolinila, ftalazinila, quinazolinila, quinoxalinila, naftiridinila, benzotriazinila, purinila, pteridinil e indolizinila.

O termo “heterociclila” preferivelmente refere-se a sistemas de anel não aromáticos preferivelmente monocíclicos ou bicíclicos contendo até 7 átomos incluindo um ou mais (preferivelmente um ou dois) heteroátomos selecionados dentre O, S e N. Exemplos destes anéis incluem 1,3-dioxolano, oxetano, tetrahydrofurano, morfolina, tiomorfolina e piperazina. Quando presentes os substituintes opcionais em heterociclila incluem C₁-C₆alquila e C₁-C₆haloalquila assim como os substituintes opcionais dados acima para uma porção alquila.

Cicloalquila inclui preferivelmente ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila e ciclohexila. Cicloalquilalquila é preferivelmente ciclopropilmetila. Cicloalquenila inclui preferivelmente ciclopentenila e ciclohexenila. Quando presentes os substituintes opcionais em cicloalquila ou

cicloalquenila incluem C₁-C₃alquila assim como os substituintes opcionais dados acima para uma porção alquila.

Anéis carbocíclicos (carbociclila) incluem arila, cicloalquila ou grupos carbocíclicos e grupos cicloalquenila.

- 5 Quando presentes os substituintes opcionais em arila, heteroarila e carbociclos são preferivelmente selecionados independentemente, dentre halogênio, nitro, ciano, rodano, isotiocianato, C₁-C₆alquila, C₁-C₆haloalquila, C₁-C₆alcoxi(C₁-C₆) alquila, C₂-C₆alquenila, C₂-C₆haloalquenila, C₂-C₆alquinila, C₃-C₇cicloalquila (ela mesma opcionalmente
- 10 substituída com C₁-C₆alquila ou halogênio), C₅₋₇cicloalquenila (ela mesma opcionalmente substituída com C₁-C₆alquila ou halogênio), hidróxi, C₁-C₁₀alcóxi, C₁-C₁₀alcoxi(C₁-C₁₀)alcóxi, tri(C₁-C₄)alquilsilil(C₁-C₆)alcóxi, C₁-C₆alcoxycarbonil(C₁-C₁₀)alcóxi, C₁-C₁₀haloalcóxi, aril(C₁-C₄)alcóxi (onde o grupo arila é opcionalmente substituído com halogênio ou C₁-C₆alquila), C₃-
- 15 C₇cicloalquilóxi (onde o grupo cicloalquila é opcionalmente substituído com C₁-C₆alquila ou halogênio), C₃-C₁₀alquenilóxi, C₃-C₁₀alquinilóxi, mercapto, C₁-C₁₀alquiltio, C₁-C₁₀haloalquiltio, aril(C₁-C₄)alquiltio, C₃-C₇cicloalquiltio (onde o grupo cicloalquila é opcionalmente substituído com C₁-C₆alquila ou halogênio), tri(C₁-C₄)-alquilsilil(C₁-C₆)alquiltio, ariltio, C₁-C₆alquilsulfonila,
- 20 C₁-C₆haloalquilsulfonila, C₁-C₆alquilsulfinila, C₁-C₆haloalquilsulfinila, arilsulfonila, tri(C₁-C₄)alquilsilila, arildi(C₁-C₄)alquilsilila, C₁-C₄alquildiarilsilila, triarilsilila, C₁-C₁₀alquilcarbonila, HO₂C, C₁-C₁₀alcoxycarbonila, aminocarbonila, C₁-C₆alquilaminocarbonila, di(C₁-C₆alquil)-aminocarbonila, *N*-(C₁-C₃ alquil)-*N*-(C₁-C₃alcoxi)aminocarbonila,
- 25 C₁-C₆alquilcarbonilóxi, arilcarbonilóxi, di(C₁-C₆)alquilaminocarbonilóxi, arila (ela mesma opcionalmente substituída com C₁-C₆alquila ou halogênio), heteroarila (ela mesma opcionalmente substituída com C₁-C₆alquila ou halogênio), heterociclila (ela mesma opcionalmente substituída com C₁-C₆alquila ou halogênio), arilóxi (onde o grupo arila é opcionalmente

substituído com C₁-C₆alquila ou halogênio), heteroarilóxi (onde o grupo heteroarila é opcionalmente substituído com C₁-C₆alquila ou halogênio), heterociclíloxi (onde o grupo heterociclila é opcionalmente substituído com C₁-C₆alquila ou halogênio), amino, C₁-C₆alquilamino, di(C₁-C₆)alquilamino, C₁-C₆alquilcarbonilamino, *N*-(C₁-C₆)alquilcarbonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino, arilcarbonila, (onde o grupo arila é ele mesmo opcionalmente substituído com halogênio ou C₁-C₆alquil) ou duas posições adjacentes em um sistema arila ou heteroarila podem ser ciclizadas para formar um anel carbocíclico ou heterocíclico de 5, 6 ou 7 membros, ele mesmo opcionalmente substituído com halogênio ou C₁-C₆alquila. Outros substituintes para arila ou heteroarila incluem arilcarbonilamino (onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), (C₁-C₆)alcoxycarbonilamino, (C₁-C₆)alcoxycarbonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino, ariloxycarbonilamino (onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), ariloxycarbonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino, (onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), arilsulfonilamino (onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), arilsulfonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino (onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), aril-*N*-(C₁-C₆)alquilamino (onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), arilamino (onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), heteroarila amino (onde o grupo heteroarila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), heterociclílamino (onde o grupo heterociclila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), aminocarbonilamino, C₁-C₆alquilaminocarbonilamino, di(C₁-C₆)alquilaminocarbonilamino, arilaminocarbonilamino onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), aril-*N*-(C₁-C₆)alquilaminocarbonilamino onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio), C₁-C₆alquilaminocarbonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino, di(C₁-C₆)alquilaminocarbonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino, arilaminocarbonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou

halogênio) e aril-*N*-(C₁-C₆)alquilaminocarbonil-*N*-(C₁-C₆)alquilamino onde o grupo arila é substituído por C₁-C₆alquila ou halogênio).

Para grupos heterociclila substituídos, prefere-se que um ou mais substituintes são independentemente selecionados dentre halogênio, C₁-C₆alquila, C₁-C₆haloalquila, C₁-C₆alcóxi, C₁-C₆haloalcóxi, C₁-C₆alquiltio, C₁-C₆alquilsulfinila, C₁-C₆alquilsulfonila, nitro e ciano. Deve ser entendido que os substituintes dialquilamino incluem os onde os grupos dialquila juntos com o N átomo ao qual eles são fixados formem um anel heterocíclico de cinco, seis ou sete membros que podem conter um ou dois outros heteroátomos selecionados dentre O, N ou S e que é opcionalmente substituído por um ou dois grupos C₁-C₆alquila independentemente selecionados. Quando anéis heterocíclicos são formados por união de dois grupos em um átomo N, os anéis resultantes são apropriadamente pirrolidina, piperidina, tiomorfolina e morfolina cada um podendo ser substituído por um ou dois grupos C₁-C₆alquila independentemente selecionados.

A invenção refere-se também aos sais agriculturalmente aceitáveis que os compostos de fórmula I são capazes de formar com bases de metal de transição, metal alcalino e metal alcalino-terroso, aminas, bases de amônio quaternário, ou bases de sulfônico terciário.

Dentre os formadores de sal de metal de transição, metal alcalino e metal alcalino-terroso, especial atenção deve ser feita aos hidróxidos de cobre, ferro, lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio, e preferivelmente os hidróxidos, bicarbonatos e carbonatos de sódio e potássio.

Exemplos de aminas apropriadas para a formação de sal amônio incluem amônia assim como C₁-C₁₈alquilaminas, C₁-C₄hidroxialquilaminas e C₂-C₄alcoxialquil-aminas primárias, secundárias e terciárias, por exemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina, os quatro isômeros de butilamina, *n*-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina,

hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, 5 di-*n*-propilamina, di-isopropilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, di-isoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, isopropanolamina, *N,N*-dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enilamina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enilamina, 10 propilenediamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, tri-isopropilamina, tri-*n*-butilamina, tri-isobutilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina e etoxietilamina; heterocíclico amins, por exemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina e azepina; arilaminas primárias, por exemplo anilinas, 15 metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- e *p*-toluidinas, fenilenediaminas, benzidinas, naftilaminas e *o*-, *m*- e *p*-cloroanilinas; mas especialmente trietilamina, isopropilamina e di-isopropilamina.

As bases de amônio quaternário preferidas apropriadas para a formação de sal correspondem, por exemplo, à fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$, 20 em que R_a , R_b , R_c e R_d são cada independentemente dos outros hidrogênio, C_1 - C_4 alquila. Outras bases apropriadas de tetraalquilamônio com outros ânions podem ser obtidas, por exemplo, por reações de troca aniônica.

As bases preferidas de sulfônio terciário apropriadas para a formação de sal correspondem, por exemplo, à fórmula $[SR_e R_f R_g]OH$, em que 25 R_e , R_f e R_g são cada independentemente dos outros C_1 - C_4 alquila. O hidróxido de trimetilsulfônio é especialmente preferido. As bases apropriadas de sulfônio podem ser obtidas a partir da reação de tioéteres, em particular dialquilsulfetos, com alquilhalogenetos, seguido por conversão para uma base apropriada, por exemplo um hidróxido, por reações de troca aniônica.

Deve ser entendido que nestes compostos de fórmula I, onde G é um metal, amônio ou sulfônio como mencionado acima e como tal representa um cátion, a carga negativa correspondente é grandemente deslocalizada através da unidade $\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$.

5 Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção também incluem hidratos que podem ser formados durante a formação do sal.

Os grupos de latenciação G são selecionados para permitir sua remoção por um ou uma combinação de processos bioquímicos, químicos ou físicos para dar os compostos de fórmula I em que G é H acima, durante ou
10 após a aplicação à área tratada ou plantas. Exemplos destes processos incluem clivagem enzimática, hidrólise química e fotólise. Compostos contendo estes grupos G podem oferecer algumas vantagens, como penetração melhorada da cutícula das plantas tratadas, aumentada tolerância das culturas, compatibilidade ou estabilidade melhorada em misturas formuladas contendo
15 outros herbicidas, agentes de segurança herbicida, reguladores do crescimento de plantas, fungicidas ou inseticidas, ou lixívia reduzida em solos.

O grupo de latenciação G é preferivelmente selecionado dentre grupos C_1 - C_8 alquila, C_2 - C_8 haloalquila, fenil C_1 - C_8 alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 -
20 C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), heteroaril C_1 - C_8 alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C_3 -
25 C_8 alquenila, C_3 - C_8 haloalquenila, C_3 - C_8 alquinila, $\text{C}(\text{X}^a)-\text{R}^a$, $\text{C}(\text{X}^b)-\text{X}^c-\text{R}^b$, $\text{C}(\text{X}^d)-\text{N}(\text{R}^e)-\text{R}^d$, $-\text{SO}_2-\text{R}^e$, $-\text{P}(\text{X}^e)(\text{R}^f)-\text{R}^g$ ou $\text{CH}_2-\text{X}^f-\text{R}^h$ em que X^a , X^b , X^c , X^d , X^e e X^f são independentemente de cada outro oxigênio ou enxofre;

R^a é H, C_1 - C_{18} alquila, C_2 - C_{18} alquenila, C_2 - C_{18} alquinila, C_1 - C_{10} haloalquila, C_1 - C_{10} cianoalquila, C_1 - C_{10} nitroalquila, C_1 - C_{10} aminoalquila,

- C_1-C_5 alquilamino(C_1-C_5)alquila, C_2-C_8 dialquilamino(C_1-C_5)alquila, C_3-C_7 cicloalquil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alcoxi(C_1-C_5)alquila, C_3-C_5 alqueniloxi(C_1-C_5)alquila, $C_3-(C_1-C_5)$ oxialquila, C_1-C_5 alquiltio(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilsulfinil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilsulfonil(C_1-C_5)alquila, C_2-C_8 alquilidenoaminox(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilcarbonil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alcoxycarbonil(C_1-C_5)alquila, aminocarbonil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilaminocarbonil(C_1-C_5)alquila, C_2-C_8 dialquilaminocarbonil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilcarbonilamino(C_1-C_5)alquila, $N-(C_1-C_5)$ alquilcarbonil- $N-(C_1-C_5)$ alquilamino(C_1-C_5)alquila, C_3-C_6 trialquilsilil(C_1-C_5)alquila,
- 10 fenil(C_1-C_5)alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcóxi, C_1-C_3 haloalcóxi, C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinila, C_1-C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroaril(C_1-C_5)alquila, (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcóxi, C_1-C_3 haloalcóxi,
- 15 C_1-C_3 alquiltio, C_1-C_3 alquilsulfinila, C_1-C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C_2-C_5 haloalquenila, C_3-C_8 cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcóxi, C_1-C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C_1-C_3 alquila, C_1-C_3 haloalquila, C_1-C_3 alcóxi, C_1-C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro,
- 20 R^b é C_1-C_{18} alquila, C_3-C_{18} alquenila, C_3-C_{18} alquinila, C_2-C_{10} haloalquila, C_1-C_{10} cianoalquila, C_1-C_{10} nitroalquila, C_2-C_{10} aminoalquila, C_1-C_5 alquilamino(C_1-C_5)alquila, C_2-C_8 dialquilamino(C_1-C_5)alquila, C_3-C_7 cicloalquil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alcoxi(C_1-C_5)alquila, C_3-C_5 alqueniloxi(C_1-C_5)alquila, C_3-C_5 alquiniloxi(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquiltio(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilsulfinil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilsulfonil(C_1-C_5)alquila, C_2-C_8 alquilidenoaminox(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilcarbonil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alcoxycarbonil(C_1-C_5)alquila, aminocarbonil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilaminocarbonil(C_1-C_5)alquila, C_2-C_8 dialquilaminocarbonil(C_1-C_5)alquila, C_1-C_5 alquilcarbonilamino(C_1-C_5)alquila, $N-(C_1-C_5)$ alquilcarbonil-
- 25

N -(C_1 - C_5)alquilamino(C_1 - C_5)alquila, C_3 - C_6 trialquilsilil(C_1 - C_5)alquila,
 fenil(C_1 - C_5)alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por
 C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio,
 C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro),
 5 heteroaril C_1 - C_5 alquila, (em que a heteroarila pode opcionalmente ser
 substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi,
 C_1 - C_3 alquil-tio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano,
 ou por nitro), C_3 - C_5 haloalquenila, C_3 - C_8 cicloalquila, fenila ou fenila
 substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi,
 10 halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C_1 - C_3
 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano ou
 nitro,

R^c e R^d são cada independentemente de cada outro hidrogênio,
 C_1 - C_{10} alquila, C_3 - C_{10} alquenila, C_3 - C_{10} alquinila, C_2 - C_{10} haloalquila, C_1 -
 15 C_{10} cianoalquila, C_1 - C_{10} nitroalquila, C_1 - C_{10} aminoalquila, C_1 -
 C_5 alquilamino(C_1 - C_5)alquila, C_2 - C_8 dialquilamino(C_1 - C_5)alquila, C_3 -
 C_7 cicloalquil(C_1 - C_5)alquila, C_1 - C_5 alcoxi(C_1 - C_5)alquila, C_3 - C_5 alqueniloxi(C_1 -
 C_5)alquila, C_3 - C_5 alquiniloxi(C_1 - C_5)alquila, C_1 - C_5 alquiltio(C_1 - C_5)alquila, C_1 -
 C_5 alquilsulfinil(C_1 - C_5)alquila, C_1 - C_5 alquilsulfonil(C_1 - C_5)alquila, C_2 -
 20 C_8 alquilidenoaminoxil(C_1 - C_5)alquila, C_1 - C_5 alquilcarbonil(C_1 - C_5)alquila, C_1 -
 C_5 alcoxicarbonil(C_1 - C_5)alquila, aminocarbonil(C_1 - C_5)alquila, C_1 -
 C_5 alquilaminocarbonil(C_1 - C_5)alquila, C_2 - C_8 dialquilaminocarbonil(C_1 -
 C_5)alquila, C_1 - C_5 alquilcarbonilamino(C_1 - C_5)alquila, N -(C_1 - C_5)alquilcarbonil-
 N -(C_2 - C_5)alquilaminoalquila, C_3 - C_6 trialquilsilil(C_1 - C_5)alquila, fenil(C_1 -
 25 C_5)alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C_1 -
 C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 -
 C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro),
 heteroaril(C_1 - C_5)alquila, (em que a heteroarila pode opcionalmente ser
 substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi,

C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, diheteroarilamino ou diheteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, difenilamino ou difenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro ou C₃-C₇cicloalquilamino, di-C₃-C₇cicloalquilamino ou C₃-C₇cicloalcóxi ou R^c e R^d podem ser unir juntos para formar um anel de 3 a 7 membros, opcionalmente contendo um heteroátomo selecionado dentre O ou S,

R^e é C₁-C₁₀alquila, C₂-C₁₀alquenila, C₂-C₁₀alquinila, C₁-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₁-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilamino(C₁-C₅)alquila, C₂-C₈dialquilamino(C₁-C₅)alquila, C₃-C₇cicloalquil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alcoxi(C₁-C₅)alquila, C₃-C₅alqueniloxi(C₁-C₅)alquila, C₃-C₅alquiniloxi(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquiltio(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilsulfinil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilsulfonil(C₁-C₅)alquila, C₂-C₈alquilidenoaminox(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilcarbonil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alcoxicarbonil(C₁-C₅)alquila, aminocarbonil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilaminocarbonil(C₁-C₅)alquila, C₂-C₈dialquilaminocarbonil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilcarbonilamino(C₁-C₅)alquila, *N*-(C₁-C₅)alquilcarbonil-*N*-(C₁-C₅)alquilamino(C₁-C₅)alquila, C₃-C₆trialquilsilil(C₁-C₅)alquila, fenil(C₁-C₅)alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio,

C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), heteroaril(C₁-C₅)alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C₁-C₃ alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, diheteroarilamino ou diheteroarilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, difenilamino, ou difenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, ou C₃-C₇cicloalquilamino, diC₃-C₇cicloalquilamino ou C₃-C₇cicloalcóxi, C₁-C₁₀alcóxi, C₁-C₁₀haloalcóxi, C₁-C₅alquilamino ou C₂-C₈dialquilamino,

R^f e R^g são cada independentemente de cada outro C₁-C₁₀alquila, C₂-C₁₀alquenila, C₂-C₁₀alquinila, C₁-C₁₀alcóxi, C₁-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₁-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilamino(C₁-C₅)alquila, C₂-C₈dialquilamino(C₁-C₅)alquila, C₃-C₇cicloalquil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alcoxi(C₁-C₅)alquila, C₃-C₅alqueniloxi(C₁-C₅)alquila, C₃-C₅alquiniloxi(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquiltio(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilsulfinil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilsulfonil(C₁-C₅)alquila, C₂-C₈alquilidenoaminoxi(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilcarbonil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alcoxicarbonil(C₁-C₅)alquila, aminocarbonil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilaminocarbonil(C₁-C₅)alquila, C₂-C₈dialquilaminocarbonil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilcarbonilamino(C₁-C₅)alquila, *N*-(C₁-C₅)alquilcarbonil-

N -(C₂-C₅)alquilaminoalquila, C₃-C₆trialquilsilil(C₁-C₅)alquila, fenil(C₁-C₅)alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro),
 5 heteroaril(C₁-C₅)alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsulfinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano, ou por nitro), C₂-C₅haloalquenila, C₃-C₈cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio,
 10 ciano ou nitro, heteroarila ou heteroarila substituída por C₁-C₃ alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, heteroarilamino ou heteroarilamino substituído por C₁-C₃ alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro, diheteroarilamino ou diheteroarilamino substituído por C₁-C₃ alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro,
 15 C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, fenilamino ou fenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, difenilamino, ou difenilamino substituído por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, ou C₃-C₇cicloalquilamino, diC₃-C₇cicloalquilamino ou C₃-C₇cicloalcóxi, C₁-C₁₀haloalcóxi, C₁-C₅alquilamino ou C₂-C₈dialquilamino, benzilóxi ou fenóxi, em que os grupos benzila e fenila podem ser, por sua vez, substituídos por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, halogênio, ciano ou nitro, e

R^h é C₁-C₁₀alquila, C₃-C₁₀alquenila, C₃-C₁₀alquinila, C₁-C₁₀haloalquila, C₁-C₁₀cianoalquila, C₁-C₁₀nitroalquila, C₂-C₁₀aminoalquila, C₁-C₅alquilamino(C₁-C₅)alquila, C₂-C₈dialquilamino(C₁-C₅)alquila, C₃-C₇cicloalquil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alcoxi(C₁-C₅)alquila, C₃-C₅alqueniloxi(C₁-C₅)alquila, C₃-C₅alquiniloxi(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquiltio(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilsulfinil(C₁-C₅)alquila, C₁-C₅alquilsulfonil(C₁-C₅)alquila, C₂-

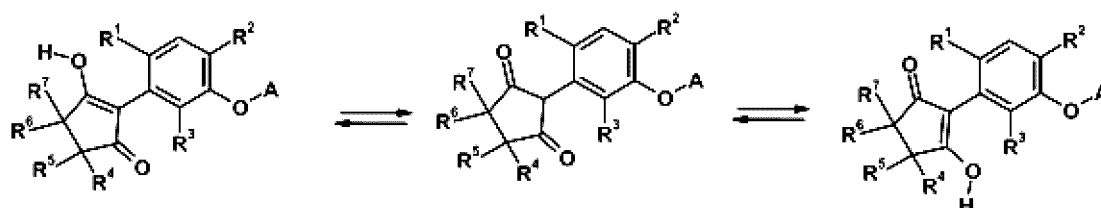
C_8 alquilidenoaminoxil(C_1 - C_5)alquila, C_1 - C_5 alquilcarbonil(C_1 - C_5)alquila, C_1 - C_5 alcoxicarbonil(C_1 - C_5)alquila, aminocarbonil(C_1 - C_5)alquila, C_1 - C_5 alquilaminocarbonil(C_1 - C_5)alquila, C_2 - C_8 dialquilaminocarbonil(C_1 - C_5)alquila, C_1 - C_5 alquilcarbonilamino(C_1 - C_5)alquila, *N*-(C_1 - C_5)alquilcarbonil-
 5 *N*-(C_1 - C_5)alquilamino(C_1 - C_5)alquila, C_3 - C_6 trialquilsilil(C_1 - C_5)alquila, fenil(C_1 - C_5)alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), heteroaril(C_1 - C_5)alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser
 10 substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), fenoxi(C_1 - C_5)alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano ou
 15 por nitro), heteroariloxi(C_1 - C_5)alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, C_1 - C_3 alquiltio, C_1 - C_3 alquilsulfinila, C_1 - C_3 alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C_3 - C_5 haloalquenila, C_3 - C_8 cicloalquila, fenila ou fenila substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio ou por nitro, ou heteroarila, ou
 20 heteroarila substituída por C_1 - C_3 alquila, C_1 - C_3 haloalquila, C_1 - C_3 alcóxi, C_1 - C_3 haloalcóxi, halogênio, ciano ou por nitro.

25 Em particular, o grupo de latenciação G é um grupo $-C(X^a)-R^a$ ou $-C(X^b)-X^c-R^b$, e os significados de X^a , R^a , X^b , X^c e R^b são como definidos acima.

Prefere-se que G é hidrogênio, um metal alcalino ou metal alcalino-terroso, onde hidrogênio é especialmente preferido.

Dependendo da natureza dos substituintes, compostos de fórmula I podem existir em diferentes formas isoméricas. Por exemplo,

quando G é hidrogênio e R⁴ e R⁵ são diferentes de R⁶ e R⁷, compostos de fórmula I podem existir em diferentes formas tautoméricas:



Esta invenção cobre todos estes isômeros e tautômeros e misturas dos mesmos em todas as proporções. Também, quando substituintes contém ligações duplas, *cis*- e *trans*-isômeros podem existir. Estes isômeros, também, estão dentro do escopo dos compostos da fórmula I reivindicados.

Preferivelmente, nos compostos de fórmula I, A é fenila, naftila, uma heteroarila de 5 ou 6 membros ou uma heteroarila bicíclica de 8 a 10 membros.

Preferivelmente, nos compostos de fórmula I, A é substituído por halogênio, C₁-C₄alquila, C₁-C₄haloalquila, C₂-C₄alquenila, C₂-C₄haloalquenila, C₂-C₄alquinila, C₁-C₄alcóxi, C₁-C₄haloalcóxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilsulfinila, C₁-C₄alquilsulfonila, C₁-C₄haloalquiltio, C₁-C₄haloalquilsulfinila, C₁-C₄haloalquilsulfonila, nitro, ciano, C₃-C₆cicloalquila, C₁-C₃alquilcarbonila, C₁-C₄alcoxicarbonila, aminocarbonila, C₁-C₃alquilaminocarbonila, di-C₁-C₃alquilaminocarbonila, C₁-C₃alquilaminocarbonilóxi, di-C₁-C₃alquilaminocarbonilóxi, aminotiocarbonila, C₁-C₃alquilaminotiocarbonila, di-C₁-C₃alquilaminotiocarbonila, C₁-C₄alquilcarbonilamino, C₃-C₆cicloalquilcarbonilamino, C₁-C₄alcoxicarbonilamino, C₁-C₄alquiltiocarbonilamino, C₁-C₃alcóxi-C₁-C₃alquila, C₁-C₆alquiltio-C₁-C₆alquila, C₁-C₆alquilsulfinil-C₁-C₆alquila, C₁-C₆alquilsulfonil-C₁-C₆alquila, C₁-C₃alquilsulfonilóxi, C₁-C₃haloalquilsulfonilóxi ou di-C₁-C₆alquilaminosulfonila, ou 2 substituintes em átomos de carbono adjacentes de A juntos formam um C₃-C₄alquilenos, em que 1 ou 2 metileno grupos são opcionalmente substituídos por halogênio, ou em que 1 ou 2 destes grupos

metileno são substituídos por oxigênio.

Mais preferivelmente, A é fenila, naftila, piridila, pirazinila, pirimidinila, piridazinila, benzotiazolila, benzoxazolila, cinnolinila, quinolinila, quinazolinila, quinoxalinil ou benzotriazinila em cada caso substituídos por halogênio, metila, etila, trifluorometila, metóxi, difluorometóxi, trifluorometóxi, nitro ou ciano.

R^1 é preferivelmente metila, etila, *n*-propila, ciclopropila, halogênio, halometóxi ou haloetóxi, especialmente etila.

Preferivelmente, R^2 e R^3 são independentemente de cada outro hidrogênio, metila ou halogênio, especialmente hidrogênio.

Preferivelmente, R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são independentemente de cada outro hidrogênio, C_1 - C_6 alquila, C_1 - C_4 haloalquila, C_1 - C_4 alcoxi C_1 - C_4 alquila, heterociclila opcionalmente substituída de cinco ou seis membros, ou heterociclila C_1 - C_2 alquila opcionalmente substituída de cinco ou seis membros, ou R^4 e R^5 , ou R^6 e R^7 , juntos com os átomos aos quais eles são ligados formam uma carbociclila ou heterociclila opcionalmente substituída saturada ou insaturada de cinco ou seis membros que contém um ou dois átomos de oxigênio, ou R^5 e R^6 , com os átomos aos quais eles são ligados formam uma carbociclila opcionalmente substituída de cinco ou seis membros saturada ou insaturada que é opcionalmente ligada em ponte por C_1 - C_2 alquildiila ou por oxigênio.

Mais preferivelmente, R^4 e R^7 são hidrogênio e R^5 e R^6 , com os átomos aos quais eles são ligados formam uma carbociclila de seis membros saturada ou insaturada que é ligada em ponte por C_1 - C_2 alquildiila ou por oxigênio.

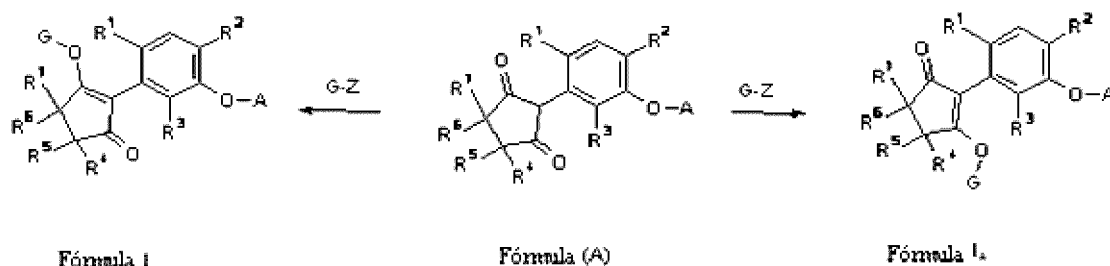
Os compostos da fórmula particularmente preferidos (I) são os em que R^1 é etila ou ciclopropila, R^2 e R^3 são hidrogênio, R^4 , R^7 , R^5 e R^6 são hidrogênio, ou R^4 e R^7 são hidrogênio e R^5 e R^6 , com os átomos aos quais eles são ligados, formam uma carbociclila saturada de seis membros que é ligada

em ponte por C₁-C₂ alquildiila ou por oxigênio, A é fenila substituída por fluoro, cloro, bromo, metila, trifluorometila, metóxi, trifluorometóxi, ciano ou nitro, ou A é piridila, pirimidinila, pirazinila, benzotiazolila, quinolinila ou quinoxalinila em cada caso substituída por fluoro, cloro, bromo, trifluorometila, metóxi, ou nitro, e G é hidrogênio.

Um composto de fórmula I em que G é C₁-C₈alquila, C₂-C₈haloalquila, fenilC₁-C₈alquila (em que a fenila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsufinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), heteroarilC₁-C₈alquila (em que a heteroarila pode opcionalmente ser substituída por C₁-C₃alquila, C₁-C₃haloalquila, C₁-C₃alcóxi, C₁-C₃haloalcóxi, C₁-C₃alquiltio, C₁-C₃alquilsufinila, C₁-C₃alquilsulfonila, halogênio, ciano ou por nitro), C₃-C₈alquenila, C₃-C₈haloalquenila, C₃-C₈alquinila, C(X^a)-R^a, C(X^b)-X^c-R^b, C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g ou CH₂-X^f-R^h onde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e, X^f, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g e R^h são como definidos acima pode ser preparado por tratamento de um composto de fórmula (A), que é um composto de fórmula (I) em que G é H, com um reagente G-Z, em que G-Z é um agente alquilante como um halogeneto de alquila (a definição de halogenetos de alquila inclui halogenetos de C₁-C₈ alquila simples como iodeto de metila e iodeto de etila, halogenetos de alquila substituída como éteres de clorometila alquila, Cl—CH₂-X^f-R^h, em que X^f é oxigênio, e sulfetos de clorometila alquila Cl—CH₂-X^f-R^h, em que X^f é enxofre), um sulfonato de C₁-C₈alquila, ou um sulfato de di(C₁-C₈alquil), ou com um halogeneto de C₃-C₈alquenila, ou com um halogeneto de C₃-C₈alquinila, ou com um agente acilante como um ácido carboxílico, HO-C(X^a)R^a, em que X^a é oxigênio, um cloreto de ácido, Cl-C(X^a)R^a, em que X^a é oxigênio, ou anidrido de ácido, [R^aC(X^a)]₂O, em que X^a é oxigênio, ou um isocianato, R^cN=C=O, ou um cloreto de carbamoila, Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d (em que X^d é oxigênio e com a condição que nem R^c nem R^d é hidrogênio), ou um

cloreto de tiocarbamoíla $\text{Cl}-(\text{X}^{\text{d}})-\text{N}(\text{R}^{\text{c}})-\text{R}^{\text{d}}$ (em que X^{d} é enxofre e com a condição que nem R^{c} ou R^{d} é hidrogênio) ou um cloroformiato, $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^{\text{b}})-\text{X}^{\text{c}}-\text{R}^{\text{b}}$, (em que X^{b} e X^{c} são oxigênio), ou um clorotioformiato $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^{\text{b}})-\text{X}^{\text{c}}-\text{R}^{\text{b}}$ (em que X^{b} é oxigênio e X^{c} é enxofre), ou um cloroditioformiato $\text{Cl}-\text{C}(\text{X}^{\text{b}})-\text{X}^{\text{c}}-\text{R}^{\text{b}}$, (em que X^{b} e X^{c} são enxofre), ou um isotiocianato, $\text{R}^{\text{c}}\text{N}=\text{C}=\text{S}$, ou por tratamento sequencial com dissulfeto de carbono e um agente alquilante, ou com um agente fosforilante como um cloreto de fosforila, $\text{Cl}-\text{P}(\text{X}^{\text{c}})(\text{R}^{\text{f}})-\text{R}^{\text{g}}$ ou com um agente sulfonilante como um cloreto de sulfonila $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{R}^{\text{c}}$, preferivelmente na presença de pelo menos um equivalente de base.

Onde substituintes R^4 e R^5 não são iguais aos substituintes R^6 e R^7 , estas reações podem produzir, além de um composto de fórmula (I), um segundo composto de fórmula (I_A).



Esta invenção cobre tanto um composto de fórmula (I) como um composto de fórmula (I_A), juntos com misturas destes compostos em qualquer relação.

A O-alkilação de 1,3-dionas cíclicas é conhecida; métodos apropriados são descritos, por exemplo, por T. Wheeler, US4436666. Procedimentos alternativos foram relatados por M. Pizzorno e S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425-426; H. Born *et al.*, J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; M. G. Constantino *et al.*, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian *et al.*, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy *et al.*, Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha *et al.*, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

A O-acilação de 1,3-dionas cíclicas pode ser efetuada por

procedimentos similares aos descritos, por exemplo, por R. Haines, US4175135, e por T. Wheeler, US4422870, US4659372 e US4436666. Tipicamente dionas de fórmula (A) podem ser tratadas com o agente acilante preferivelmente na presença de pelo menos um equivalente de base

5 apropriada, opcionalmente na presença de um solvente apropriado. A base pode ser inorgânica, como um carbonato de metal alcalino ou hidróxido, ou um hidreto de metal, ou uma base orgânica como uma amina terciária ou alcóxido de metal. Exemplos de bases inorgânicas apropriadas incluem carbonato de sódio, hidróxido de sódio ou potássio, hidreto de sódio, e bases

10 orgânicas apropriadas incluem trialkilaminas, como trimetilamina e trietilamina, piridinas ou outras bases de amina como 1,4-diazobiciclo [2,2,2] octano e 1,8-diazabiciclo [5,4,0] undec-7-eno. As bases preferidas incluem trietilamina e piridina. Os solventes apropriados para esta reação são selecionados para serem compatíveis com os reagentes e incluem éteres como

15 tetraidrofurano e 1,2-dimetoxietano e os solventes halogenados como diclorometano e clorofórmio. Certas bases, como piridina e trietilamina, podem ser empregadas com sucesso tanto como base como solvente. Para os casos em que o agente acilante é um ácido carboxílico, a acilação é preferivelmente efetuada na presença de um agente de copulação como iodeto

20 de 2-cloro-1-metilpiridínio, *N,N'*-díciclohexicarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida e *N,N'*-carbodiimidazol, e opcionalmente na presença de uma base como trietilamina ou piridina em um solvente apropriado como tetraidrofurano, diclorometano ou acetonitrila. Procedimentos apropriados são descritos, por exemplo, por W. Zhang e G.

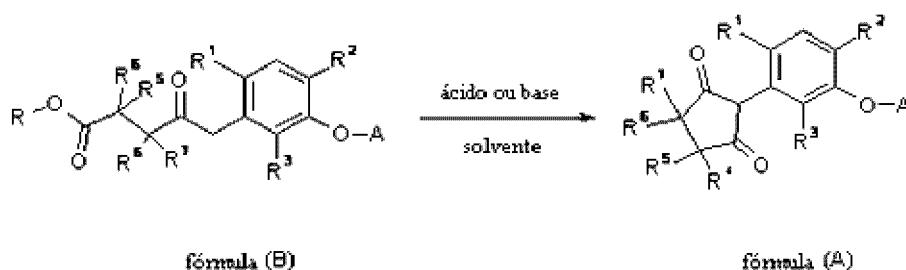
25 Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe e T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984-6988 e K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(24), 8872-8888.

A fosforilação de 1,3-dionas cíclicas pode ser efetuada usando

um halogeneto de fosforila ou halogeneto de tiofosforila e a base por procedimentos análogos para os descritos por L. Hodakowski, US4409153.

A sulfonilação dos compostos de fórmula (A) pode ser obtida usando uma alquila ou halogeneto de aril sulfonila, preferivelmente na presença de pelo menos um equivalente de base, por exemplo, pelo procedimento de C. Kowalski e K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201.

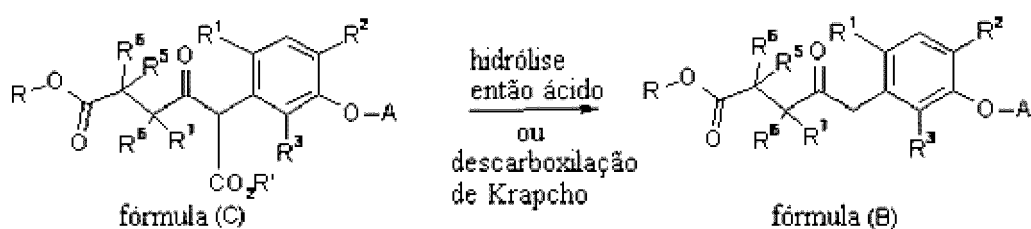
Um composto de fórmula (A) pode ser preparado via a ciclização de um composto de fórmula (B), preferivelmente na presença de um ácido ou uma base, e opcionalmente na presença de um solvente apropriado, por métodos análogos aos descritos por T. Wheeler, US4283348. Os compostos da fórmula (B) foram particularmente designados como intermediários na síntese dos compostos da fórmula I. Compostos de fórmula (B) em que R é hidrogênio ou C₁-C₄alquila, (especialmente metila, etila e *tert*-butila) podem ser ciclizados sob condições ácidas, preferivelmente na presença de um ácido forte como ácido sulfúrico, ácido polifosfórico, ou um reagente de Eaton, opcionalmente na presença de um solvente apropriado como ácido acético, tolueno ou diclorometano.



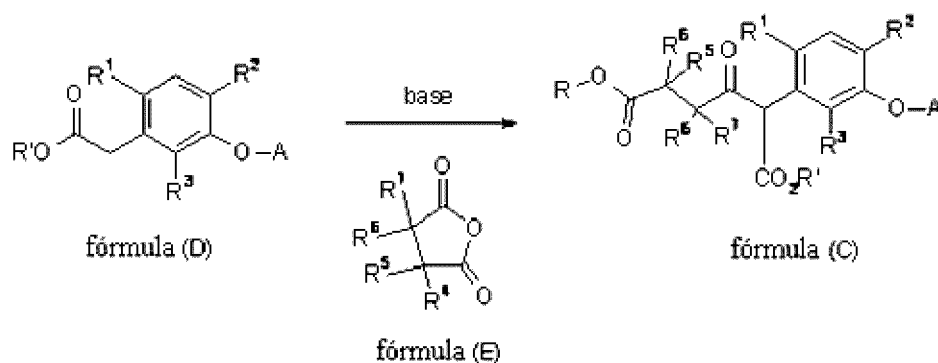
Um composto de fórmula (B) em que R é alquila (preferivelmente metila ou etila) pode ser ciclizado sob condições ácidas ou básicas, preferivelmente sob condições básicas na presença de pelo menos um equivalente de uma base forte, como *tert*-butóxido de potássio, diisopropilamida de lítio, bis(trimetilsilil)amida de sódio ou hidreto de sódio e em um solvente como tetrahidrofurano, tolueno, dimetilsulfóxido ou *N,N*-dimetilformamida.

Um composto de fórmula (B), em que R é H pode ser esterificado em um composto de fórmula (B), em que R é alquila, sob condições conhecidas (por exemplo, por tratamento com um álcool, R-OH, na presença de um catalisador de ácido).

- 5 Um composto de fórmula (B), em que R é H pode ser preparado por hidrólise de um composto de fórmula (C) em que R é H ou alquila e R' é alquila (preferivelmente metila ou etila) seguido por acidificação de uma mistura de reação para efetuar a descarboxilação. Alternativamente, um composto de fórmula (B), em que R é alquila pode ser
- 10 preparado a partir de um composto de fórmula (C), em que R é alquila e R' é metila ou etila (preferivelmente metila) através de um procedimento de descarboxilação Krapcho sob condições conhecidas usando reagentes conhecidos (ver, por exemplo, G. Qualich, P. Morrissey, Synthesis, (1993), (1), 51-53).

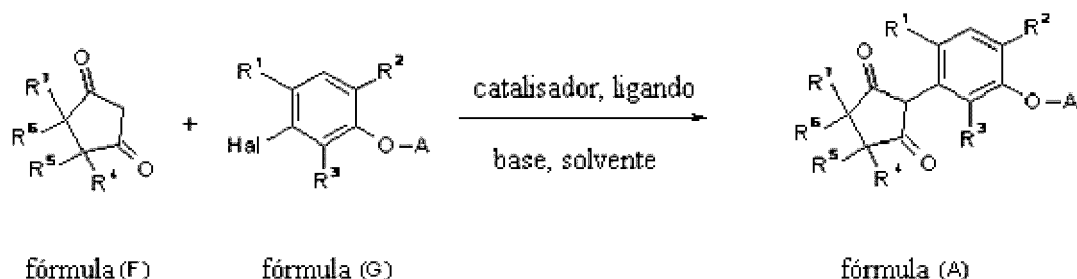


- 15 Um composto de fórmula (C), em que R é H, pode ser preparado por tratamento de um composto de fórmula (D) com uma base apropriada (como *tert*-butóxido de potássio, bis(trimetilsilil)amida de sódio e diisopropilamida de lítio) em um solvente apropriado (como tetrahidrofurano ou tolueno) a uma temperatura apropriada (entre -80 °C e 30 °C) e reagindo o
- 20 ânion resultante com um anidrido apropriado de fórmula (E):



Compostos de fórmula (D) são conhecidos, ou podem ser feitos por métodos conhecidos a partir de materiais de partida comercialmente disponíveis (ver, por exemplo, H. Ishibashi *et al.*, Chem. Pharm. Bull., (1991), 39 (11), 2878-2882; R. Kirsten *et al.*, EP338306 A2; W. Marshall, US3649679) ou podem ser feitos por métodos similares a partir de compostos conhecidos. Compostos de fórmula (E) são conhecidos, ou podem ser feitos por métodos conhecidos a partir de materiais de partida comercialmente disponíveis (ver, por exemplo, J. Rowley *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2007), 129 (16), 4948-4960; J. Pohlmann *et al.*, Bioorg. Med. Chem. Lett., (2005), 15(4), 1189-1192; L. Fieser e E. Martin., Org. Synth. Coll. Vol. II, (1943), 560-561).

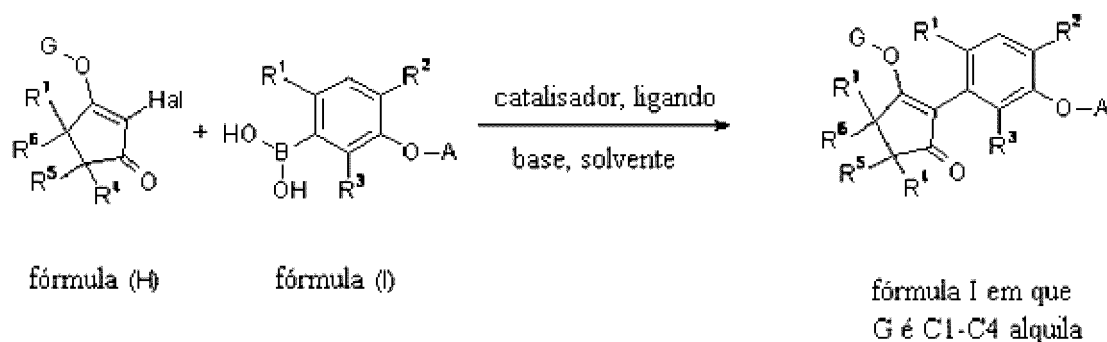
Em uma abordagem alternativa, um composto de fórmula (A) pode ser preparado por copulação cruzada de uma diona de fórmula (F) com um halogeneto de arila de fórmula (G). Copulações similares são conhecidos na literatura (ver, por exemplo, S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong *et al.* WO 2005/000233).



Compostos de fórmula (F) são conhecidos, ou podem ser feitos por métodos conhecidos a partir de compostos conhecidos (ver, por exemplo,

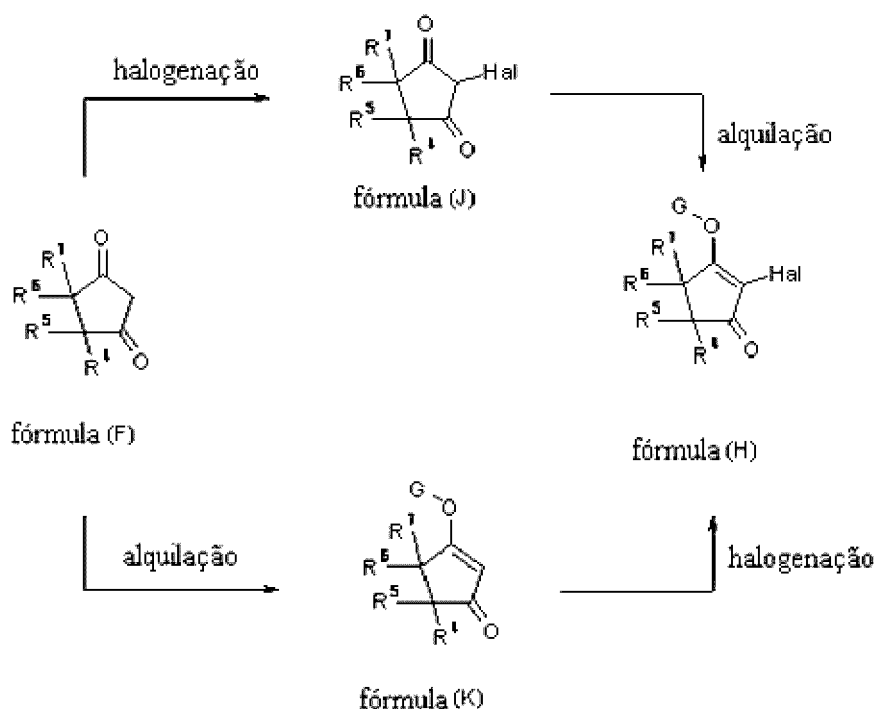
M. Nishizawa *et al.*, *Synlett.*, (2006), 4, 642-644; J. Mascarenas *et al.*, *Org. Lett.*, (2003), 5 (11), 1975-1977; A. Demir e D. Enders, *Journal fuer Praktische Chemie*, (1997), 339 (6), 553-563; ; B. Zwanenburg *et al.*, *Tetrahedron* (1989), 45 (22), 7109-7133; A. Demir e D. Enders, *Tetrahedron Lett.*, (1989), 30 (13), 1705-1708; E. Guntrum *et al.*, *Synthesis*, (1986), (11), 921-925, e por M. Oda *et al.*, *Chem. Lett.*, (1977), 6 (3), 307-310).

Em uma abordagem alternativa, um composto de fórmula I, em que G é C₁-C₄alquila pode ser preparado por reação de um composto de fórmula (H) (em que G é C₁₋₄ alquila, e Hal é um halogênio, preferivelmente bromo ou iodo), com um ácido arilborônico de fórmula (I) na presença de um catalisador de paládio apropriado (por exemplo, 0,001-50% acetato de paládio(II) com relação ao composto (H)) e uma base (por exemplo, 1 a 10 equivalentes de fosfato de potássio com relação ao composto (H)) e preferivelmente na presença de um ligante apropriado (por exemplo, 0,001-50% (2-diciclohexila-fosfino)-2',6'-dimetoxibifenila com relação ao composto (U)), e em um solvente apropriado (por exemplo, tolueno), preferivelmente entre 25°C e 200°C. Copulações similares são conhecidas na literatura (ver, por exemplo, Y. Song, B. Kim e J.-N. Heo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46 (36), 5987-5990).



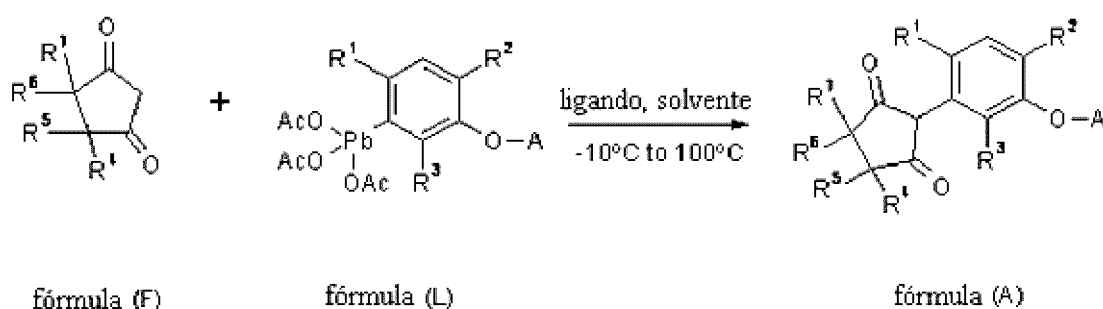
Um composto de fórmula (H) pode ser preparado por halogenação de um composto de fórmula (F), seguido por reação do halogeneto resultante de fórmula (J) com um halogeneto de C₁.C₄ alquila ou tri-C₁.C₄-alquilortoformiato sob condições conhecidas, por exemplo pelo

procedimentos de R. Shepherd e A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153-2155) e Y.-L. Lin *et al.* (Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690). Alternativamente, um composto de fórmula (H) pode ser preparado por reação de um composto de fórmula (F), com um halogeneto de C₁-C₄ alquila ou um tri-C₁-C₄-alquilortoformiato, e halogenando a resultante enona de fórmula (K) sob condições conhecidas (ver, por exemplo, Y. Song, B. Kim e J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).



Em outra abordagem, um composto de fórmula (A) pode ser preparado por reação de um composto de fórmula (F) com um tricarboxilato de aril chumbo, na presença de um ligante apropriado e em um solvente apropriado. As reações similares são descritas na literatura (por exemplo, ver, M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405; J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1990), 3, 715-20). Preferivelmente o tricarboxilato de aril chumbo é um triacetato de aril chumbo de fórmula (L). Preferivelmente o ligante é um nitrogênio contendo heterociclo como *N,N*-dimetilamino-piridina, 1,10-fenantrolina piridina, bipyridina, ou imidazol, e um a dez equivalentes de ligante com relação ao composto de fórmula (F) é preferivelmente usado.

Mais preferivelmente o ligante é *N,N*-dimetilaminopiridina. O solvente é preferivelmente clorofórmio, diclorometano ou tolueno, o mais preferivelmente clorofórmio, ou uma mistura de clorofórmio e tolueno. Preferivelmente a reação é conduzida a uma temperatura de -10°C a 100°C, o
5 mais preferivelmente a 40-90°C).

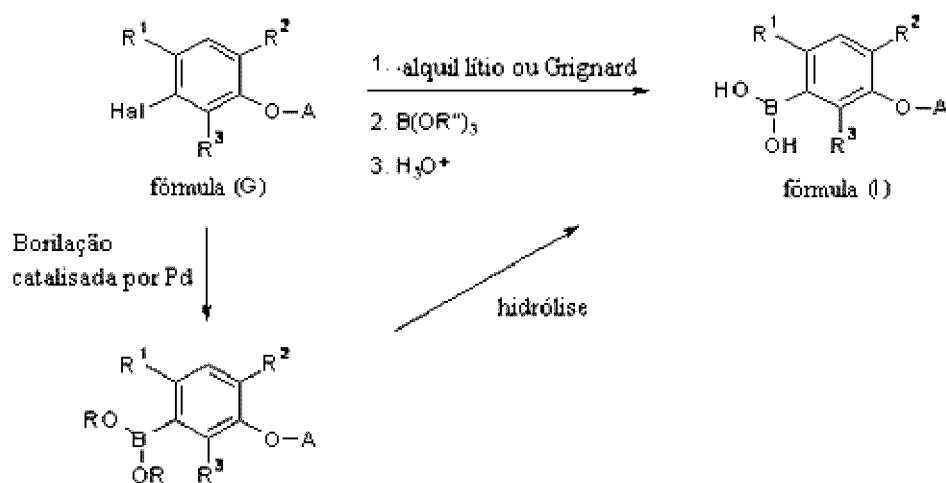


Um composto de fórmula (L) pode ser preparado a partir de um composto de fórmula (I) por tratamento com tetraacetato de chumbo em um solvente apropriado (por exemplo, clorofórmio) a 25°C a 100°C (preferivelmente 25-50°C), e opcionalmente na presença de um catalisador
10 como diacetato de mercúrio, de acordo com procedimentos descritos na literatura (por exemplo, ver, M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405; K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet e J-P. Galy, Letters in Organic Chemistry, (2005), 2, 407-409; J. Morgan e J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; (1990), 3, 715-720).



Um ácido aril borônico de fórmula (I) pode ser preparado a partir de um halogeneto de arila de fórmula (G), em que Hal é bromo ou iodo por métodos conhecidos (ver, por exemplo, W. Thompson e J. Gaudino, J. Org. Chem, (1984), 49, 5237-5243 e R. Hawkins *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053-3059). Assim, um halogeneto de arila de fórmula (G) pode
15

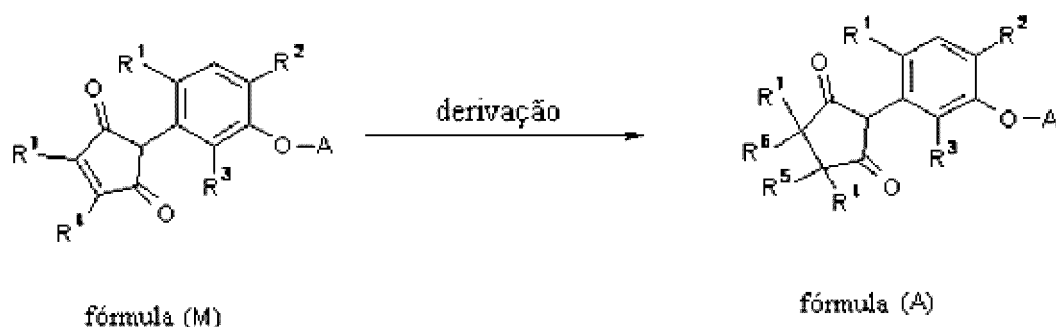
ser tratado com um halogeneto de alquil lítio ou alquil magnésio em baixa temperatura, e o reagente de arila magnésio ou arila lítio obtido é deixado reagir com um borato de trialquila, $B(OR'')_3$, preferivelmente trimetilborato (R'' é metila), para dar um dialquilboronato de arila que pode ser hidrolisado no ácido borônico desejado de fórmula (I) sob condições ácidas. Alternativamente, a mesma transformação global de composto (G) em composto (I) pode ser obtida através de uma reação de borilação catalisada por paládio sob condições conhecidas usando reagentes conhecidos (ver, por exemplo, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* (1995), 60, 7508-7501; e K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 5359-5363), seguido por hidrólise do éster de boronato intermediário.



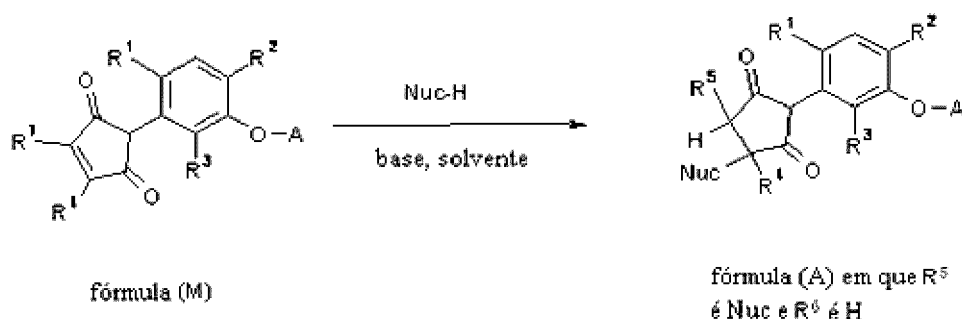
Os halogenetos de arila de fórmula (G) são compostos conhecidos ou podem ser feitos por métodos conhecidos a partir de compostos conhecidos (ver, por exemplo, R. Clark, *J. Agric. Food Chem.*, (1996), 44 (11), 3643-3652; T. Okamoto e J. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.*, (1956), 78, 5357-5362; H. Scarborough e J. Sweeten, *J. Chem. Soc.*, (1934), 52-56).

Em outra abordagem, um composto de fórmula (A) pode ser preparado por derivação de um composto de fórmula (M), que é um composto

de fórmula I em que G é hidrogênio e R⁵ e R⁶ juntos formam uma ligação. Compostos de fórmula (M) são α,β - dionas cíclicas insaturadas e sofrem reações na presença de reagentes conhecidos para efetuar transformações de cetonas α,β - insaturadas para dar compostos de fórmula adicionais (A).



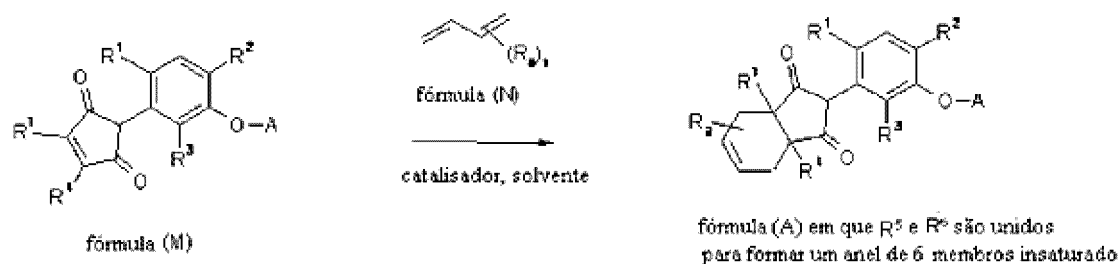
- 5 Por exemplo, um composto de fórmula (M) pode ser reagido com um nucleófilo apropriado, Nuc-H, opcionalmente na presença de uma base apropriada e um solvente apropriado para dar compostos de fórmula (A) em que R⁵ é o grupo Nuc resultante de um ataque nucleofílico e R⁶ é hidrogênio.



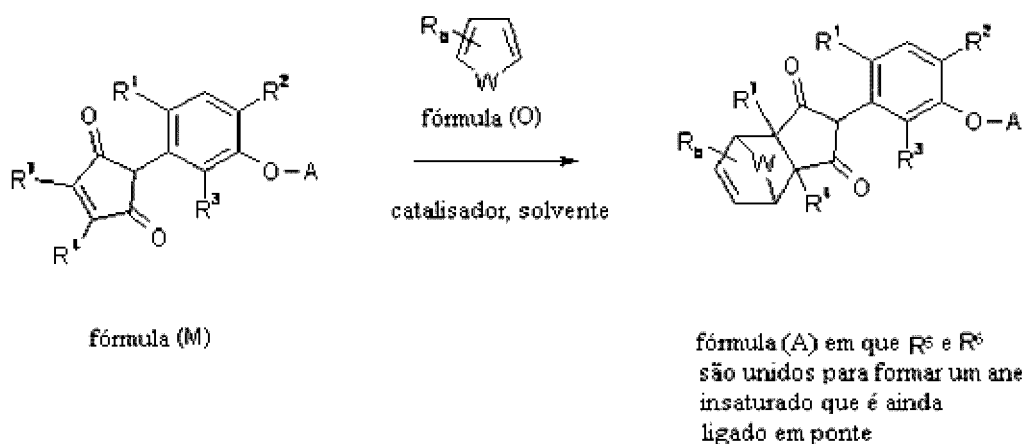
- 10 Os nucleófilos apropriados, Nuc-H, incluem, mas não são limitados a, C₁-C₆alquiltióis opcionalmente substituídos, ariltióis opcionalmente substituídos, heteroariltióis opcionalmente substituídos, álcoois de C₁-C₆alquila opcionalmente substituídos e álcoois C₃-C₇cíclicos opcionalmente substituídos (incluindo C₃-C₆ alicíclico, álcoois heterocíclicos
- 15 de 4-6 membros, fenóis e álcoois heteroaromáticos).

Um composto de fórmula (M) também participará nas reações de cicloadição sob condições apropriadas para dar compostos de fórmula (A) adicionais.

Por exemplo, um composto de fórmula (M) pode ser reagido com um 1,3-dieno apropriado de fórmula (N), em que R_a representa um substituinte apropriado (como C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi ou tri- C_1 - C_4 alquilsililoxi), e n é 0,1 ou 2, sob condições apropriadas para dar um composto de fórmula (A) em que R^5 e R^6 juntos com os átomos aos quais eles são unidos formam um anel de seis membros insaturado.



1,3-dienos apropriados incluem 1,3-butadieno (ou um equivalente, por exemplo, 2,5-dihidrotiofeno-1,1-dióxido), e 1,3-butadienos substituídos. Similarmente, um composto de fórmula (M) também pode ser reagido com dienos cíclicos de fórmula (O) como ciclopentadieno (W é $-CH_2-$ e R_b é hidrogênio), ciclopentadienos substituídos, ciclohexa-1,3-dieno (W é $-CH_2-CH_2-$ e R_b é hidrogênio), ciclopentadienos substituídos, furano (W é oxigênio e R_b é hidrogênio) e furanos substituídos.



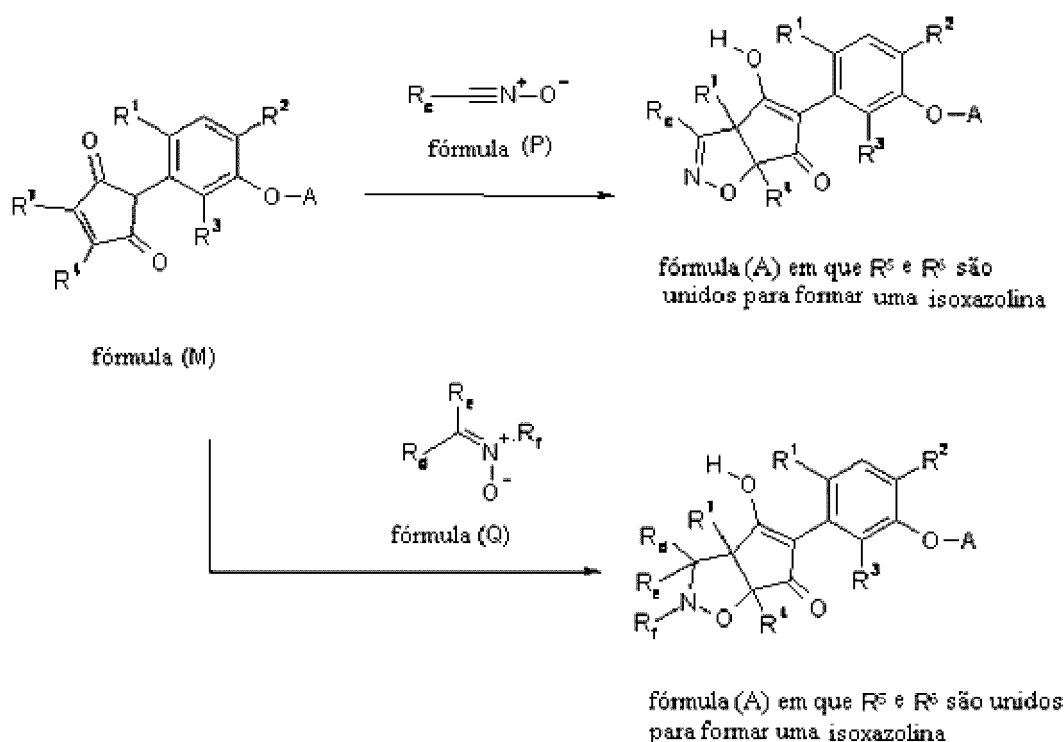
Os versados na técnica irão apreciar que dienos cíclicos de fórmula (O) contendo uma ampla variedade de substituintes R_b irão sofrer reações de cicloadição com um composto de fórmula (M) para dar novos compostos de fórmula (A), sob condições apropriadas (por exemplo, na

presença ou ausência de catalisadores de ácido de Lewis, como cloreto de alumínio, cloreto de bismuto(III), trifluorometanossulfonato de bismuto(III), trifluoreto de boro, cloreto de cério (III), trifluorometanossulfonato de cobre(I), cloreto de dietilalumínio, cloreto de háfnio(IV), cloreto de ferro (III),
 5 perclorato de lítio, trifluorometanossulfonato de lítio, brometo de magnésio, iodeto de magnésio, (III) trifluorometanossulfonato de escândio, cloreto de estanho (IV), cloreto de titânio(IV), isopropóxido de titânio(IV), trimetil alumínio, *N*-trimetilsilil-bis(trifluorometanossulfonyl)imida, trimetilsilil trifluorometano-sulfonato, trifluorometanossulfonato de itérbio(III), iodeto de
 10 zinco e cloreto de zircônio(IV), e na presença ou ausência de solventes como clorofórmio, diclorometano, éter dietílico, etanol, metanol, alcanos perfluorados como perfluorohexano, tolueno, água e líquidos iônicos, como tetrafluoroborato de 1-butil- 3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-butil- 3-metilimidazólio, e em pressão atmosférica normal ou sob condições de
 15 pressão elevada), como descrito, por exemplo, por G. Silvero *et al.*, Tetrahedron (2005), 61, 7105-7111; I. Hemeon *et al.*, Synlett, (2002), 11, 1815-1818; S. Otto e J. Engberts, Pure Appl. Chem. (2000), 72 (7), 1365-1372; R. Breslow, Acc. Chem. Res., (1991), 24 (6), 159-164; K. Hara *et al.*, Org. Lett., (2005), 7 (25), 5621-5623; J. Augé *et al.*, Synlett, (2000), 6, 877-
 20 879, B. Garrigues e A. Oussaid, J. Organometallic Chem., (1989), 585, 253-255; B. Matieu e L. Ghosez, Tetrahedron Lett., (1997), 38 (31), 5497-5500; M. Ordoñez *et al.*, Tetrahedron Asymmetry, (1996), 7 (9), 2675-2686; S. Kobayashi *et al.*, Tetrahedron Lett., (1993), 34 (23), 3755-3758; C. Cativiela *et al.*, U. Pindur *et al.*, Chem. Rev., (1993), 93, 741-761; Tetrahedron, (1992),
 25 48 (31), 6467-6476; J. Aubé *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (1992), 114, 5466-5467; S. Danishefsky e M. Bednarski, Tetrahedron Lett., (1985), 26 (21), 2507-2508 e referências nos mesmos); Q. Chu, W. Zhang e D. Curran, Tetrahedron Lett., (2006), 47, 9287-9290; K. Ishihara e K. Nakano, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127 (30), 10504-10505; e A. Northrup e D. MacMillan,

(2002), J. Am. Chem. Soc., 124 (11), 2458-2460).

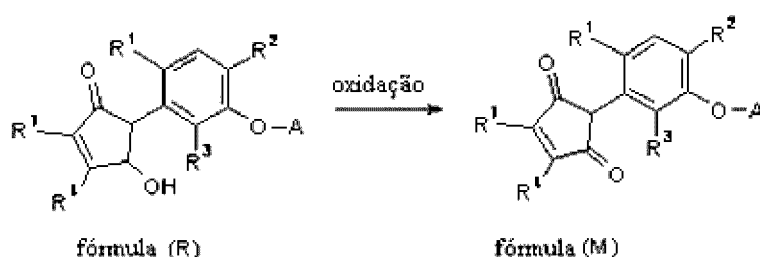
A reação de compostos de fórmula (M) com compostos de fórmula (N) ou com compostos de fórmula (O) provê compostos de fórmula (A) em que R^5 e R^6 são unidos para formar um anel insaturado. Estes compostos são alquenos, que podem sofrer reações típicas de alquenos (por exemplo, redução, halogenação ou copulação cruzada) para produzir outros compostos de fórmula (A).

Um composto de fórmula (M) também pode atuar como dipolarófilo e irá assim sofrer uma faixa de 3+2 reações e cicloadição com reagentes dipolares apropriados sob condições apropriadas. Por exemplo, um composto de fórmula (M) pode reagir com um óxido de nitrila fórmula (P), em que R_c é um substituinte apropriado (por exemplo, C_1 - C_4 alquila ou arila), ou com uma nitrona de fórmula (Q), em que R_c , R_r e R_g são substituintes apropriados (por exemplo, hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila), sob condições apropriadas para dar outros compostos de fórmula (A), em que R^4 e R^7 juntos com os átomos aos quais eles são fixados formam um anel isoxazolina ou isoxazolidina respectivamente.

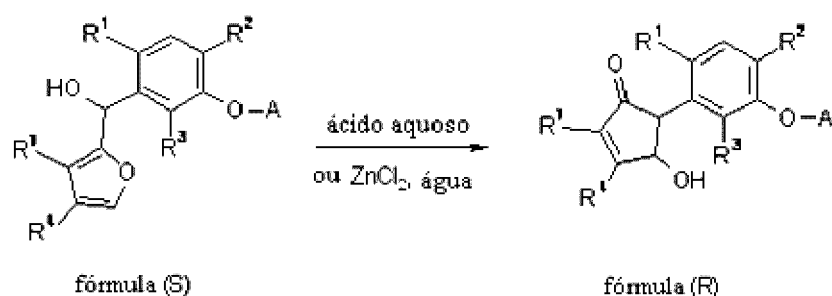


As condições apropriadas para efetuar 3+2 cicloadições são descritas, por exemplo, por L. Deng e Y. Hu, *Synth. Commun.* (2007), 37, 157-163; E. Kantorowski *et al.*, *J. Org. Chem.*, (1998), 63, 5272-5274; e por V. Jäger e I. Müller, *Tetrahedron* (1985), 41 (17), 3519-3528.

- 5 Um composto de fórmula (M) pode ser preparado por oxidação de um composto de fórmula (R) em um solvente apropriado como tolueno, acetona, clorofórmio, diclorometano ou 1,4-dioxano. Uma ampla faixa de oxidantes é apropriada para efetuar esta transformação, incluindo oxidantes inorgânicos como trióxido de cromo, dicromato de piridínio, dióxido de manganês e alcóxidos de alumínio como isopropóxido de alumínio, assim como oxidantes orgânicos como oxidantes de 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona e iodo hipervalente como 1,1,1-tris(acetiloxi)-1,1-dihidro-1,2-benziodoxol-3-(1H)-ona (periodinano de Dess-Martin), procedimentos apropriados são descritos, por exemplo, por K. Saito e H. Yamachika, US4371711. e por G. Piancatelli *et al.*, *Tetrahedron* (1978), 34, 2775. O uso de trióxido de cromo em uma mistura de ácido sulfúrico e acetona (reagente de Jones) é preferido.

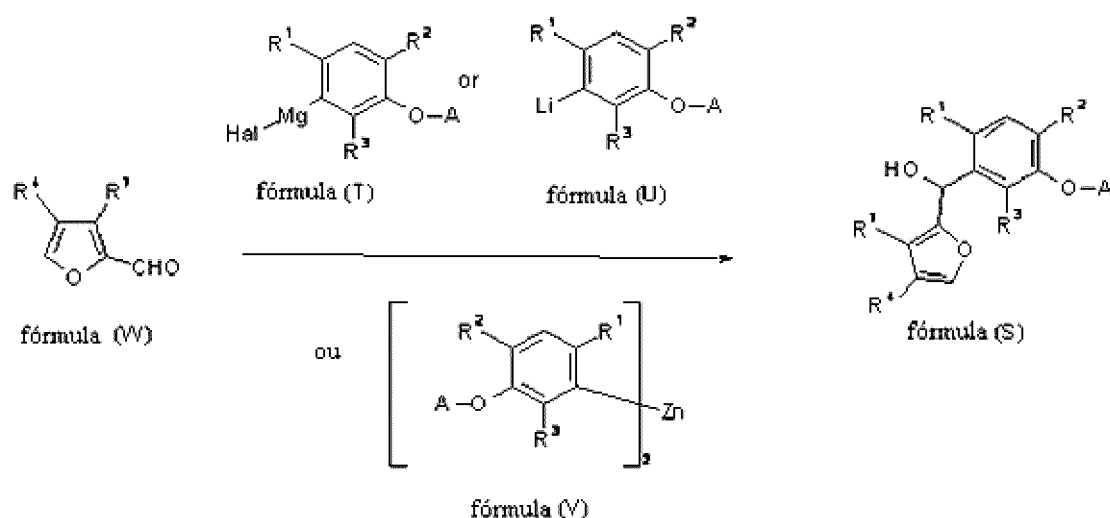


- 20 Um composto de fórmula (R) pode ser preparado a partir de um composto de fórmula (S) por tratamento com um catalisador de ácido apropriado na presença de água e opcionalmente na presença de um solvente apropriado.



Por exemplo, um composto de fórmula (S) pode ser convertido em um composto de fórmula (R) na presença de uma solução aquosa de um ácido como ácido fosfórico ou ácido polifosfórico sob condições descritas, por exemplo, por K. Saito e H. Yamachika, US4371711. Alternativamente um composto de fórmula (R) pode ser preparado a partir de um composto de fórmula (S) por rearranjo na presença de um catalisador de ácido de Lewis como cloreto de zinco de acordo com o procedimento de G. Piancatelli *et al.*, Tetrahedron, (1978), 34, 2775.

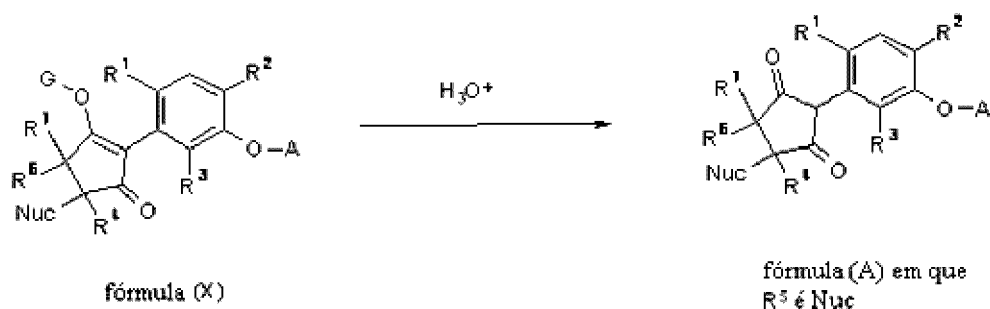
Um composto de fórmula (S) pode ser preparado pela adição de um reagente organometálico apropriado como um halogeneto de arilmagnésio de fórmula (T) em que Hal é um halogeneto como cloreto, brometo ou iodeto, ou um reagente de aril lítio de fórmula (U) ou um reagente de diarilzinco de fórmula (V) para um furan-2-carboxaldeído de fórmula (W) de acordo com procedimentos conhecidos (ver, por exemplo, G. Panda *et al.*, Tetrahedron Lett., (2005), 46, 3097).



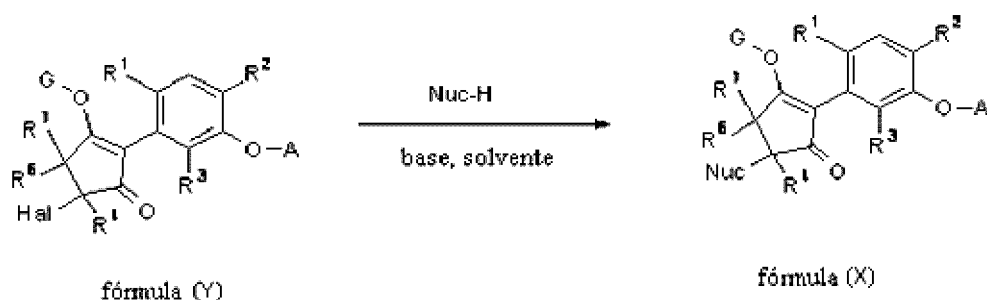
Os reagentes organometálicos de fórmula (T), fórmula (U) e

fórmula (V) podem ser feitos por métodos conhecidos a partir de um composto de fórmula (G).

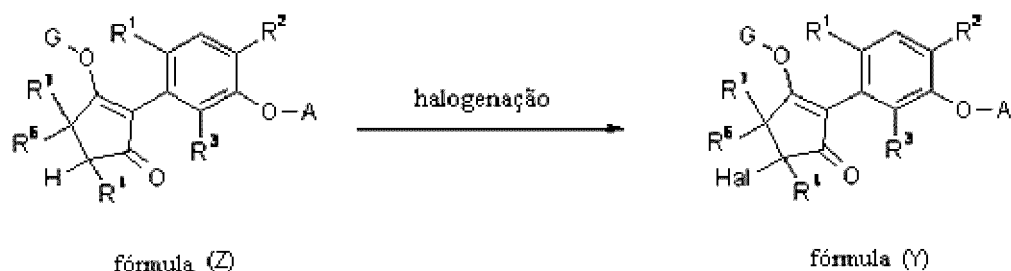
Em outra abordagem, um composto de fórmula (A), em que R^5 é Nuc (e Nuc é como previamente definido) pode ser preparado pela hidrólise de um composto de fórmula (X), que é um composto de fórmula I em que G é C_1 - C_4 alquila, sob condições ácidas.



Um composto de fórmula (X) pode ser preparado a partir de um composto de fórmula (Y), que é um composto de fórmula I em que R^5 é Hal e Hal é cloro, bromo ou iodo, por tratamento com um nucleófilo, Nuc-H, opcionalmente na presença de uma base apropriada e em um solvente apropriado. As condições apropriadas para efetuar as reações de substituição nucleofílica são descritas, por exemplo, por J. March, Advanced Organic Chemistry 3a. ed., ed J. Wiley and Sons, 1985.

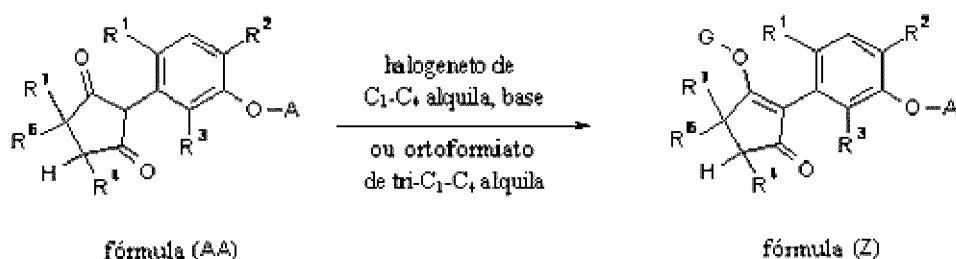


Um composto de fórmula (Y) pode ser preparado a partir de um composto de fórmula (Z), que é um composto de fórmula I em que R^5 é H e G é C_1 - C_4 alquila, por halogenação.



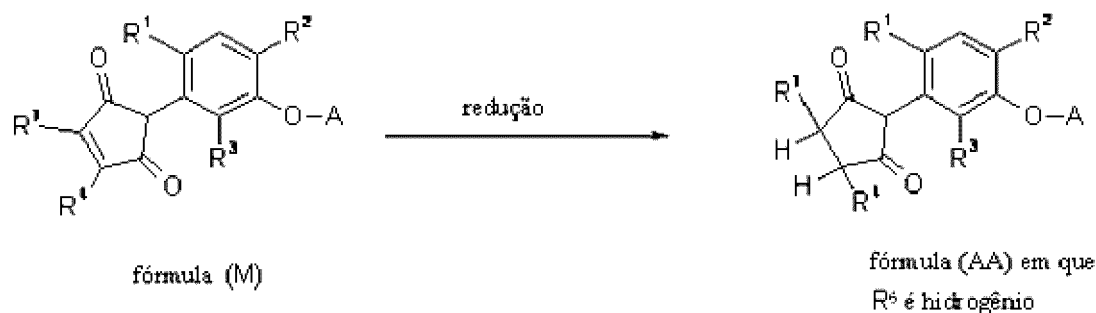
Por exemplo, um composto de fórmula (Y) em que Hal é cloro pode ser preparado por reação de um composto de fórmula (Z) com cloreto de cobre(II) e cloreto de lítio de acordo com o procedimento de E. Kosower *et al.*, J. Org. Chem., (1963), 28, 630. Alternativamente um composto de fórmula (Y) em que Hal é bromo pode ser preparado por tratamento de um composto de fórmula (Z) com trifluorometanossulfonato de dibutilborila e *N*-bromossuccinimida, por métodos similares aos descritos por P. Page *et al.*, Tetrahedron (1995), 51 (4), 1285-1294).

Um composto de fórmula (Z) pode ser preparado por reação de um composto de fórmula (AA) com um halogeneto de C₁-C₄alquila na presença de uma base e um solvente, ou por reação com um tri-C₁-C₄-alquilortoformiato sob condições similares às descritas para a preparação de um composto de fórmula (K).

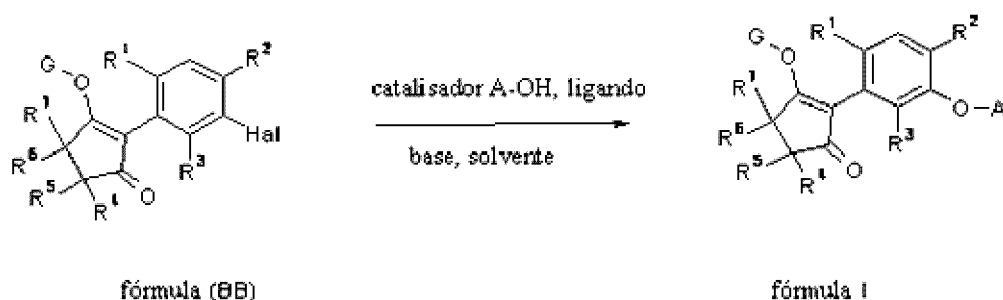


Um composto de fórmula (AA) é um composto de fórmula I, em que R⁵ é hidrogênio, e podem ser feitos métodos descritos previamente para a preparação de um composto de fórmula (A).

Alternativamente, um composto de fórmula (AA) em que R⁶ é hidrogênio pode ser preparado por redução de um composto de fórmula (M), por exemplo, por hidrogenação catalítica, ou pelo uso de um metal apropriado (como zinco) em um solvente apropriado (como ácido acético).



Em outra abordagem, um composto de fórmula 1 pode ser preparado por copulação cruzada de um halogeneto de arila de fórmula (BB), em que Hal representa bromo ou iodo, com um fenol, A-OH, na presença de um catalisador apropriado, opcionalmente um ligante apropriado ou aditivo, uma base apropriada e um solvente apropriado.

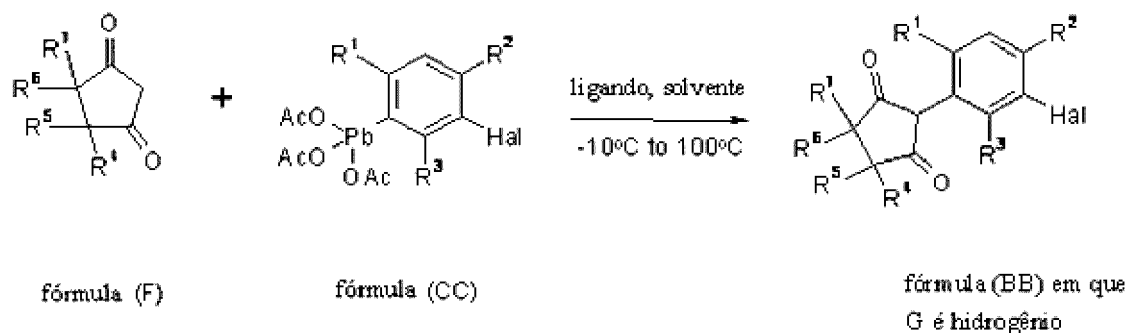


As condições apropriadas para efetuar esta copulação cruzada são descritas, por exemplo, por S. Hu *et al.*, J. Org. Chem., (2008), 73, 7814-7817; P. Chan *et al.*, Tetrahedron Lett., (2008), 49, 2018-2022; R. Hosseinzadeh *et al.*, Synthetic Commun., (2008) 38, 3023-3031; S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2006), 128, 10694-10695 ; H. Rao *et al.*, Chem. Eur. J., (2006), 12, 3636-3646; M. Taillefer *et al.*, Adv. Synth. Catal. (2006), 348, 499-505; M. Beller *et al.*, Tetrahedron Lett., (2005), 46 (18), 3237-3240; M. Taillefer *et al.*, Org. Lett. (2004), 6 (6), 913; D. Ma e Q. Cai, Org. Lett. (2003), 5 (21), 3799-3802; J. Song *et al.*, Org. Lett. (2002), 4 (9), 1623-1626; R. Venkataraman *et al.*, Org. Lett. (2001), 3 (26), 4315-4317; S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (1999), 121, 4369-4378; S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (1997), 119, 10539-10540; G. Mann e J. Hartwig, Tetrahedron Lett., (1997), 38 (46), 8005-8008.

Os catalisadores apropriados incluem catalisadores de paládio e cobre como acetato de paládio(II), bis(dibenzilidenoacetone)paládio(II), pó de cobre, acetato de cobre(II), cloreto de cobre(I), brometo de cobre(I), brometo de cobre(II), iodeto de cobre(I), óxido de cobre(I), sulfato de cobre(II), trifluorometanossulfonato de cobre(I) e trifluorometanossulfonato de cobre(II). Opcionalmente os catalisadores são usados em conjunto com ligantes ou aditivos apropriados como *N*-metilglicina, *N,N*-dimetilglicina, 1-butilimidazol, acetato de etila, diacetato de etileno glicol, 8-hidroxiquinolina, L-prolina, ácido 1-naftóico, trifenilfosfina, 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno, salicilaldoxima, 2-(*N,N*-dimetilamino)-2'-di-*terc*-butilfosfinobifenila, neocuproina, fenil monoéster de ácido pirrolidina-2-fosfônico, 2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona, brometo de tetrabutilamônio, 2,2-bipiridina ou 1,10-fenantrolinea. As bases apropriadas são carbonato de cézio, fluoreto de cézio, fluoreto de potássio, fosfato de potássio e hidróxido de sódio. Os solventes apropriados são acetonitrila, *N,N*-dimetilformamida, 1,4-dioxano ou tolueno, ou sistemas de solventes mistos como tolueno / tetrahidrofurano e 1,4-dioxano / água.

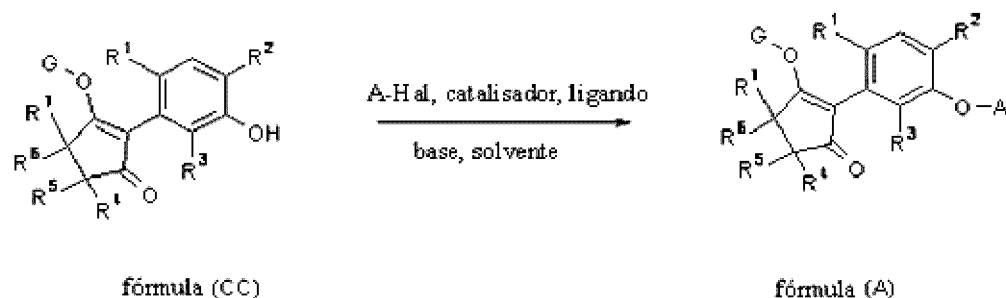
O uso de catalisadores de iodeto de cobre(I) e trifluorometanossulfonato de cobre(II) é preferido.

Um composto de fórmula (BB) pode ser preparado por um dos métodos descritos previamente para a síntese de um composto de fórmula (A), usando materiais de partida apropriados. Por exemplo, um composto de fórmula (BB), em que G é hidrogênio, pode ser preparado a partir de um composto de fórmula (F) e reagente de aril chumbo de fórmula (CC) sob condições descritas previamente.



Em outra abordagem, um composto de fórmula I pode ser preparado por reação de um composto de fórmula (CC) com um halogeneto de aril- ou heteroarila de fórmula A-Hal, em que Hal representa flúor, cloro, bromo ou iodo sob condições apropriadas.

5



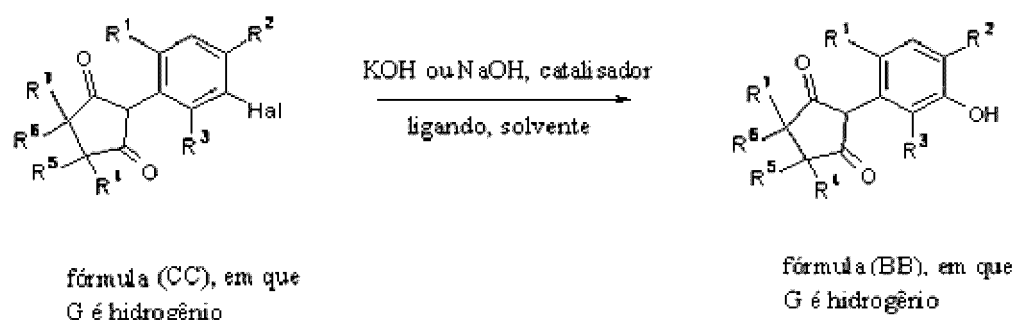
Quando A-Hal é um brometo de arila ou iodeto de arila, a reação pode ser efetuada usando catalisadores apropriados de cobre ou paládio sob condições descritas previamente para a preparação de um composto de fórmula (A) a partir um composto de fórmula (BB).

10 Alternativamente, quando A-Hal é um halogeneto de arila apropriado, deficiente em elétrons, (por exemplo, um fluoreto de arila ou cloreto de arila adicionalmente contendo um ou mais substituintes de retirada de elétrons, como trifluorometila, nitro ou ciano), ou um halogeneto de heteroarila apropriado (por exemplo, uma halopiridina, ou halopirimidina, haloquinolina, haloquinazolina ou haloquinoxalina) a reação pode ser efetuada na presença

15 de uma base apropriada como carbonato de potássio ou carbonato de césio, sem a necessidade de catalisador e um ligante.

Um composto de fórmula (CC), em que G é hidrogênio, pode

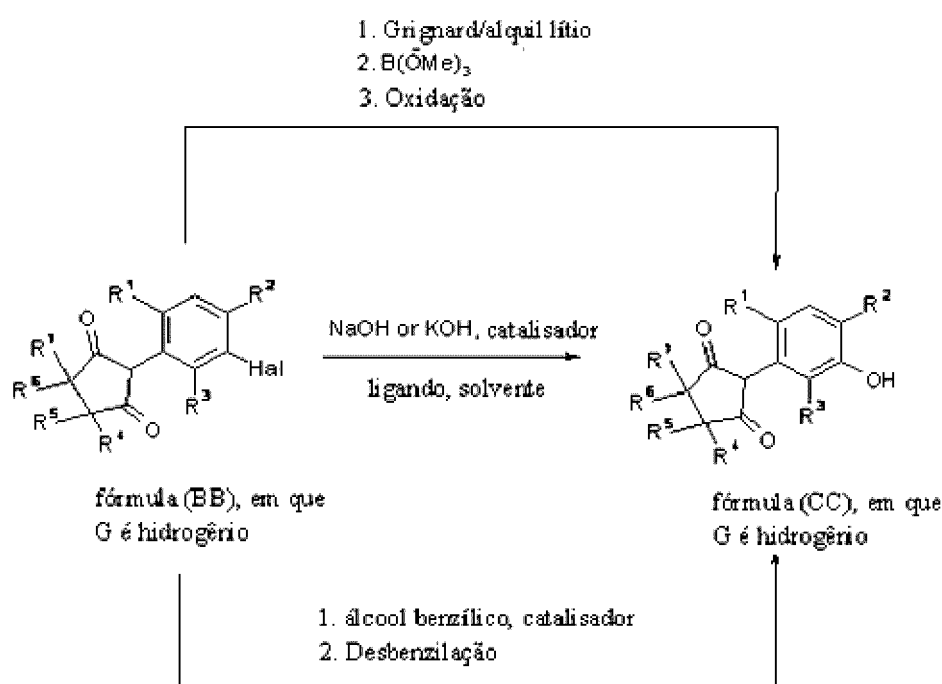
ser preparado a partir de um composto de fórmula (BB), em que G é hidrogênio.



Em uma abordagem, um composto de fórmula (BB), em que G é hidrogênio, é desprotonado com uma base (como um reagente de Grignard ou reagente de alquil lítio), e então tratado com um reagente de alquil lítio para efetuar a troca de metal-halogênio. As espécies resultantes organometálicas podem então ser convertidas em um composto de fórmula (CC) por tratamento com um trialquilborato como borato de trimetila seguido por oxidação (por exemplo, por peróxido de hidrogênio, *N*-metila morfolina *N*-óxido ou oxono) como descritos, por exemplo, por G. Prakash *et al.*, *J. Org. Chem.*, (2001), 66 (2), 633-634; J-P Gotteland e S Halazy, *Synlett.* (1995), 931-932; K. Webb e D. Levy, *Tetrahedron Lett.*, (1995), 36 (29), 5117-5118.

Em uma abordagem alternativa, um composto de fórmula (CC), em que G é hidrogênio, pode ser preparado a partir de um composto de fórmula (BB), em que G é hidrogênio, por tratamento com uma solução aquosa de um hidróxido de metal alcalino na presença de um catalisador apropriado e um ligante apropriado, de acordo com procedimentos conhecidos. Por exemplo, um composto de fórmula (CC), em que G é hidrogênio, pode ser preparado por tratamento de um composto de fórmula (BB), em que G é hidrogênio, com hidróxido de potássio na presença de um catalisador de paládio (por exemplo, bis(dibenzilideno-acetona)paládio(II), e na presença de um ligante de fosfina apropriado como 2-(di-*tert*-butilfosfino)-2',4',6'-triisopropilbifenila e 2-(di-*tert*-butilfosfino)-3,4,5,6-tetrametil-2',4',6'-triisopropilbifenila, sob condições descritas, por exemplo, por S. Buchwald *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*,

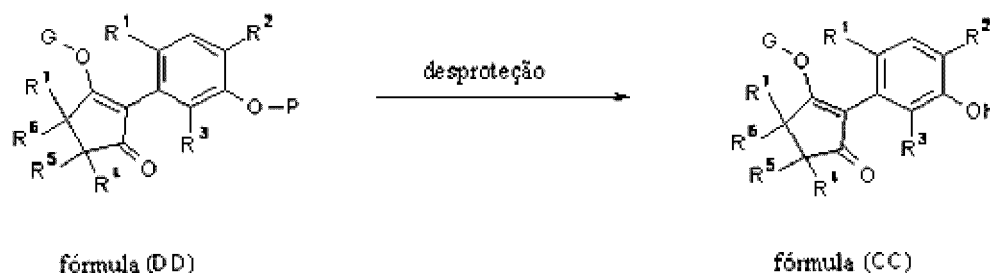
(2006), 128, 10694-10695. Alternativamente, um composto de fórmula (CC), em que G é hidrogênio, pode ser preparado por tratamento de um composto de fórmula (BB), em que G é hidrogênio, por tratamento com uma solução aquosa de hidróxido de sódio na presença de um catalisador de cobre apropriado (por exemplo, iodeto de cobre(I)) e um ligante apropriado (como L-prolina), sob condições descritas, por exemplo, por C. Kormos e N. Leadbeater, Tetrahedron (2006), 62 (19), 4728-4732 .



Em uma terceira abordagem para um composto de fórmula (CC), em que G é hidrogênio, um composto de fórmula (BB), em que G é hidrogênio, pode ser tratado com a álcool benzílico na presença de um catalisador de cobre apropriado, seguido por desbenzilação sob condições conhecidas (por exemplo, por hidrogenólise catalítica).

Em outra abordagem, um composto de fórmula (CC) pode ser preparado pela desproteção de um composto de fórmula (DD), em que P é um grupo de proteção apropriado. Os grupos de proteção apropriados para fenóis, e condições para a remoção do grupo de proteção são descritos, por exemplo, por T. Green e P. Wuts, Protective Grupos in Organic Synthesis, 3ª Ed., J.

Wiley and Sons, (1999). Preferivelmente o grupo de proteção P é um grupo benzila.



Compostos de fórmula (DD) podem ser preparados por um ou mais dos métodos similares aos descritos acima para a preparação de compostos de fórmula I, usando materiais de partida apropriados e reagentes apropriados.

Os compostos da fórmula (M) e (CC), foram particularmente projetados como intermediários na síntese dos compostos de fórmula I.

Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção podem ser usados como agentes de proteção de cultura na forma não modificada, como obtido na síntese, mas eles são geralmente formulados nas composições de proteção de culturas em uma variedade de modos usando adjuvantes de formulação, como veículos, solventes e substâncias tensoativas. As formulações podem estar em várias formas físicas, por exemplo, na forma de pós pulverulentos, géis, pós umectáveis, grânulos revestidos ou impregnados para distribuição manual ou mecânica em sítios de marcação, grânulos dispersíveis em água, grânulos solúveis em água, grânulos emulsificáveis, comprimidos dispersíveis em água, comprimidos efervescentes, fitas solúveis em água, concentrados emulsificáveis, microconcentrados emulsificáveis, óleo-em-água (EW) ou água-em-óleo (WO) emulsões, outros sistemas multifásicos como produtos óleo/água/óleo e água/óleo/água, escoáveis em óleo, dispersões aquosas, dispersões oleosas, suspoemulsões, suspensões em cápsulas, líquidos solúveis, concentrados solúveis em água (com água ou um solvente orgânicos miscível em água como veículo), películas de polímero

impregnadas ou em outras formas conhecidas, por exemplo, do Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5ª. edição, 1999, O ingrediente ativo pode ser incorporado em microfibras ou micro-barras formadas a partir de polímeros ou monômeros polimerizáveis e tendo diâmetro de cerca de 0,1 a cerca de 50 microns e relação de aspecto entre cerca de 10 e a cerca de 1000.

Tais formulações podem ou ser usadas diretamente ou diluídas antes do uso. Elas podem então ser aplicadas através de equipamento de pulverização por aplicação aérea ou na terra apropriada ou outro equipamento de aplicação à terra como os sistemas de irrigação com pivô central ou meios de irrigação por gotejamento ou borriço. As formulações diluídas podem ser preparadas, por exemplo, com água, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, óleo ou solventes.

As formulações podem ser preparadas, por exemplo, por misturar o ingrediente ativo com adjuvantes de formulação a fim de obter as composições na forma de sólidos finamente divididos, grânulos, soluções, dispersões ou emulsões. Os ingredientes ativos também podem ser contidos nas microcápsulas finas consistindo de um núcleo e um envoltório polimérico. As microcápsulas usualmente têm um diâmetro de 0,1 a 500 microns. Elas contêm ingrediente ativos em uma quantidade de cerca de 25 a 95% por cento em peso do peso da cápsula. Os ingredientes ativos podem estar presentes na forma de material técnico líquido, na forma de uma solução apropriada, na forma de partículas finas em dispersão sólida ou líquida ou como um sólido monolítico. As membranas de encapsulação compreendem, por exemplo, gomas naturais e sintéticas, celulose, copolímeros de estireno-butadieno ou outro material formador de membrana similar apropriado, poliacrilonitrila, poliacrilato, poliéster, poliamidas, poliuréias, poliuretano, resinas aminoplástico ou amido quimicamente modificado ou outro polímero que são conhecidos pelo versado na arte nesta conexão.

Alternativamente é possível que as assim chamadas “microcápsulas” finas sejam formadas em que o ingrediente ativo está presente na forma de partículas finamente divididas em uma matriz sólida de uma substância de base, mas nesse caso a microcápsula não é encapsulada com uma membrana limitando a difusão como descrito no parágrafo precedente.

Os ingredientes ativos podem ser adsorvidos em um veículo poroso. Isto pode permitir aos ingredientes ativos serem liberados em seus meios ambientes em quantidades controladas (por exemplo, liberação lenta).

Outras formas de formulações de liberação controladas são grânulos ou pós em que o ingrediente ativo é disperso ou dissolvido em uma matriz sólida consistindo de um polímero, uma cera ou uma substância sólida apropriada de peso molecular inferior. Os polímeros apropriados são acetatos de polivinila, poliestirenos, poliolefinas, alcoóis polivinílicos, polivinil pirrolidonas , polivinil pirrolidonas alquiladas, copolímeros de polivinil pirrolidonas e anidrido maleico e ésteres e meio-ésteres dos mesmos, ésteres de celulose quimicamente modificados como carboximetil celulose, metil celulose, hidroxietil celulose, exemplos de ceras apropriadas são cera de polietileno, cera de polietileno oxidada, ceras de éster como ceras de montana, ceras de origem natural como cera de carnaúba, cera de candelila, cera de abelha etc.

Outros materiais de matriz apropriados para formulações de liberação lenta são amido, estearina, lignina.

Os adjuvantes de formulação apropriados para a preparação das composições de acordo com a invenção são conhecidos *per se*.

Como veículos líquidos, podem ser usados: água, solventes aromáticos como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno e misturas dos mesmos, cumeno, misturas de hidrocarbonetos aromáticos com faixas de ebulição entre 140 e 320 °C conhecidos sob várias marcas registradas como Solvesso®, Shellsol A®, Caromax®, Hidrosol®, veículos parafínicos e

isoparafínicos como óleos parafínicos, óleos minerais, solventes hidrocarbonetos des-aromatizados com faixas de ebulição entre 50 e 320 °C conhecidos, por exemplo, sob a marca registrada Exxsol®, solventes hidrocarbonetos não des-romatizados com faixas de ebulição entre 100 e 320

5 °C conhecidos sob o nome comercial Varsol®, solventes isoparafínicos com faixas de ebulição entre 100 e 320 °C conhecidos sob os nomes comerciais como Isopar® ou Shellsol T®, hidrocarbonetos como ciclohexano, tetraidronaftaleno (tetralina), decahidronaftaleno, alfa-pineno, d-limoneno, hexadecano, isooctano, solventes éster como acetato de etila, acetato de *n/i*-

10 butila, acetato de amila, acetato de *i*-bornila, acetato de 2-etilhexila, C₆ – C₁₈ alquil ésteres de ácido acético conhecidos sob o nome comercial Exxate®, etil éster de ácido láctico, propiléster de ácido láctico, butiléster de ácido láctico, benzoato de benzila, lactato de benzila, dibenzoato de dipropilenoglicol, dialquil ésteres de ácido succínico, maleico e fumárico e solventes polares

15 como N-metil pirrolidona, N-etil pirrolidona, C₃-C₁₈-alquil pirrolidonas, gama-butirolactona, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetil-acetamida, N,N-dimetillactamida, C₄-C₁₈ dimetilamidas de ácido graxo, dimetilamida de ácido benzóico, acetonitrila, acetona, metil etil cetona, metil-isobutil cetona, isoamil cetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metil

20 isobutenil cetona (óxido de mesitila), acetofenona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, solventes alcoólicos e diluentes como metanol, etanol, propanol, *n*/iso-butanol, *n*/iso-pentanol, 2-etil hexanol, *n*-octanol, álcool tetrahidrofurfurila, 2-metil-2,4-pentanodiol, 4-hidróxi-4-metil-2-pentanona, ciclohexanol, álcool benzílico, etileno glicol,

25 butil éter de etileno glicol, metil éter de etileno glicol, dietileno glicol, butil éter de dietileno glicol, etil éter de dietileno glicol, metil éter de dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, metil éter de dipropileno glicol e outros solventes glicol éter similares com base em etileno glicol, propileno glicol e cargas de alimentação de butileno glicol, trietileno glicol, polietileno

glicol (PEG 400), polipropilenoglicóis com massas moleculares de 400 - 4000, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, 1,4-dioxano, abietato de dietileno glicol, clorobenzeno, clorotolueno, ésteres de ácido graxo como octanoato de metila, miristato de isopropila, laurato de metila, oleato de metila, mistura de C₈-C₁₀ metil ésteres de ácido graxo, ésteres de metila e etila de óleo de semente de colza, ésteres de metila e etila de óleo de soja, óleos vegetais, ácidos graxos como ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolênico, ésteres de ácido fosfórico e fosfônico como fosfato de trietila, fosfatos de C₃-C₁₈-tris-alquila, fosfatos de alquilarila, fosfonatos de bis-octil-octila.

Água geralmente é o veículo de escolha para a diluição dos concentrados.

Veículos sólidos apropriados são, por exemplo, talco, dióxido de titânio, argila pirofilita, sílica (sílica fumigada ou precipitada e opcionalmente funcionalizada ou tratada, por exemplo, silanizado), argila atapulgita, kieselguhr, calcário, carbonato de cálcio, bentonita, montomorilonita de cálcio, casca de algodão, farinha de trigo, farinha de soja, pedra-pome, farinha de madeira, cascas de nozes trituradas, lignina e materiais similares, como descritos, por exemplo, na EPA CFR 180,1001. (c) & (d). Fertilizantes em pó ou granulados também podem ser usados como veículos sólidos.

Um grande número de substâncias tensoativas vantajosamente pode ser usado tanto em formulações sólidas como líquidas, especialmente nas formulações que podem ser diluídas com um veículo antes do uso. As substâncias tensoativas podem ser aniônicas, catiônicas, anfotéricas, não iônicas ou poliméricas e elas podem ser usadas como agentes de emulsificação, umectante, dispersão ou em suspensão ou para outros propósitos. As substâncias tensoativas típicas incluem, por exemplo, sais de sulfatos de alquila, como lauril sulfato de dietanolamônio; lauril sulfato de

sódio, sais de alquilarilsulfonatos, como dodecilbenzenossulfonato de cálcio ou sódio; produtos de adição de óxido de alquilfenol-alquilenos, como etoxilatos de nonilfenol; produtos de adição de óxido de álcool-alquilenos, como etoxilato de álcool tridecílico; sabões, como sódio estearato; sais de 5 alquilnaftalenossulfonatos, como dibutil naftalenossulfonato de sódio; dialquil ésteres de sais sulfosuccinato, como di(2-etilhexil) sulfossuccinato de sódio; sorbitol ésteres, como oleato de sorbitol; aminas quaternárias, como cloreto de lauril trimetilamônio, polietileno glicol ésteres de ácidos graxos, como estearato de polietileno glicol; copolímeros em bloco de óxido de etileno e propileno; e sais de mono- e di-alquil fosfato ésteres; e também 10 outras substâncias descritas, por exemplo, em "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Outros adjuvantes que geralmente podem ser usados em formulações pesticidas incluem inibidores de cristalização, substâncias 15 modificadoras da viscosidade, agentes de colocação em suspensão, corantes, antioxidantes, agentes de espumação, absorvedores de luz, auxiliadores de mistura, antiespumantes, agentes complexantes, substâncias neutralizantes ou que modificam o pH e tampões, inibidores de corrosão, fragrâncias, agentes umectantes, melhoradores de absorção, micronutrientes, plastificantes, 20 agentes de deslizamento, lubrificantes, dispersantes, espessantes, anti-congelamento, microbiocidas, agentes compatibilidade e solubilizadores e também fertilizantes sólidos e líquidos.

As formulações também podem compreender substâncias ativas adicionais, por exemplo, outros herbicidas, agentes de proteção do 25 herbicida, reguladores do crescimento das plantas, fungicidas ou inseticidas.

As composições de acordo com a invenção adicionalmente podem incluir um aditivo (comumente referidos como um adjuvante), compreendendo um óleo mineral, um óleo de origem vegetal ou animal, alquil ésteres de tais óleos ou misturas de tais óleos e derivados de óleo. A

quantidade de aditivo em óleo usado na composição de acordo com a invenção é geralmente de 0,01 a 10%, com base na mistura de pulverização. Por exemplo, o aditivo em óleo pode ser adicionado no tanque do pulverizador na concentração desejada depois a mistura de pulverização foi preparada. Os aditivos de óleo preferidos compreendem óleos minerais ou um

5 óleo de origem vegetal, por exemplo, óleo de semente de colza, azeite de oliva ou óleo de girassol, óleo vegetal emulsificável, como AMIGO® (Loveland Products Inc.), alquil ésteres de óleos de origem vegetal, por exemplo, os derivados de metila, ou um óleo de origem animal, como óleo de

10 peixe ou sebo de boi. Um aditivo preferido contém, por exemplo, como componentes ativos essencialmente 80% por cento em peso de alquila ésteres de óleo de peixes e 15% por cento em peso de óleo de semente de colza metilado, e também 5% por cento em peso de emulsificadores comuns e modificadores de pH. Óleos aditivos especialmente preferidos compreendem

15 alquil ésteres de C₈-C₂₂ ácidos graxos, especialmente os derivados de metila de C₁₂-C₁₈ ácidos graxos, por exemplo, os metil ésteres de ácido láurico, ácido palmítico e ácido oléico, sendo importantes. Os ésteres são conhecidos como laurato de metila (CAS-111-82-0), palmitato de metila (CAS-112-39-0) e oleato de metila (CAS-112-62-9). Um derivado de metil éster de ácido graxo

20 preferido é AGNIQUE ME 18 RD-F® (Cognis). Estes e outros derivados de óleo são também conhecidos a partir de Compendium of Herbicide Adjuvants, 5ª. edição, Southern Illinois University, 2000.

A aplicação e a ação dos aditivos de óleo podem ser ainda melhoradas por combinação dos mesmos com substâncias tensoativas, como

25 tensoativos não iônicos, aniônicos, catiônicos ou anfotéricos. Exemplos de tensoativos aniônicos, não iônicos, catiônicos ou anfotéricos apropriados são listados nas páginas 7 e 8 de WO 97/34485. As substâncias tensoativas preferidas são os tensoativos aniônicos do tipo dodecilbenzilsulfonato, especialmente os sais de cálcio dos mesmos, e também os tensoativos não

iônicos do tipo etoxilato de álcool graxo. A preferência especial é dada para C₁₂-C₂₂ alcoóis graxos etoxilados tendo um grau de etoxilação de 5 a 40. Exemplos de tensoativos comercialmente disponíveis são os tipos Genapol (Clariant). Também preferidos são tensoativos de silicone, especialmente heptametiltrissiloxanos modificados por óxido de polialquila, que são comercialmente disponíveis por exemplo, como SILWET L-77®, e também tensoativos perfluorados. A concentração de substâncias tensoativas em relação ao aditivo total é geralmente de 1 a 50% por cento em peso. Exemplos de aditivos de óleo que consistem de misturas de óleos ou óleos minerais ou derivados dos mesmos com tensoativos são TURBOCHARGE®, ADIGOR® (ambos (Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

As referidas substâncias tensoativas também podem ser usadas como nas formulações sozinhas, isto é, sem aditivos de óleo.

Além disso, a adição de um solvente orgânico no aditivo em mistura de óleo/ tensoativo pode contribuir para ainda melhorar a ação. Os solventes apropriados são, por exemplo, solventes SOLVESSO® e AROMATIC® (Exxon Corporation). A concentração de tais solventes pode ser de 10 a 80% por cento em peso do peso total. Tais aditivos de óleo, que podem ser misturados com solventes, são descritos, por exemplo, em US 4 834 908. Um aditivo em óleo comercialmente disponível descrito é conhecido pelo nome MERGE® (BASF). Outros aditivos de óleo que são preferidos de acordo com a invenção são SCORE® e ADIGOR® (ambos Syngenta Crop Protection AG).

Além dos aditivos de óleo listados acima, a fim de melhorar a atividade das composições de acordo com a invenção é também possível para as formulações de alquilpirrolidonas, (por exemplo, AGRIMAX® de ISP) serem adicionadas na mistura de pulverização. As formulações de látex sintéticos, como, por exemplo, poliacrilamida, compostos de polivinila ou

poli-1-p-menteno (por exemplo, BOND®, COURIER® ou EMERALD®) também podem ser usadas.

Tais óleos adjuvantes como descritos nos parágrafos precedentes podem ser empregados como o veículo líquido em que um composto ativo é dissolvido, emulsificado ou disperso como apropriado na forma física do composto ativo.

As formulações pesticidas geralmente contêm de 0,1 a 99% em peso, especialmente de 0,1 a 95% por cento em peso, de um composto de fórmula I e de 1 a 99,9% por cento em peso de um adjuvante de formulação, que preferivelmente inclui de 0 a 25% por cento em peso de uma substância de superfície ativa. Apesar dos produtos comerciais serem preferivelmente formulados como concentrados, o usuário final irá normalmente empregar as formulações diluídas.

A taxa de aplicação dos compostos de fórmula I pode variar dentro de limites amplos e depende da natureza do solo, do método de aplicação (pré ou pós-emergência; envoltório de semente, aplicação ao sulco da semente; aplicação na lavoura etc.), a planta de cultura, a erva daninha ou gramínea a ser controlada, as condições climáticas prevalecentes, e outros fatores governados pelo método de aplicação, o tempo de aplicação e a cultura alvo. Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção são geralmente aplicados em uma taxa de 1-2000 g/ha, preferivelmente 1-1000 g / ha e o mais preferivelmente a 1-500 g / ha.

As formulações preferidas tem especialmente as seguintes composições representativas:

(% = porcentagem em peso):

Concentrados emulsificáveis:

ingrediente ativo: 1 a 95%, preferivelmente 60 a 90%

agentes tensoativos: 1 a 30%, preferivelmente 5 a 20%

solventes como veículo líquido: 1 a 80%, preferivelmente 1 a 35%

Polvilhos:

ingrediente ativo: 0,1 a 10%, preferivelmente 0,1 a 5%
 veículos sólidos: 99,9 a 90%, preferivelmente 99,9 a 99%

Concentrados em suspensão:

5 ingrediente ativo: 5 a 75%, preferivelmente 10 a 50%
 água: 94 a 24%, preferivelmente 88 a 30%
 agentes tensoativos: 1 a 40%, preferivelmente 2 a 30%

Pós umectáveis:

ingrediente ativo: 0,5 a 90%, preferivelmente 1 a 80%
 10 agentes tensoativos: 0,5 a 20%, preferivelmente 1 a 15%
 veículos sólidos: 5 a 95%, preferivelmente 15 a 90%

Grânulos:

ingrediente ativo: 0,1 a 30%, preferivelmente 0,1 a 15%
 veículos sólidos: 99,5 a 70%, preferivelmente 97 a 85%

15 Grânulos dispersíveis em água:

ingrediente ativo: 1 a 90%, preferivelmente 10 a 80%
 agentes tensoativos: 0,5 a 80%, preferivelmente 5 a 30%
 veículos sólidos: 90 a 10%, preferivelmente 70 a 30%

Os seguintes exemplos ainda ilustram, mas não limitam a invenção.

20	F1. Concentrados emulsificáveis	a)	b)	c)	d)
	ingrediente ativo	5%	10%	25%	50%
	dodecilbenzeno-sulfonatode cálcio	6%	8%	6%	8%
	éter poliglicol de óleo de rícino	4%	-	4%	4%
	(36 mol de óxido de etileno)				
25	octilfenol poliglicol éter	-	4%	-	2%
	(7-8 mol de óxido de etileno)				
	NMP	-	10%	-	20%
	Hidrocarboneto arom.	85%	68%	65%	16%
	mistura C ₉ -C ₁₂				

Emulsões de qualquer concentração desejada podem ser preparadas a partir de concentrados por diluição com água.

F2. Soluções

	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	5%	10%	50%	90%
1-metoxi-3-(3-metoxi-propoxi)-propano	40%	50%	-	-
polietileno glicol MW 400	20%	10%	-	-
NMP	-		50%	10%
hidrocarboneto arom.	35%	30%	-	-

10 mistura C₉-C₁₂

As soluções são apropriadas para aplicação não diluídas ou após diluição com água.

F3. Pós umectáveis

	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	5%	25%	50%	80%
lignossulfonato de sódio	4%	-	3%	-
lauril sulfato de sódio	2%	3%	-	4%
diisobutilnaftaleno- sulfonato de sódio	-	6%	5%	6%
octilfenol poliglicol éter (7-8 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
Ácido silícico altamente disperso	1%	3%	5%	0%
Caulim	88%	62%	35%	-

O ingrediente ativo é completamente misturado com adjuvantes e a mistura é completamente triturada em um moinho apropriado, dando pós umectáveis que podem ser diluídos com água para dar suspensões de qualquer concentração desejada.

F4. Grânulos revestidos

	a)	b)	c)
ingrediente ativo	0,1%	5%	15%
sílica altamente dispersa	0,9%	2%	2%
veículo inorg.	99,0%	93%	83%

(diâmetro 0,1 - 1 mm)

por ex. CaCO_3 ou SiO_2

O ingrediente ativo é dissolvido em cloreto de metileno, a solução é pulverizada sobre o veículo e o solvente é subsequentemente evaporado *in vacuo*.

5

F5. Grânulos revestidos

	a)	b)	c)
ingrediente ativo	0,1%	5%	15%
polietileno glicol MW 200	1,0%	2%	3%
sílica altamente dispersa	0,9%	1%	2%
10 veículo inorg.	98,0%	92%	80%

(diâmetro 0,1 - 1 mm)

por ex. CaCO_3 ou SiO_2

O ingrediente ativo finamente triturado é aplicado uniformemente, em um misturador, para o veículo umedecido com polietileno glicol. Os grânulos revestidos não pulverulentos são obtidos deste modo.

15

F6. Grânulos Extrudados

	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	0,1%	3%	5%	15%
lignossulfonato de sódio	1,5%	2%	3%	4%
carboximetilcellulose	1,4%	2%	2%	2%
20 caulim	97,0%	93%	90%	79%

O ingrediente ativo é misturado e triturado com os adjuvantes e a mistura é umedecida com água. A resultante mistura é extrudada e então secada em uma corrente de ar.

F7. Grânulos dispersíveis em água

	a)	b)	c)	d)
25 ingrediente ativo	5%	10%	40%	90%
sódio lignossulfonato	20%	20%	15%	7%
naftaleno sulfonato dibutila	5%	5%	4%	2%
goma arábica	2%	1%	1%	1%
terra diatomácea	20%	30%	5%	

Sulfato de sódio	4%	5%
Caulim	48%	30% 30%

O ingrediente ativo é misturado e triturado com os adjuvantes e a mistura é umedecida com água. A resultante mistura é extrudada e então
5 secada em uma corrente de ar.

<u>F8. Polvilhos</u>	a)	b)	c)
ingrediente ativo	0,1%	1%	5%
talco	39,9%	49%	35%
caulim	60,0%	50%	60%

10 Polvilhos prontos para usar são obtidos por mistura do ingrediente ativo com os veículos e triturando a mistura em um moinho apropriado.

<u>F9. Concentrados em suspensão</u>	a)	b)	c)	d)
ingrediente ativo	3%	10%	25%	50%
15 propileno glicol	5%	5%	5%	5%
nonilfenol poliglicol éter (15 mol de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
sódio lignosulfonato	3%	3%	7%	6%
heteropolissacarídeo (Xantana)	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
20 1,2-Benzisotiazolin-3-ona	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
emulsão óleo silicone	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%
água	87%	79%	62%	38%

O ingrediente ativo finamente triturado é intimamente misturado com adjuvantes, dando um concentrado de suspensão a partir do
25 que suspensões de qualquer concentração desejada podem ser preparadas por diluição com água.

As culturas de plantas utilizáveis nas composições de acordo com a invenção que podem ser usadas incluem especialmente cereais, em particular, trigo e cevada, arroz, milho, colza, beterraba de açúcar, cana de

açúcar, soja, algodão, girassol, amendoim e culturas de plantação.

O termo "culturas" deve ser entendido como também incluindo culturas que foram tornadas tolerantes a herbicidas ou classes de herbicidas (por exemplo, inibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO e HPPD) como um resultado de métodos convencionais de criação ou engenharia genética. Um exemplo de cultura que foi tornada tolerante, por exemplo, a imidazolinonas, como imazamox, por métodos convencionais de criação é a colza de verão Clearfield® (Canola). Exemplos de culturas que foram tornadas tolerantes a herbicidas por métodos de engenharia genética incluem, por exemplo, variedades de milho resistentes a glifosato- e glufosinato- comercialmente disponíveis sob os nomes comerciais RoundupReady® e LibertyLink®. As ervas daninhas a serem controladas podem ser ervas daninhas tanto monocotiledôneas como dicotiledôneas, como, por exemplo, Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinocloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola e Veronica. Controle de ervas daninhas monocotiledôneas, em particular Agrostis, Avena, Setaria, Lolium, Echinocloa, Bromus, Alopecurus e Sorghum é muito caro.

Culturas são também entendidas como sendo as que foram tornadas resistentes a insetos nocivos por métodos de engenharia genética, por exemplo, milho Bt (resistente a broca do milho europeu), algodão Bt (resistente a gorgulho do algodão) e também batatas Bt (resistente ao besouro do Colorado). Exemplos de milho Bt são os híbridos de milho Bt-176 de NK® (Syngenta Seeds). A toxina Bt é uma proteína que é formada naturalmente por bactérias do solo *Bacillus thuringiensis*. Exemplos de toxinas e plantas transgênicas capazes de sintetizar estas toxinas são descritos em EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 e EP-A-427 529. Exemplos de plantas transgênicas que contém

um ou mais genes que codificam para a resistência inseticida e expressam uma ou mais toxinas são KnockOut® (milho maíze), Yield Gard® (milho maíze), NuCOTIN33B® (algodão), Bollgard® (algodão), NewLeaf® (batatas), NatureGard® e Protexcta®. As culturas de plantas e seu material de semente podem ser resistentes a herbicidas e ao mesmo tempo também a alimentação dos insetos (eventos transgênicos “empilhados”). A semente pode, por exemplo, ter a capacidade de expressar uma proteína Cry 3 inseticidamente ativa Cry3 e ao mesmo tempo ser tolerante a glifosato. O termo "culturas" deve ser entendido como também incluindo culturas obtidas como um resultado de métodos convencionais de criação ou engenharia genética que contém os assim chamados traços produzidos (por exemplo, aroma melhorado, estabilidade ao armazenamento, teor nutricional).

As áreas sob cultivo devem ser entendidas como incluindo terra em que as plantas de cultura já estão crescendo assim como terra destinada para o cultivo destas plantas de cultura.

Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção também podem ser usados em combinação com outros herbicidas. Preferivelmente, nestas misturas, o composto de fórmula I é um dos compostos listados em Tabelas 1 a 39 abaixo. As seguintes misturas dos compostos de fórmula I são especialmente importantes:

composto de fórmula I + acetoclor, composto de fórmula I + acifluorfen, composto de fórmula I + acifluorfen-sódio, composto de fórmula I + aclonifen, composto de fórmula I + acroleína, composto de fórmula I + alaclor, composto de fórmula I + alloxidim, composto de fórmula I + álcool alílico, composto de fórmula I + ametrina, composto de fórmula I + amicarbazona, composto de fórmula I + amidosulfuron, composto de fórmula I + aminopirralid, composto de fórmula I + amitrol, composto de fórmula I + amônio sulfamato, composto de fórmula I + anilofos, composto de fórmula I + asulam, composto de fórmula I + atraton, composto de fórmula I + atrazina,

composto de fórmula I + azimsulfuron, composto de fórmula I + BCPC, composto de fórmula I + beflubutamid, composto de fórmula I + benazolin, composto de fórmula I + benfluralin, composto de fórmula I + benfuresato, composto de fórmula I + bensulfuron, composto de fórmula I + bensulfuron-
5 metila, composto de fórmula I + bensulida, composto de fórmula I + bentazona, composto de fórmula I + benzfendizona, composto de fórmula I + benzobiciclon, composto de fórmula I + benzofenap, composto de fórmula I + bifenox, composto de fórmula I + bilanafos, composto de fórmula I + bispiribac, composto de fórmula I + bispiribac-sódio, composto de fórmula I
10 + borax, composto de fórmula I + bromacil, composto de fórmula I + bromobutida, composto de fórmula I + bromoxinil, composto de fórmula I + butaclor, composto de fórmula I + butafenacil, composto de fórmula I + butamifos, composto de fórmula I + butralin, composto de fórmula I + butroxidim, composto de fórmula I + butilato, composto de fórmula I + ácido
15 cacodílico, composto de fórmula I + clorato de cálcio, composto de fórmula I + cafenstrol, composto de fórmula I + carbetamida, composto de fórmula I + carfentrazona, composto de fórmula I + carfentrazona-etila, composto de fórmula I + CDEA, composto de fórmula I + CEPC, composto de fórmula I + clorflurenol, composto de fórmula I + clorflurenol-metila, composto de
20 fórmula I + cloridazon, composto de fórmula I + clorimuron, composto de fórmula I + clorimuron-etila, composto de fórmula I + ácido cloroacético, composto de fórmula I + clorotoluron, composto de fórmula I + clorprofam, composto de fórmula I + clorsulfuron, composto de fórmula I + clortal, composto de fórmula I + clortal-dimetila, composto de fórmula I + cinidon-
25 etila, composto de fórmula I + cinmetilin, composto de fórmula I + cinosulfuron, composto de fórmula I + cisanilida, composto de fórmula I + cletodim, composto de fórmula I + clodinafop, composto de fórmula I + clodinafop-propargila, composto de fórmula I + clomazona, composto de fórmula I + clomeprop, composto de fórmula I + clopiralid, composto de

fórmula I + cloransulam, composto de fórmula I + cloransulam-metila,
 composto de fórmula I + CMA, composto de fórmula I + 4-CPB, composto de
 fórmula I + CPMF, composto de fórmula I + 4-CPP, composto de fórmula I +
 CPPC, composto de fórmula I + cresol, composto de fórmula I + cumiluron,
 5 composto de fórmula I + cianamida, composto de fórmula I + cianazina,
 composto de fórmula I + cicloato, composto de fórmula I + ciclosulfamuron,
 composto de fórmula I + cicloxidim, composto de fórmula I + cihalofop,
 composto de fórmula I + cihalofop-butila, composto de fórmula I + 2,4-D,
 composto de fórmula I + 3,4-DA, composto de fórmula I + daimuron,
 10 composto de fórmula I + dalapon, composto de fórmula I + dazomet,
 composto de fórmula I + 2,4-DB, composto de fórmula I + 3,4-DB, composto
 de fórmula I + 2,4-DEB, composto de fórmula I + desmedifam, composto de
 fórmula I + dicamba, composto de fórmula I + diclobenil, composto de
 fórmula I + orto-diclorobenzeno, composto de fórmula I + para-
 15 diclorobenzeno, composto de fórmula I + diclorprop, composto de fórmula I +
 diclorprop-P, composto de fórmula I + diclofop, composto de fórmula I +
 diclofop-metila, composto de fórmula I + diclosulam, composto de fórmula I
 + difenzoquat, composto de fórmula I + metilsulfato de difenzoquat,
 composto de fórmula I + diflufenican, composto de fórmula I + diflufenzopir,
 20 composto de fórmula I + dimefuron, composto de fórmula I + dimepiperato,
 composto de fórmula I + dimetaclor, composto de fórmula I + dimetametrina,
 composto de fórmula I + dimetenamid, composto de fórmula I +
 dimetenamid-P, composto de fórmula I + dimetipin, composto de fórmula I +
 ácido dimetilarsínico, composto de fórmula I + dinitramina, composto de
 25 fórmula I + dinoterb, composto de fórmula I + difenamid, composto de
 fórmula I + diquat, composto de fórmula I + diquat dibrometo, composto de
 fórmula I + ditiopir, composto de fórmula I + diuron, composto de fórmula I
 + DNOC, composto de fórmula I + 3,4-DP, composto de fórmula I + DSMA,
 composto de fórmula I + EBEP, composto de fórmula I + endotal, composto

de fórmula I + EPTC, composto de fórmula I + esprocarb, composto de fórmula I + etalfluralin, composto de fórmula I + etametsulfuron, composto de fórmula I + etametsulfuron-metila, composto de fórmula I + etofumesato, composto de fórmula I + etoxifen, composto de fórmula I + etoxisulfuron,

5 composto de fórmula I + etobenzanid, composto de fórmula I + fenoxaprop-P, composto de fórmula I + fenoxaprop-P-etila, composto de fórmula I + fenoxasulfona (CAS RN 639826-16-7), composto de fórmula I + fentrazamida, composto de fórmula I + sulfato ferroso, composto de fórmula I + flamprop-M, composto de fórmula I + flazasulfuron, composto de fórmula I

10 + florasulam, composto de fórmula I + fluazifop, composto de fórmula I + fluazifop-butila, composto de fórmula I + fluazifop-P, composto de fórmula I + fluazifop-P-butila, composto de fórmula I + flucarbazona, composto de fórmula I + flucarbazona-sódio, composto de fórmula I + flucetosulfuron, composto de fórmula I + flucloralin, composto de fórmula I + flufenacet,

15 composto de fórmula I + flufenpir, composto de fórmula I + flufenpir-etila, composto de fórmula I + flumetsulam, composto de fórmula I + flumiclorac, composto de fórmula I + flumiclorac-pentila, composto de fórmula I + flumioxazin, composto de fórmula I + fluometuron, composto de fórmula I + fluoroglicofen, composto de fórmula I + fluoroglicofen-etila, composto de

20 fórmula I + flupropanato, composto de fórmula I + flupirsulfuron, composto de fórmula I + flupirsulfuron-metil-sódio, composto de fórmula I + flurenol, composto de fórmula I + fluridona, composto de fórmula I + flurocloridona, composto de fórmula I + fluroxipir, composto de fórmula I + flurtamona, composto de fórmula I + flutiacet, composto de fórmula I + flutiacet-metila,

25 composto de fórmula I + fomesafen, composto de fórmula I + foramsulfuron, composto de fórmula I + fosamina, composto de fórmula I + glufosinato, composto de fórmula I + glufosinato-amônio, composto de fórmula I + glifosato, composto de fórmula I + halosulfuron, composto de fórmula I + halosulfuron-metila, composto de fórmula I + haloxifop, composto de fórmula

I + haloxifop-P, composto de fórmula I + HC-252, composto de fórmula I + hexazinona, composto de fórmula I + imazametabenz, composto de fórmula I + imazametabenz-metila, composto de fórmula I + imazamox, composto de fórmula I + imazapic, composto de fórmula I + imazapir, composto de
5 fórmula I + imazaquin, composto de fórmula I + imazetapir, composto de fórmula I + imazosulfuron, composto de fórmula I + indanofan, composto de fórmula I + iodometano, composto de fórmula I + iodosulfuron, composto de fórmula I + iodosulfuron-metil-sódio, composto de fórmula I + ioxinil, composto de fórmula I + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), composto
10 de fórmula I + isoproturon, composto de fórmula I + isouron, composto de fórmula I + isoxaben, composto de fórmula I + isoxaclortol, composto de fórmula I + isoxaflutol, composto de fórmula I + karbutilato, composto de fórmula I + lactofen, composto de fórmula I + lenacil, composto de fórmula I + linuron, composto de fórmula I + MAA, composto de fórmula I + MAMA,
15 composto de fórmula I + MCPA, composto de fórmula I + MCPA-tioetila, composto de fórmula I + MCPB, composto de fórmula I + mecoprop, composto de fórmula I + mecoprop-P, composto de fórmula I + mefenacet, composto de fórmula I + mefluidida, composto de fórmula I + mesosulfuron, composto de fórmula I + mesosulfuron-metila, composto de fórmula I +
20 mesotriona, composto de fórmula I + metam, composto de fórmula I + metamifop, composto de fórmula I + metamitron, composto de fórmula I + metazaclor, composto de fórmula I + metazosulfuron (NC-620, CAS RN 868680-84-6), composto de fórmula I + metabenzthiazuron, composto de fórmula I + ácido metilarsônico, composto de fórmula I + metildimron,
25 composto de fórmula I + isotiocianato de metila, composto de fórmula I + metobenzuron, composto de fórmula I + metolaclor, composto de fórmula I + S-metolaclor, composto de fórmula I + metosulam, composto de fórmula I + metoxuron, composto de fórmula I + metribuzin, composto de fórmula I + metsulfuron, composto de fórmula I + metsulfuron-metila, composto de

fórmula I + MK-616, composto de fórmula I + molinato, composto de
fórmula I + monolinuron, composto de fórmula I + MSMA, composto de
fórmula I + naproanilida, composto de fórmula I + napropamida, composto de
fórmula I + naptalam, composto de fórmula I + neburon, composto de
5 fórmula I + nicosulfuron, composto de fórmula I + ácido nonanóico,
composto de fórmula I + norflurazon, composto de fórmula I + ácido oléico
(ácidos graxos), composto de fórmula I + orbencarb, composto de fórmula I +
ortosulfamuron, composto de fórmula I + orizalin, composto de fórmula I +
oxadiargila, composto de fórmula I + oxadiazon, composto de fórmula I +
10 oxasulfuron, composto de fórmula I + oxaziclomefona, composto de fórmula
I + oxifluorfen, composto de fórmula I + paraquat, composto de fórmula I +
paraquat diclorida, composto de fórmula I + pebulato, composto de fórmula I
+ pendimetalin, composto de fórmula I + penoxsulam, composto de fórmula I
+ pentaclorofenol, composto de fórmula I + pentanoclor, composto de
15 fórmula I + pentoxazona, composto de fórmula I + petoxamid, composto de
fórmula I + óleos de petróleo, composto de fórmula I + fenmedifam,
composto de fórmula I + fenmedifam-etila, composto de fórmula I +
picloram, composto de fórmula I + picolinafen, composto de fórmula I +
pinoxaden, composto de fórmula I + piperofos, composto de fórmula I +
20 arsenito de potássio, composto de fórmula I + azida de potássio, composto de
fórmula I + pretilaclor, composto de fórmula I + primisulfuron, composto de
fórmula I + primisulfuron-metila, composto de fórmula I + prodiamina,
composto de fórmula I + profluazol, composto de fórmula I + profoxidim,
composto de fórmula I + prometon, composto de fórmula I + prometrina,
25 composto de fórmula I + propaclor, composto de fórmula I + propanil,
composto de fórmula I + propaquizafoxop, composto de fórmula I + propazina,
composto de fórmula I + profam, composto de fórmula I + propisoclor,
composto de fórmula I + propoxicarbazona, composto de fórmula I +
propoxicarbazona-sódio, composto de fórmula I + propirisulfuron (TH-547,

CAS RN 570415-88-2), composto de fórmula I + propizamida, composto de fórmula I + prosulfocarb, composto de fórmula I + prosulfuron, composto de fórmula I + piraclonil, composto de fórmula I + piraflufen, composto de fórmula I + piraflufen-etila, composto de fórmula I + pirazolinato, composto de fórmula I + pirazosulfuron, composto de fórmula I + pirazosulfuron-etila, composto de fórmula I + pirazoxifen, composto de fórmula I + piribenzoxim, composto de fórmula I + piributicarb, composto de fórmula I + piridafol, composto de fórmula I + piridato, composto de fórmula I + piriftalid, composto de fórmula I + piriminobac, composto de fórmula I + piriminobac-
metila, composto de fórmula I + pirimisulfan, composto de fórmula I + piritiobac, composto de fórmula I + piritiobac-sódio, composto de fórmula I + quinclorac, composto de fórmula I + quinmerac, composto de fórmula I + quinoclamina, composto de fórmula I + quizalofop, composto de fórmula I + quizalofop-P, composto de fórmula I + rimsulfuron, composto de fórmula I + setoxidim, composto de fórmula I + siduron, composto de fórmula I + simazina, composto de fórmula I + simetrina, composto de fórmula I + SMA, composto de fórmula I + arsenito de sódio, composto de fórmula I + sódio azida, composto de fórmula I + clorato de sódio, composto de fórmula I + sulcotriona, composto de fórmula I + sulfentrazone, composto de fórmula I + sulfometuron, composto de fórmula I + sulfometuron-metila, composto de fórmula I + sulfosato, composto de fórmula I + sulfosulfuron, composto de fórmula I + ácido sulfúrico, composto de fórmula I + óleos de alcatrão, composto de fórmula I + 2,3,6-TBA, composto de fórmula I + TCA, composto de fórmula I + TCA-sódio, composto de fórmula I + tebutiuron, composto de fórmula I + tepraloxidim, composto de fórmula I + terbacil, composto de fórmula I + terbumeton, composto de fórmula I + terbutilazina, composto de fórmula I + terbutrina, composto de fórmula I + tenilclor, composto de fórmula I + tiazopir, composto de fórmula I + tifensulfuron, composto de fórmula I + tifensulfuron-metila, composto de fórmula I +

tiobencarb, composto de fórmula I + tiocarbazil, composto de fórmula I + topramezona, composto de fórmula I + tralcoxidim, composto de fórmula I + tri-alato, composto de fórmula I + triasulfuron, composto de fórmula I + triaziflam, composto de fórmula I + tribenuron, composto de fórmula I + tribenuron-metila, composto de fórmula I + tricamba, composto de fórmula I + triclopir, composto de fórmula I + trietazina, composto de fórmula I + trifloxisulfuron, composto de fórmula I + trifloxisulfuron-sódio, composto de fórmula I + trifluralin, composto de fórmula I + triflusulfuron, composto de fórmula I + triflusulfuron-metila, composto de fórmula I + trihidroxitriazina, composto de fórmula I + tritosulfuron, composto de fórmula I + éster etílico de ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi] acético (CAS RN 353292-31-6), composto de fórmula I + ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ilcarbonilsulfamoil]-5-metiltiofeno-3-carboxílico (BAI636), composto de fórmula I + BAI747 (CAS RN 335104-84-2), composto de fórmula I + topramezona (CAS RN 210631-68-8), composto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)metil]-6-(trifluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3,2,1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5), e composto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluorometil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3,2,1]oct-3-en-2-ona.

Os parceiros de misturarão para o composto de fórmula I também podem estar na forma de ésteres ou sais, como mencionado por exemplo em Tem Pesticida Manual, 12^a. Ed. (BCPC) 2000.

Para aplicações em cereais as seguintes misturas são preferidas: composto de fórmula I + aclonifen, composto de fórmula I + amidosulfuron, composto de fórmula I + aminopirialid, composto de fórmula I + beflubutamid, composto de fórmula I + benfluralin, composto de fórmula I + bifenox, composto de fórmula I + bromoxinil, composto de fórmula I + butafenacil, composto de fórmula I + carbetamida, composto de fórmula I +

carfentrazona, composto de fórmula I + carfentrazone-etila, composto de
 fórmula I + clorotoluron, composto de fórmula I + clorprofam, composto de
 fórmula I + clorsulfuron, composto de fórmula I + cinidon-etila, composto de
 fórmula I + clodinafop, composto de fórmula I + clodinafop-propargila,
 5 composto de fórmula I + clopiralid, composto de fórmula I + 2,4-D, composto
 de fórmula I + dicamba, composto de fórmula I + diclobenil, composto de
 fórmula I + diclorprop, composto de fórmula I + diclofop, composto de
 fórmula I + diclofop-metila, composto de fórmula I + difenzoquat, composto
 de fórmula I + difenzoquat metilsulfato, composto de fórmula I +
 10 diflufenican, composto de fórmula I + diquat, composto de fórmula I + diquat
 dibrometo, composto de fórmula I + fenoxaprop-P, composto de fórmula I +
 fenoxaprop-P-etila, composto de fórmula I + flamprop-M, composto de
 fórmula I + florasulam, composto de fórmula I + fluazifop-P-butila, composto
 de fórmula I + flucarbazona, composto de fórmula I + flucarbazone-sódio,
 15 composto de fórmula I + flufenacet, composto de fórmula I + flupirsulfuron,
 composto de fórmula I + flupirsulfuron-metil-sódio, composto de fórmula I +
 flurocloridona, composto de fórmula I + fluroxipir, composto de fórmula I +
 flurtamona, composto de fórmula I + imazametabenz-metila, composto de
 fórmula I + imazamox, composto de fórmula I + iodosulfuron, composto de
 20 fórmula I + iodosulfuron-metil-sódio, composto de fórmula I + ioxinil,
 composto de fórmula I + isoproturon, composto de fórmula I + linuron,
 composto de fórmula I + MCPA, composto de fórmula I + mecoprop,
 composto de fórmula I + mecoprop-P, composto de fórmula I + mesosulfuron,
 composto de fórmula I + mesosulfuron-metila, composto de fórmula I +
 25 mesotriona, composto de fórmula I + metribuzin, composto de fórmula I +
 metsulfuron, composto de fórmula I + metsulfuron-metila, composto de
 fórmula I + pendimetalin, composto de fórmula I + picolinafen, composto de
 fórmula I + pinoxaden, composto de fórmula I + prodiamina, composto de
 fórmula I + propanil, composto de fórmula I + propoxicarbazona, composto

de fórmula I + propoxicarbazone-sódio, composto de fórmula I + prosulfocarb, composto de fórmula I + pirasulfotol, composto de fórmula I + piridato, composto de fórmula I + piroxasulfona (KIH-485), composto de fórmula I + piroxsulam composto de fórmula I + sulfosulfuron, composto de

5 fórmula I + tembotriona, composto de fórmula I + terbutrin, composto de fórmula I + tifensulfuron, composto de fórmula I + tiencarbazona, composto de fórmula I + tifensulfuron-metila, composto de fórmula I + topramezona, composto de fórmula I + tralcoxidim, composto de fórmula I + tri-allato, composto de fórmula I + triasulfuron, composto de fórmula I + tribenuron,

10 composto de fórmula I + tribenuron-metila, composto de fórmula I + trifluralin, composto de fórmula I + trinexapac-etila e composto de fórmula I + tritosulfuron, onde as misturas compreendendo um composto de fórmula (I) + amidosulfuron, composto de fórmula (I) + aminopirialid, composto de fórmula (I) + beflubutamid, composto de fórmula (I) + bromoxinil, composto

15 de fórmula (I) + carfentrazona, composto de fórmula (I) + carfentrazone-etila, composto de fórmula (I) + clorotoluron, composto de fórmula (I) + clorsulfuron, composto de fórmula (I) + clodinafop, composto de fórmula (I) + clodinafop-propargila, composto de fórmula (I) + clopiralid, 2,4-D, composto de fórmula (I) + dicamba, composto de fórmula (I) + difenzoquat,

20 composto de fórmula (I) + difenzoquat metilsulfato, composto de fórmula (I) + diflufenican, composto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, composto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etila, composto de fórmula (I) + florasulam, composto de fórmula (I) + flucarbazona, composto de fórmula (I) + flucarbazone-sódio, composto de fórmula (I) + flufenacet, composto de

25 fórmula (I) + flupirsulfuron, composto de fórmula (I) + flupirsulfuron-metil-sódio, composto de fórmula (I) + fluroxipir, composto de fórmula (I) + flurtamona, composto de fórmula (I) + iodosulfuron, composto de fórmula (I) + iodosulfuron-metil-sódio, composto de fórmula (I) + MCPA, composto de fórmula (I) + mesosulfuron, composto de fórmula (I) + mesosulfuron-metila,

composto de fórmula (I) + metsulfuron, composto de fórmula (I) + metsulfuron-metila, composto de fórmula (I) + pendimetalin, composto de fórmula (I) + picolinafen, composto de fórmula (I) + pinoxaden, composto de fórmula (I) + prosulfocarb, composto de fórmula (I) + pirasulfotol, composto de fórmula (I) + piroxasulfona (KIH-485), composto de fórmula (I) + piroxsulam, composto de fórmula (I) + sulfosulfuron, composto de fórmula (I) + tifensulfuron, composto de fórmula (I) + tifensulfuron-metila, composto de fórmula (I) + tralcoxidim, composto de fórmula (I) + triasulfuron, composto de fórmula (I) + tribenuron, composto de fórmula (I) + tribenuron-metila, composto de fórmula (I) + trifluralin, composto de fórmula (I) + trinexapac-etila e composto de fórmula (I) + tritosulfuron são particularmente preferidos.

Para aplicações em arroz, as seguintes misturas são preferidas: composto de fórmula (I) + azimsulfuron, composto de fórmula (I) + bensulfuron, composto de fórmula (I) + bensulfuron-metila, composto de fórmula (I) + benzobiciclon, composto de fórmula (I) + benzofenap, composto de fórmula (I) + bispiribac, composto de fórmula (I) + bispiribac-sódio, composto de fórmula (I) + butaclor, composto de fórmula (I) + cafenstrol, composto de fórmula (I) + cinosulfuron, composto de fórmula (I) + clomazona, composto de fórmula (I) + clomeprop, composto de fórmula (I) + ciclosulfamuron, composto de fórmula (I) + cihalofof, composto de fórmula (I) + cihalofof-butila, composto de fórmula (I) + 2,4-D, composto de fórmula (I) + daimuron, composto de fórmula (I) + dicamba, composto de fórmula (I) + diquat, composto de fórmula (I) + dibrometo de diquat, composto de fórmula (I) + esprocarb, composto de fórmula (I) + etoxisulfuron, composto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, composto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etila, composto de fórmula (I) + fenoxasulfona (CAS RN 639826-16-7), composto de fórmula (I) + fentrazamida, composto de fórmula (I) + florasulam, composto de fórmula (I) + glufosinato-amônio, composto de fórmula (I) + glifosato,

composto de fórmula (I) + halosulfuron, composto de fórmula (I) + halosulfuron-metila, composto de fórmula (I) + imazosulfuron, composto de fórmula I + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), composto de fórmula (I) + MCPA, composto de fórmula (I) + mefenacet, composto de fórmula (I) + mesotriona, composto de fórmula (I) + metamifop, composto de fórmula I + metazosulfuron (NC-620, CAS RN 868680-84-6), composto de fórmula (I) + metsulfuron, composto de fórmula (I) + metsulfuron-metila, composto de fórmula (I) + glifosatode n-metila, composto de fórmula (I) + ortosulfamuron, composto de fórmula (I) + orizalin, composto de fórmula (I) + oxadiargila, composto de fórmula (I) + oxadiazon, composto de fórmula (I) + dicloreto de paraquat, composto de fórmula (I) + pendimetalina, composto de fórmula (I) + penoxsulam, composto de fórmula (I) + pretilaclor, composto de fórmula (I) + profoxidim, composto de fórmula (I) + propanil, composto de fórmula I + propirisulfuron (TH-547, CAS RN 570415-88-2), composto de fórmula (I) + pirazolinato, composto de fórmula (I) + pirazosulfuron, composto de fórmula (I) + pirazosulfuron-etila, composto de fórmula (I) + pirazoxifen, composto de fórmula (I) + piribenzoxim, composto de fórmula (I) + piriftalid, composto de fórmula (I) + piriminobac, composto de fórmula (I) + piriminobac-metila, composto de fórmula (I) + pirimisulfan, composto de fórmula (I) + quinclorac, composto de fórmula (I) + tefuriltriona, composto de fórmula (I) + triasulfuron e composto de fórmula (I) + trinexapac-etila, onde as misturas compreendendo um composto de fórmula (I) + azimsulfuron, composto de fórmula (I) + bensulfuron, composto de fórmula (I) + bensulfuron-metila, composto de fórmula (I) + benzobiciclon, composto de fórmula (I) + benzofenap, composto de fórmula (I) + bispiribac, composto de fórmula (I) + bispiribac-sódio, composto de fórmula (I) + clomazona, composto de fórmula (I) + clomeprop, composto de fórmula (I) + cihalofof, composto de fórmula (I) + cihalofof-butila, composto de fórmula (I) + 2,4-D, composto de fórmula (I) + daimuron, composto de fórmula (I) + dicamba, composto de fórmula (I)

+ esprocarb, composto de fórmula (I) + etoxisulfuron, composto de fórmula (I) + fenoxaprop-P, composto de fórmula (I) + fenoxaprop-P-etila, composto de fórmula I + fenoxasulfona (CAS RN 639826-16-7), composto de fórmula (I) + fentrazamida, composto de fórmula (I) + florasulam, composto de
5 fórmula (I) + halosulfuron, composto de fórmula (I) + halosulfuron-metila, composto de fórmula (I) + imazosulfuron, composto de fórmula I + ipfencarbazona (CAS RN 212201-70-2), composto de fórmula (I) + MCPA, composto de fórmula (I) + mefenacet, composto de fórmula (I) + mesotriona, composto de fórmula I + metazosulfuron (NC-620, CAS RN 868680-84-6),
10 composto de fórmula (I) + metsulfuron, composto de fórmula (I) + metsulfuron-metila, composto de fórmula (I) + ortosulfamuron, composto de fórmula (I) + oxadiargila, composto de fórmula (I) + oxadiazon, composto de fórmula (I) + pendimetalin, composto de fórmula (I) + penoxsulam, composto de fórmula (I) + pretilaclor, composto de fórmula I + propirisulfuron (TH-
15 547, CAS RN 570415-88-2), composto de fórmula (I) + pirazolinato, composto de fórmula (I) + pirazosulfuron, composto de fórmula (I) + pirazosulfuron-etila, composto de fórmula (I) + pirazoxifen, composto de fórmula (I) + piribenzoxim, composto de fórmula (I) + piriftalid, composto de fórmula (I) + piriminobac, composto de fórmula (I) + piriminobac-metila,
20 composto de fórmula (I) + pirimisulfan, composto de fórmula (I) + quinclorac, composto de fórmula (I) + tefuriltriona, composto de fórmula (I) + triasulfuron e composto de fórmula (I) + trinexapac-etila são particularmente preferidos.

Os compostos de fórmula I de acordo com a invenção também
25 podem ser usados em combinação com agentes de proteção. Preferivelmente, nestas misturas, o composto da fórmula I é um dos compostos listados nas Tabelas 1 a 39 abaixo. As seguintes misturas com agentes de proteção, especialmente, são levadas em consideração:

composto de fórmula I + cloquintocet-mexila, composto de

fórmula I + ácido cloquintocet e sais do mesmo, composto de fórmula I + fenclorazol-etila, composto de fórmula I + ácido fenclorazol e sais do mesmo, composto de fórmula I + mefenpir-dietila, composto de fórmula I + diácido de mefenpir, composto de fórmula I + isoxadifen-etila, composto de fórmula I + ácido de isoxadifen, composto de fórmula I + furilazol, composto de fórmula I + isômero R de furilazol, composto de fórmula (I) + N-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]benzenossulfonamida, composto de fórmula I + benoxacor, composto de fórmula I + diclormid, composto de fórmula I + AD-67, composto de fórmula I + oxabetrinil, composto de fórmula I + ciometrinil, composto de fórmula I + isômero Z de ciometrinila, composto de fórmula I + fenclorim, composto de fórmula I + ciprosulfamida, composto de fórmula I + anidrido naftálico, composto de fórmula I + flurazol, composto de fórmula I + CL 304,415, composto de fórmula I + diciclonon, composto de fórmula I + fluxofenim, composto de fórmula I + DKA-24, composto de fórmula I + R-29148 e composto de fórmula I + PPG-1292. Um efeito de proteção também pode ser observado para as misturas composto da fórmula I + dimron, composto da fórmula I + MCPA, composto da fórmula I + mecoprop e composto da fórmula I + mecoprop-P.

Os agentes de segurança e herbicidas acima mencionados são descritos, por exemplo, no Pesticide Manual, 12^a. ed, British Crop Protection Council, 2000. R-29148 é descrito, por exemplo, por P.B. Goldsbrough *et al.*, Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 e referências, PPG-1292 é conhecido de WO09211761 e N-(2-metóxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]benzenossulfonamida é conhecida de EP365484.

Benoxacor, cloquintocet-mexila, ciprosulfamida, mefenpir-dietila e N-(2-metóxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]benzenossulfonamida são especialmente preferidos, em que cloquintocet-mexil é particularmente valioso.

A taxa de aplicação de agente de proteção relativa ao herbicida

é muito dependente do modo de aplicação. No caso de tratamento no campo, geralmente de 0,001 a 5,0 kg de agente de proteção/ha, preferivelmente de 0,001 a 0,5 kg de agente de proteção/ha, e geralmente de 0,001 a 2 kg de herbicida/ha, mas preferivelmente de 0,005 a 1 kg/ha, são aplicados.

5 As composições herbicidas de acordo com a invenção são apropriadas por todos os métodos de aplicação comuns em agricultura, como, por exemplo, aplicação pre-emergência, aplicação pos-emergência e envoltório de semente. Dependendo do uso pretendido, os agentes de segurança podem ser usados para o pré-tratamento do material de semente da
10 planta de cultura (envoltório da semente ou mudas) ou introduzido no solo antes ou após a semeadura, seguido pela aplicação do composto de fórmula (I) (sem proteção) opcionalmente em combinação com um co-herbicida. Ele pode, no entanto, também ser aplicado sozinho ou junto com o herbicida antes ou após a emergência das plantas. O tratamento das plantas ou do material de
15 semente com o agente de proteção pode assim ocorrer em princípio independentemente do momento de aplicação do herbicida. O tratamento da planta para aplicação simultânea do herbicida e agente de proteção (por exemplo, na forma de mistura de tanque) é geralmente preferido. A taxa de aplicação de agente de proteção relativa ao herbicida é muito dependente do
20 modo de aplicação. No caso de tratamento no campo, geralmente de 0,001 a 5,0 kg de agente de proteção/ha, preferivelmente 0,001 a 0,5 kg de agente de proteção/ha, são aplicados. No caso de envoltório de semente, geralmente de 0,001 a 10 g de agente de proteção/kg de semente, preferivelmente de 0,05 a 2 g de agente de proteção/kg de semente, são aplicados. Quando o agente de
25 proteção é aplicado em forma líquida, com embeбimento da semente, logo antes da semeadura, é vantajoso usar soluções de agente de proteção que contém o ingrediente ativo em uma concentração de 1 a 10 000 ppm, preferivelmente de 100 a 1000 ppm.

Prefere-se aplicar o outro herbicida junto com um dos agentes

de segurança mencionados acima.

Os seguintes Exemplos ilustram a invenção ainda mas não limitam a invenção.

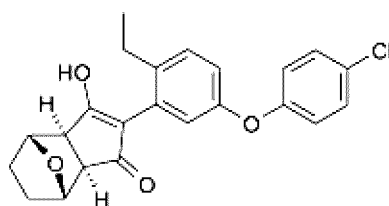
Exemplos de Preparação:

- 5 Os versados na arte irão apreciar que alguns compostos descritos abaixo são β -cetoenóis e como tal podem existir como um tautômero único ou mistura de tautômeros de ceto-enol e dicetona, como descrito, por exemplo, por J. March, Advanced Organic Chemistry, 3^a. Ed., John Wiley and Sons. Os compostos abaixo, e na Tabela T1 são desenhados
- 10 como um tautômero de enol único, mas deve ser deduzido que esta descrição cobre tanto a forma de dicetona como quaisquer enóis possíveis que poderiam surgir através de tautomerismo. Onde mais de um tautômero é observado em RMN de prótons, os dados mostrados são para a mistura de tautômeros. Além disso, alguns dos compostos mostrados abaixo são dados como enantiômeros
- 15 únicos para os fins de simplicidade, mas salvo especificado como enantiômeros únicos, estas estruturas devem ser construídas como representando uma mistura de enantiômeros em qualquer relação. Adicionalmente alguns dos compostos podem existir como diastereoisômeros, e deve ser deduzido que estes podem estar presentes como diastereoisômeros
- 20 únicos ou como uma mistura de diastereoisômeros em qualquer relação.

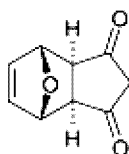
Dentro da seção detalhada experimental, o tautômero de dicetona é escolhido para fins de nomeação, mesmo se o tautômero predominante estiver na forma de enol.

Exemplo 1

- 25 Preparação de *meso*-(1R,2S,6R,7S)-4-[5-(4-clorofenóxi)-2-etilfenil]-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona

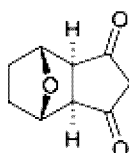


Etapa 1: Preparação de *meso*-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona.



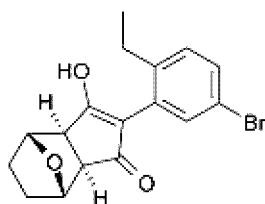
Furano (13,9 ml, 0,19 mol) é adicionado a ciclopenteno-1,4-diona (18,4 g, 0,19 mol) e a mistura de reação é agitada em temperatura ambiente durante 5 dias. A mistura é diluída com metanol e *meso*-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona é coletada por filtração, e usada sem outra purificação na próxima etapa.

Etapa 2: Preparação de *meso*-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano-3,5-diona.



meso-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-diona (2,1 g, 12,8 mmol), é dissolvido em metanol quente (180 ml) e a mistura é deixada resfriar em temperatura ambiente. A mistura é então hidrogenada na presença de 5% paládio em carbono (aproximadamente 50 mg) a 3,5 bar durante 4 horas. O catalisador é removido por filtração através de terra diatomácea e o filtrado é concentrado sob pressão reduzida para dar *meso*-(1R,2S,6R,7S)-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano-3,5-diona.

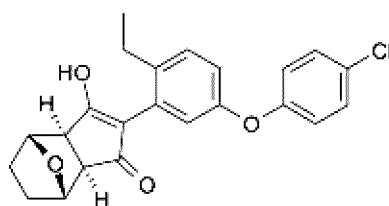
Etapa 3: Preparação de *meso*-(1R,2S,6R,7S)-4-[5-bromo-2-etilfenil]-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]-decano-3,5-diona.



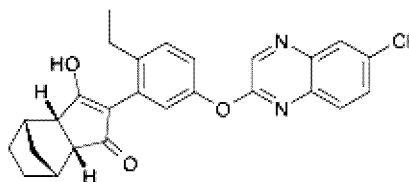
Triacetato de 5-bromo-2-etilfenila de chumbo (13,0 g, 9,0 mmol) é adicionado em porções, durante 20 minutos, a uma solução de *meso*-

(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano-3,5-diona (1,0 g, 6,0 mmol) e 4-dimetilaminopiridina (3,67 g, 30 mmol) em tolueno (10 ml) e clorofórmio (40 ml) e a mistura é agitada a 80°C durante 4 horas. A mistura é resfriada em temperatura ambiente, 2M ácido clorídrico aquoso (40 ml) é adicionado e a
 5 mistura é vigorosamente agitada durante 15 minutos. A mistura é filtrada através de terra diatomácea, a torta de filtro lavada com diclorometano (40 ml). A fase orgânica é coletada, e a fase aquosa é extraída com diclorometano. As soluções orgânicas são combinadas, secadas sobre sulfato de magnésio anidro, filtradas e o filtrado é evaporado sob pressão reduzida. O resíduo é
 10 purificado por cromatografia de coluna em sílica gel para dar *meso*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-[5-bromo-2-etilfenil]-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]-decano-3,5-diona.

Etapa 5: Preparação de *meso*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-[5-(4-clorofenóxi)-2-etilfenil]-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano-3,5-diona.

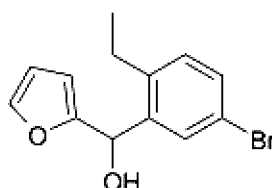


15 Uma mistura de *meso*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-[5-bromo-2-etilfenil]-10-oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]-decano-3,5-diona (100 mg, 0,29 mmol), 4-clorofenol (44 mg, 0,34 mmol), carbonato de cézio (187 mg, 0,57 mmol) e trifluorometanossulfonato de cobre (II) (5 mg, 0,01 mmol) em 1,2-dimetoxietano (3 ml) é aquecida a 150 °C sob irradiação de microondas
 20 durante 30 minutos. A mistura é resfriada em temperatura ambiente, despejada em 2M ácido clorídrico aquoso e extraída com acetato de etila. O extrato orgânico é lavado com salmoura, secado sobre sulfato de magnésio anidro, filtrado e o filtrado é evaporado sob pressão reduzida. O resíduo é purificado por HPLC preparativo de fase reversa para dar *meso*-(1*R*,2*S*,6*R*,7*S*)-4-[5-(4-clorofenóxi)-2-etilfenil]-10-
 25 oxatriciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano-3,5-diona.

Exemplo 2Preparação de *meso*-(3a*S*,4*S*,7*R*,7a*R*)-2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-ilóxi)-2-etilfenil] hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona

Etapa 1: Preparação de (5-bromo-2-etilfenil) furano-2-

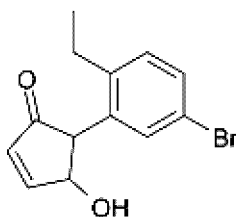
5 ilmetanol



4-Bromo-2-iodoetila benzeno (50,0 g, 160,8 mmol) é dissolvido em tetraidrofurano anidro (250 ml) e resfriado a -70°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Cloreto de isopropilmagnésio (2M de solução em THF, 100 ml, 200 mmol) é adicionado em gotas com agitação vigorosa durante 40 minutos, mantendo a temperatura interna abaixo de -60°C por resfriamento externo. Quando a adição é completa, a reação é agitada a -70°C durante 20 minutos então deixada aquecer em temperatura ambiente durante 1h 20 minutos. A mistura de reação é então resfriada a -70°C e a solução de 2-furaldeído (16 ml, 18,6 g, 190 mmol) em tetraidrofurano (50 ml) é adicionada em gotas durante 40 minutos. Na conclusão da adição, a reação é deixada aquecer em temperatura ambiente e agitada em temperatura ambiente durante 3 horas. Uma solução de cloreto de amônio aquoso saturado (~500 ml) é adicionada e a mistura é extraída em acetato de etila. As soluções orgânicas são combinadas, lavadas com salmoura, secadas sobre sulfato de magnésio anidro e concentradas sob pressão reduzida. O resíduo é ainda purificado por cromatografia de coluna em sílica gel para dar (5-bromo-2-etilfenil) furano-2-ilmetanol (40,7 g).

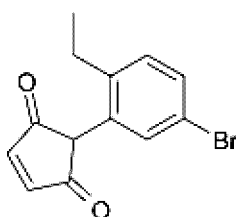
Etapa 2: Preparação de 5-(5-bromo-2-etilfenil)-4-

hidroxíciclopent-2-enona



Uma solução de (5-bromo-2-etilfenil) furano-2-ilmetanol (40,73 g, 145 mmol) em acetona (1150 ml) e água (170 ml) é aquecida a 55°C e 30 gotas de ácido polifosfórico são adicionados. A mistura é agitada a 55 °C durante 44 horas, então resfriada em temperatura ambiente. A mistura de reação é concentrada sob pressão reduzida para remover mais da acetona então acetato de etila (500 ml) é adicionado, e a mistura de reação é dividida. A fase aquosa é extraída em acetato de etila e as soluções orgânicas são combinadas, lavadas com uma solução de bicarbonato de sódio aquoso saturado e salmoura, secadas sobre sulfato de magnésio anidro, filtradas e o filtrado é concentrado sob pressão reduzida. O resíduo é purificado por cromatografia de coluna em sílica gel para dar 5-(5-bromo-2-etilfenil)-4-hidroxíciclopent-2-enona (33,67 g).

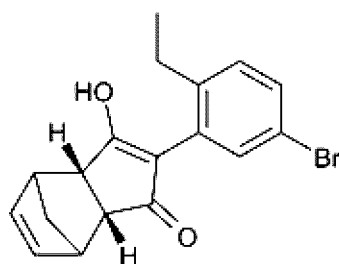
Etapa 3: Preparação de 2-(5-bromo-2-etilfenil) ciclopent-4-eno-1,3-diona



Reagente de Jones (75 ml de 1,67 M solução, 125 mmol) é adicionado em gotas durante 30 minutos a uma solução resfriada (em banho de gelo) de 5-(5-bromo-4-etilfenil)-4-hidroxíciclopent-2-enona (33 g, 117 mmol) em acetona (400 ml). A mistura é agitada durante 20 minutos, então o banho de resfriamento é removido e a mistura é agitada durante 1 hora em temperatura ambiente. Isopropanol (150 ml) é adicionado à suspensão amarela e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 2 horas. A

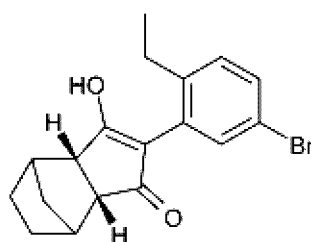
mistura é diluída com acetato de etila e lavada com salmoura, secada sobre sulfato de magnésio anidro, filtrada e o filtrado é evaporado sob pressão reduzida para dar 2-(5-bromo-2-etilfenil) ciclopent-4-eno-1,3-diona (32,17g).

5 Etapa 4: Preparação de *meso*-(3aS,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona



Diciclopentadieno (25 ml) é quebrado por aquecimento a 180°C, de acordo com os procedimentos conhecidos (Elements of Organometallic Chemistry, F R Hartley, página 92-94) e ciclopentadieno (aproximadamente 10 ml), é destilado em um frasco de coleta contendo 2-(5-bromo-2-etilfenil) ciclopent-4-eno-1,3-diona (2,6 g, 9,2 mmol), resfriado em um banho de gelo-sal. A mistura de reação resultante é agitada a 0-5°C durante 2 horas, então em temperatura ambiente durante 18 horas. Iso-hexano (250 mL) é adicionado na mistura de reação e o sólido branco resultante é filtrado e lavado com iso-hexano para dar *meso*-(3aS,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (2,99 g) usado sem
15 outra purificação na próxima etapa.

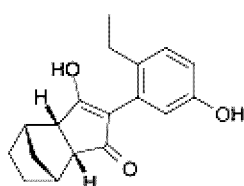
Etapa 5: Preparação de *meso*-(3aS,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-hexahidro-4,7-metano-indeno-1,3-diona



meso-(3aS,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahidro-
20 4,7-metanoindeno-1,3-diona (2,99 g, 8,67 mmol) é dissolvida em metanol

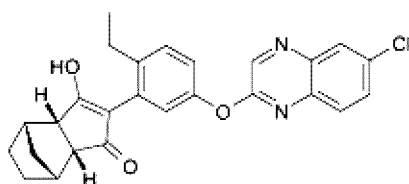
(400 ml) e hidrogenada em duas porções na presença de 5% de paládio em carbono (aproximadamente 200 mg) a 3,5 bar durante 2 horas. O catalisador é removido por filtração através de terra diatomácea e o filtrado é concentrado sob pressão reduzida para dar *meso*-(3aS,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-hexahidro-4,7-metano-indeno-1,3-diona (2,98 g).

Etapa 6: Preparação de *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(2-etil-5-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona



A uma solução de *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil) hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (1,0 g, 2,9 mmol), iodeto de cobre (II) (108 mg, 0,57 mmol) e L-prolina (33 mg, 0,28 mmol) é adicionada uma solução de 1M de hidróxido de sódio aquoso (8,9 ml, 8,9 mmol), e a mistura é aquecida a 200°C durante 2 horas sob irradiação de microondas. Após resfriamento em temperatura ambiente a mistura é diluída com acetato de etila então acidificada com 2M de ácido clorídrico e filtrada através de terra diatomácea (lavagem com acetato de etila adicional). A fase aquosa é ainda extraída em acetato de etila (x3) e os extratos orgânicos combinados são lavados com salmoura, secados sobre sulfato de magnésio, filtrados e o filtrado concentrado sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por cromatografia de coluna cintilante em sílica gel (eluente diclorometano/metanol) para dar *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(2-etil-5-hidroxifenil)hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona.

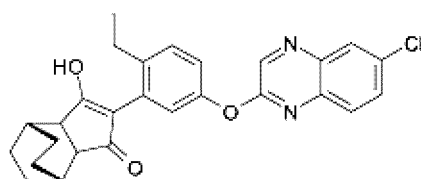
Etapa 7: Preparação de *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-ilóxi)-2-etilfenil] hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona



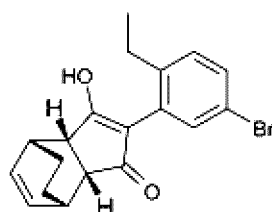
A uma mistura de *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-(2-etil-5-hidroxifenil) hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona (80 mg, 0,28 mmol) e carbonato de potássio anidro (90 mg, 0,56 mmol) é adicionada uma solução de 2,6-dicloroquinoxalina (67 mg, 0,34 mmol) em *N,N*-dimetilformamida anidro (2,0 ml), e a mistura é aquecida a 140°C durante 40 minutos sob irradiação de microondas. Após acidificação com 2M de ácido clorídrico aquoso a mistura é diluída com diclorometano então filtrada (lavagem com diclorometano adicional). A fase orgânica é concentrada sob pressão reduzida e o resíduo é purificado por HPLC preparativo em fase reversa para dar *meso*-(3aS,4S,7R,7aR)-2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-ilóxi)-2-etilfenil] hexahidro-4,7-metanoindeno-1,3-diona.

Exemplo 3

Preparação de 2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-ilóxi)-2-etilfenil] hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona



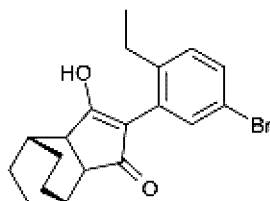
Etapa 1: Preparação de *meso*-(3aS,4R,7S,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-etano-indeno-1,3-diona



Iodeto de magnésio (897 mg, 3,22 mmol) é adicionado a uma solução de 2-(5-bromo-2-etilfenil) ciclopent-4-eno-1,3-diona (3,00 g, 10,7 mmol) em 1,3-ciclohexadieno (10 ml, 108 mmol), e a mistura é aquecida a 80°C durante 17 horas. A mistura é resfriada em temperatura ambiente e o solvente evaporado sob pressão reduzida. Trituração com iso-hexano dá *meso*-(3aS,4R,7S,7aR)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-etano-

indeno-1,3-diona (4,638 g) como um sólido branco.

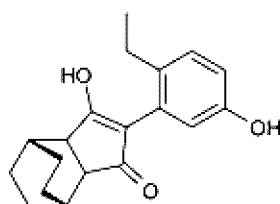
Etapa 2: Preparação de 2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona



meso-(3a*S*,4*R*,7*S*,7a*R*)-2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,7,7a-

5 tetrahidro-4,7-etano-indeno-1,3-diona (3,87 g, 10,8 mmol) é dissolvido em uma mistura de metanol (135 ml) e acetato de etila (45 ml) e hidrogenada durante 10% paládio em carvão vegetal a 25°C e 30 bar sob condições de fluxo contínuo (usando um H-cube® alimentado por ThalesNano Nanotechnology Inc. a CatCart® 10% paládio em cartucho de carvão vegetal, 10 e uma taxa de fluxo de 1,0 ml/ minuto). O solvente é evaporado e o resíduo é purificado por cromatografia de coluna em sílica gel, para dar 2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona (2,484 g) como um sólido branco indefinido.

15 Etapa 3: Preparação de 2-(2-etil-5-hidroxifenil) hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona

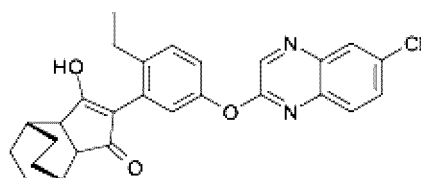


A uma solução de 2-(5-bromo-2-etilfenil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona (1,01 g, 2,8 mmol), iodeto de cobre (II) (108 mg, 0,57 mmol) e L-prolina (33 mg, 0,28 mmol) é adicionada uma solução de 1M de hidróxido de sódio aquoso (8,8 mL, 8,8 mmol), e a mistura 20 é então aquecida a 200°C durante 150 minutos sob irradiação de microondas. Após resfriamento em temperatura ambiente, a mistura é diluída com acetato de etila e então acidificada com 2M de ácido clorídrico e filtrada através de

terra diatomácea (lavagem com acetato de etila adicional). A fase aquosa é extraída em acetato de etila (x3) e os extratos orgânicos combinados são lavados com salmoura, secados sobre sulfato de magnésio, filtrados e o filtrado concentrado sob pressão reduzida. O resíduo é purificado por

5 cromatografia de coluna cintilante em sílica gel (eluente acetato de etila/isohexano) para dar 2-(2-etil-5-hidroxifenil) hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona.

Etapa 4: Preparação de 2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-ilóxi)-2-etilfenil] hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona

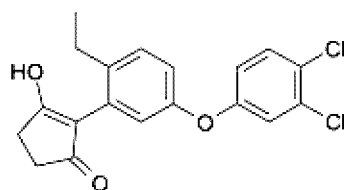


10 A uma mistura de 2-(2-etil-5-hidroxifenil) hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona (83 mg, 0,28 mmol) e carbonato de potássio anidro (90 mg, 0,56 mmol) é adicionada uma solução de 2,6-dicloroquinoxalina (67 mg, 0,34 mmol) em dimetilformamida anidro (2,0 ml), e a mistura é aquecida a 140°C durante 40 minutos sob irradiação de microondas. A mistura é

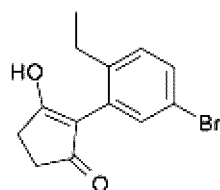
15 acidificada com 2M de ácido clorídrico aquoso e diluída com diclorometano então filtrada. A fase orgânica é concentrada sob pressão reduzida e o resíduo é purificado por HPLC preparativo em fase reversa para dar 2-[5-(6-cloroquinoxalin-2-ilóxi)-2-etilfenil] hexahidro-4,7-etanoindeno-1,3-diona.

Exemplo 4

20 Preparação de 2-[5-(3,4-diclorofenóxi)-2-etilfenil] ciclopentano-1,3-diona

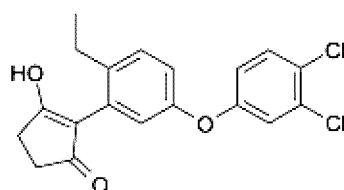


Etapa 1: Preparação de 2-(5-bromo-2-etilfenil) ciclopentano-1,3-diona



A uma suspensão de pó de zinco (13,9 g, 214 mmol) em ácido acético (270 ml) é adicionada uma solução de 2-(5-bromo-2-etilfenil) ciclopent-4-eno-1,3-diona (8,544 g, 31 mmol) em ácido acético (70 ml). A mistura de reação é agitada em temperatura ambiente durante 18 horas, então filtrada através de terra diatomácea e lavada com ácido acético e cuma concentrada sob pressão reduzida. O óleo bruto é submetido a azeotropo com tolueno (x 2) então concentrado *in vacuo* e purificado por cromatografia de coluna cintilante em sílica gel para dar 2-(5-bromo-2-etilfenil) ciclopentano-1,3-diona.

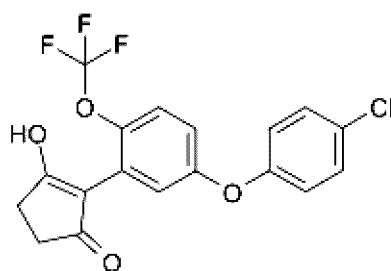
Etapa 2: Preparação de 2-[5-(3,4-diclorofenóxi)-2-etilfenil] ciclopentano-1,3-diona



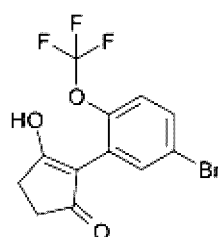
A uma mistura de 2-(5-bromo-2-etilfenil) ciclopentano-1,3-diona (0,200 g, 0,71 mmol), 3,4-diclorofenol (0,577 g, 3,56 mmol), carbonato de cério (0,502 g, 1,42 mmol), triflato de cobre (13 mg, 0,04 mmol) e peneiras moleculares (em pó) ativadas de 5Å (0,400 g) é adicionado tolueno anidro (2,5 ml). A mistura de reação é purgada com nitrogênio então aquecida a 160°C durante 1 hora sob irradiação de microondas. Após resfriamento em temperatura ambiente diclorometano é adicionado e a mistura é resfriada bruscamente com 2M de ácido clorídrico aquoso então filtrado. A fase orgânica é concentrada sob pressão reduzida para dar um óleo bruto que é purificado por HPLC preparativo em fase reversa para dar 2-[5-(3,4-diclorofenóxi)-2-etilfenil] ciclopentano-1,3-diona.

Exemplo 5

Preparação de 2-[5-(4-clorofenóxi)-2-trifluorometoxifenil] ciclopentano-1,3-diona



Etapa 1: Preparação de 2-(5-bromo-2-trifluorometoxifenil) ciclopentano-1,3-diona

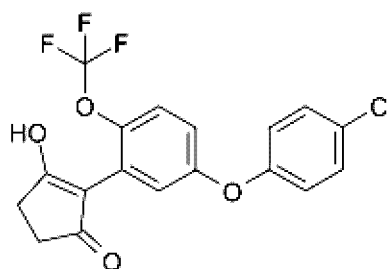


5 A uma solução de 5-bromo-2-trifluorometoxibenzaldeído (2,0 g, 7,43 mmol) em diclorometano anidro (40 ml) em temperatura ambiente é adicionado trifluoreto eterato de boro (1,13 ml, 8,92 mmol) então 1,2-bis (trimetilsilóxi) ciclobuteno (2,86 ml, 11,2 mmol). A mistura é agitada em temperatura ambiente durante 23 horas, seguido por adição de água destilada

10 (1,2 ml) e trifluoreto eterato de boro adicional (14,1 ml, 112 mmol). Após agitação durante 24 horas em temperatura ambiente a mistura de reação é então resfriada bruscamente com uma solução de cloreto de amônio aquoso saturado (50 ml) e extraída com diclorometano (2 x 50 ml). O produto bruto é extraído em 0,5 M de uma solução de carbonato de potássio aquoso (x3),

15 então a fase aquosa é acidificada a pH 1 com ácido clorídrico concentrado. Extração final com diclorometano (x3) é seguida por lavagem com salmoura então secagem sobre sulfato de magnésio. Filtração então concentração *in vacuo* dá um produto bruto que é purificado por HPLC preparativo em fase reversa para dar 2-(5-bromo-2-trifluorometoxifenil) ciclopentano-1,3-diona.

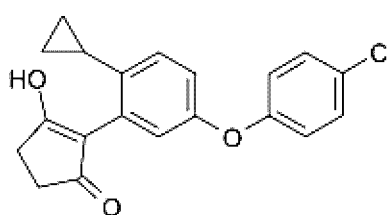
20 Etapa 2: Preparação de 2-[5-(4-clorofenóxi)-2-trifluorometoxifenil] ciclopentano-1,3-diona



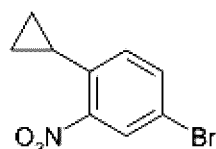
5 A uma mistura de 4-clorofenol (0,473 g, 3,69 mmol), carbonato de césio (0,521 g, 1,48 mmol), triflato de cobre (0,013 g, 0,04 mmol) e peneiras moleculares de 5 Å em pó (0,400 g) é adicionada uma solução de 2-(5-bromo-2-trifluorometoxifenil) ciclopentano-1,3-diona (0,249 g, 0,74 mmol) em tolueno anidro (3,5 ml). A mistura é lavada com nitrogênio e aquecida a 160°C durante 1 hora sob irradiação de microondas, então por mais 1h a 170°C. Após resfriamento em temperatura ambiente o produto bruto é dividido entre diclorometano (5 ml) e 2M de ácido clorídrico (5 ml), e a fase orgânica é separada então concentrada *in vacuo*. O resíduo é então purificado por cromatografia de coluna cintilante em sílica gel (eluente acetato de etila/iso-hexano) para dar 2-[5-(4-clorofenóxi)-2-trifluorometoxifenil] ciclopentano-1,3-diona como um sólido branco.

Exemplo 6

Preparação de 2-[5-(4-clorofenóxi)-2-ciclopropilfenil] ciclopentano-1,3-diona



15 Etapa 1: Preparação de 5-bromo-2-ciclopropilnitrobenzeno



A uma mistura de 4-bromo-1-iodo-2-nitrobenzeno (21,1g, 0,064mol) (descritos em Synthesis, (2008), (13), 2039-2044), ácido ciclopropil borônico (7,2 g, 0,083mol), triciclohexil fosfina (1,7 g,

0,0064mol) e fosfato de potássio (50,0 g, 0,24 mol) são adicionado toluenos (255ml) e água destilada (23 ml). A mistura agitada é desgaseificada então lavada com nitrogênio (ciclo repetido 3x), seguido por adição de acetato de paládio (II) (0,70 g, 0,00 32mol) e aquecimento a 100°C durante a noite. Após

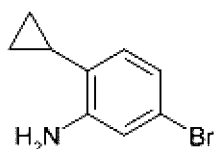
5 resfriamento em temperatura ambiente a mistura é resfriada bruscamente com água destilada e extraída com acetato de etila (x 3). Todas as frações orgânicas são combinadas, lavadas com água destilada então salmoura, e secadas sobre sulfato de magnésio. A concentração *in vacuo* dá uma mistura

10 aproximada de 6:4 de 5-bromo-2-ciclopropilnitrobenzeno e 4-bromo-1-iodo-2-nitrobenzeno (11,9 g) como um óleo marrom. A esta mistura bruta é então adicionado ácido ciclopropil borônico adicional (1,8 g, 0,021 mol), triciclohexilfosfina (0,43 g, 0,0016 mol), acetato de paládio (0,18 g, 0,0008 mol), fosfato de potássio (12,5 g, 0,06 mol), tolueno (65 ml) e água (6 ml). Após aquecer a 100°C durante a noite a suspensão é deixada resfriar em

15 temperatura ambiente e a mistura é resfriada bruscamente com água destilada e extraída com acetato de etila (x 3). Todas as frações orgânicas são combinadas, lavadas com água destilada então salmoura, e secadas sobre sulfato de magnésio. A concentração *in vacuo* dá um produto bruto que é purificado por cromatografia de coluna cintilante em sílica gel para dar uma

20 mistura de 5-bromo-2-ciclopropilnitrobenzeno, 3-bromo-nitrobenzeno e 2,5-diciclopropil-nitrobenzeno que é usado na próxima etapa sem outra purificação.

Etapa 2: Preparação de 5-bromo-2-ciclopropilanilina

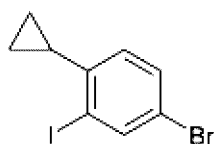


Cloreto de estanho (II) (16,0 g, 0,10 mol) é adicionado em

25 uma porção para uma solução de 5-bromo-2-ciclopropilnitrobenzeno bruto (8,68 g) em etanol (190 ml) e água (1,9 ml). A mistura de reação é agitada em

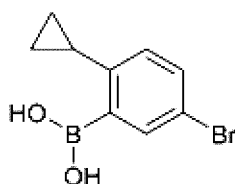
temperatura ambiente durante a noite, seguido por adição de mais cloreto de estanho (II) (28 g, 0,175 mol) e agitação adicional durante a noite. Após concentração *in vacuo* gelo é adicionado, e a solução é tornada básica com 2M de hidróxido de sódio aquoso. Após extração com acetato de etila (x 2) a fase orgânica é lavada novamente com 2M de hidróxido de sódio aquoso, então também água destilada e salmoura. Após secagem sobre sulfato de magnésio a solução é concentrada *in vacuo* para dar um óleo marrom que é purificado por cromatografia de coluna cintilante em sílica gel (eluente 9:1 isohexano/acetato de etila) para dar 5-bromo-2-ciclopropilanilina como um óleo marrom.

Etapa 4: Preparação de 5-bromo-2-ciclopropiliodobenzeno



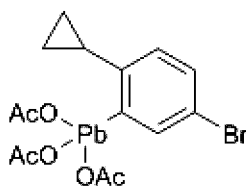
5-Bromo-2-ciclopropilanilina (4,74 g) é adicionada uma solução de ácido *para*-tolueno sulfônico monidratado (12,2 g, 0,064 mol) em acetonitrila (130 ml), seguido por agitação durante 10 minutos em temperatura ambiente. A suspensão é então resfriada a 10°C e uma solução misturada de nitrito de sódio (8,9 g, 0,054 mol) e iodeto de potássio (3,1 g, 0,044 mol) em água (16 ml) é adicionada em gotas durante 30 minutos. Uma vez a adição está completa, a mistura de reação é deixada agitar a 10°C durante 20 minutos e então em temperatura ambiente durante 4 horas. A mistura de reação é basificada a pH 9-10 com bicarbonato de sódio aquoso, seguido por adição de acetato de etila e 10% de metabissulfito de sódio aquoso. As fases são separadas e a camada aquosa é extraída novamente com acetato de etila (x 2). Os orgânicos são combinados, lavados com salmoura, secados sobre sulfato de magnésio então concentrados *in vacuo* para dar o produto bruto que é purificado por cromatografia de coluna cintilante em sílica gel (eluente isohexano) para dar 5-bromo-2-ciclopropiliodobenzeno como um óleo incolor.

Etapa 5: Preparação de ácido 5-bromo-2-ciclopropilfenil borônico



A uma solução de 5-bromo-2-ciclopropiliodobenzeno (5,67 g, 0,018 mol) em tetraidrofurano anidro (32 ml) a -78°C é adicionado cloreto de isopropilmagnésio (9,5 ml, 0,019 mol, 2M de solução em THF) de tal taxa de modo a manter em temperatura abaixo de -60°C . Uma vez a adição está completa, a mistura de reação é agitada durante 20 minutos nesta temperatura e então deixada aquecer em temperatura ambiente e agitada durante um adicional de 2 horas. A solução é então resfriada novamente a -78°C e triisopropilborato (8,3 ml, 0,036 mol) é adicionado em gotas. Após agitação nesta temperatura durante 10 minutos a solução é deixada aquecer em temperatura ambiente e agitar durante um adicional de 2 horas. Após resfriamento brusco com 2M de ácido clorídrico aquoso (20 ml) a mistura de reação é diluída com água destilada então extraída com acetato de etila (x 3). As frações orgânicas são combinadas, lavadas com água destilada e salmoura, então secadas sobre sulfato de magnésio e concentradas *in vacuo*. O sólido bruto é submetido a azeotrope com tolueno (x 3) então triturado com isohexano para dar ácido 5-bromo-2-ciclopropilfenil borônico como um sólido creme.

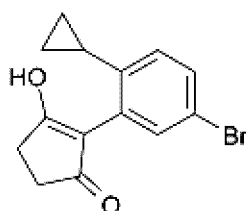
Etapa 6: Triacetato de 5-bromo-2-ciclopropilfenil de chumbo



A uma solução de acetato de chumbo (IV) (4,0 g, 0,0089 mol) e acetato de mercúrio (II) (139 mg, 0,45 mmol) em clorofórmio (12 ml) a 50°C é adicionado ácido 5-bromo-2-ciclopropilfenil borônico (2,0 g, 0,0083

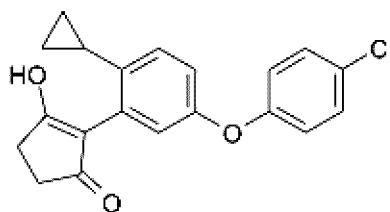
mol), e a solução é aquecida nesta temperatura durante 5 horas. Após resfriamento em temperatura ambiente a suspensão é ainda resfriada a 0°C e carbonato de potássio anidro (1,8 g) é adicionado com agitação rápida durante 2 minutos. A mistura de reação é então filtrada (lavagem com clorofórmio adicional), e o filtrado é concentrado até metade de seu volume original e o produto bruto é precipitado com hexanos. Outra concentração depois filtração fornecer triacetato de 5-bromo-2-ciclopropilfenil de chumbo como um sólido bege.

Etapa 7: Preparação de 2-(5-bromo-2-ciclopropilfenil) ciclopentano-1,3-diona



A uma solução de ciclopentano-1,3-diona (0,57 g, 0,0058 mol) e *N,N*-dimetilaminopiridina (3,64 g, 0,030 mol) em clorofórmio (33 ml) é adicionado tolueno (9ml) então triacetato de 5-bromo-2-ciclopropilfenil de chumbo (3,77 g, 0,0065 mol). Esta solução é aquecida a 80°C durante 20 horas então resfriada em temperatura ambiente e diluída com diclorometano e 2M de ácido clorídrico aquoso. A suspensão bifásica resultante é filtrada através de terra diatomácea e as duas fases são separadas. A camada orgânica é depois lavada com 2M ácido clorídrico aquoso e a fase aquosa é extraída novamente com diclorometano. Todas as frações orgânicas são combinadas, lavadas com salmoura, secadas sobre sulfato de magnésio então concentradas *in vacuo*. O produto bruto é finalmente purificado por cromatografia de coluna cintilante em sílica gel (eluente isohexano/acetato de etila) para dar 2-(5-bromo-2-ciclopropilfenil) ciclopentano-1,3-diona como um sólido amarelo pálido.

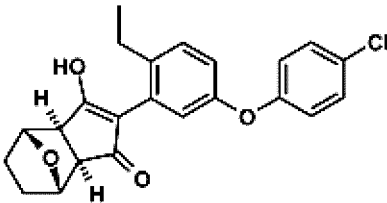
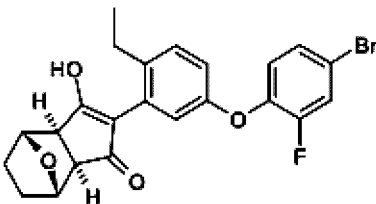
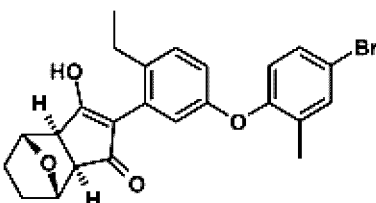
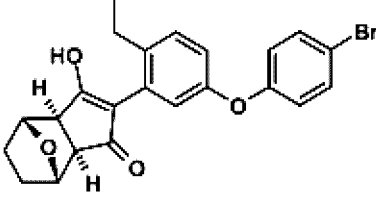
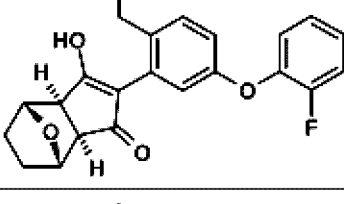
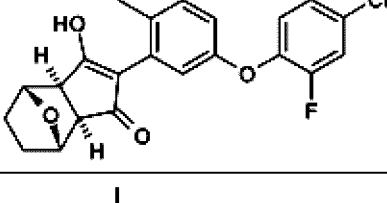
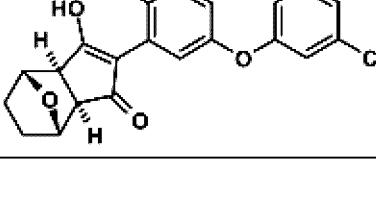
Etapa 8: Preparação de 2-[5-(4-clorofenóxi)-2-ciclopropilfenil] ciclopentano-1,3-diona

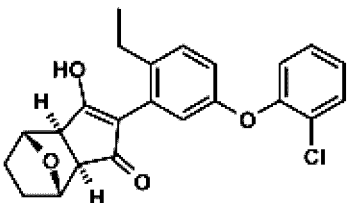
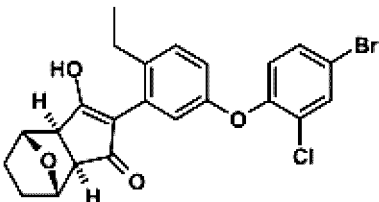
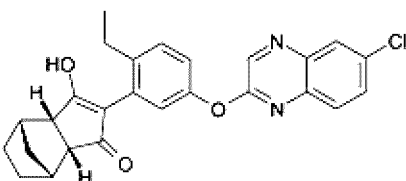
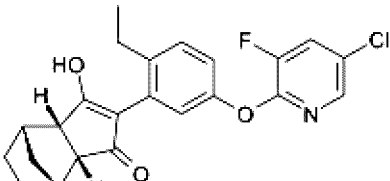
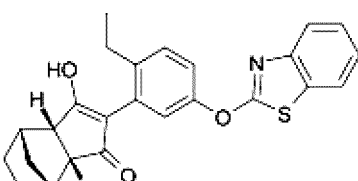
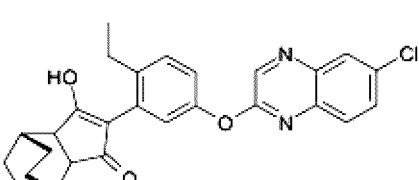


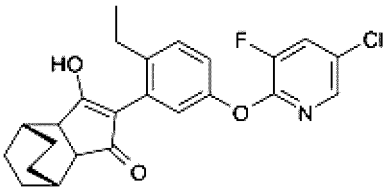
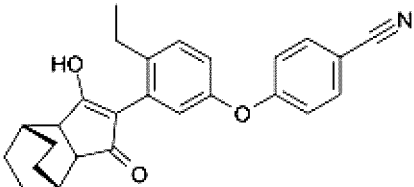
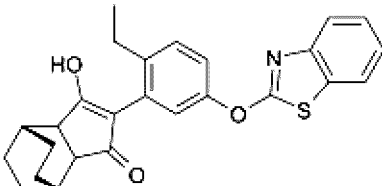
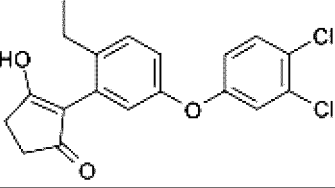
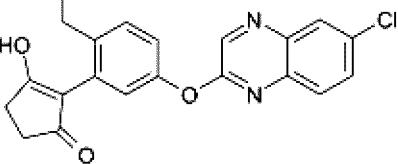
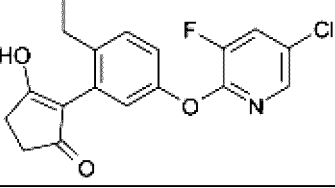
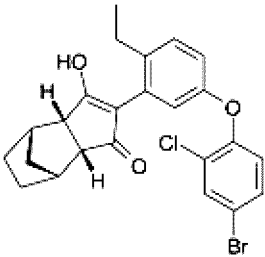
A uma mistura de 2-(5-bromo-2-ciclopropilfenil) ciclopentano-1,3-diona (0,254 g, 0,062 mmol), 4-clorofenol (0,400 g, 3,11 mmol), fluoreto de cézio (0,440 g, 1,25 mmol) e triflato de cobre (II) (11 mg, 0,03 mmol) são adicionadas peneiras moleculares em pó de 4Å (0,40 g) e tolueno anidro (3,5 ml). Esta mistura é então aquecida a 160°C durante 1 hora sob irradiação de microondas, deixada resfriar em temperatura ambiente então resfriada bruscamente com 2M de ácido clorídrico. A mistura de reação é extraída com diclorometano (x 3), então os orgânicos combinados são lavados com salmoura, secados sobre sulfato de magnésio e concentrados *in vacuo*. O produto bruto é purificado por HPLC preparativo em fase reversa para dar 2-[5-(4-clorofenóxi)-2-ciclopropilfenil] ciclopentano-1,3-diona como um sólido branco.

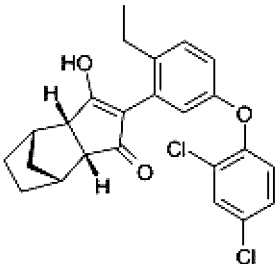
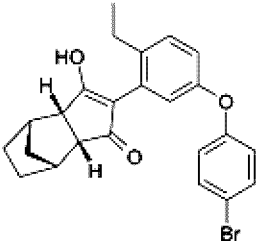
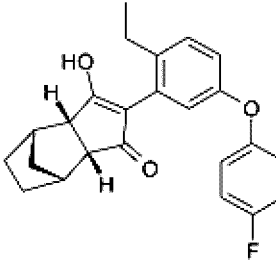
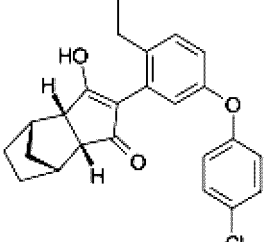
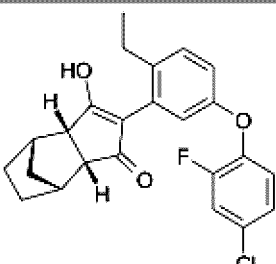
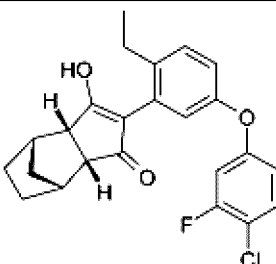
Os compostos adicionais na tabela T1 abaixo foram preparados por métodos similares usando materiais de partida apropriados.

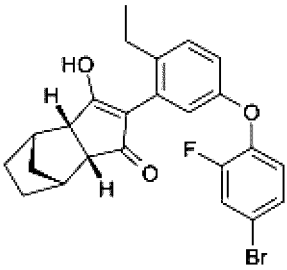
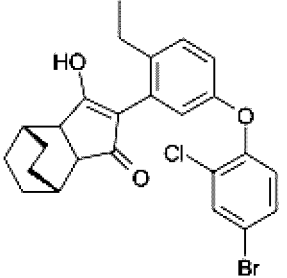
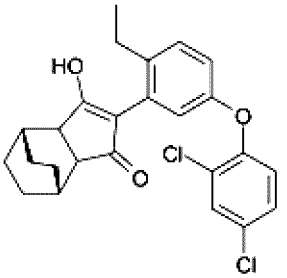
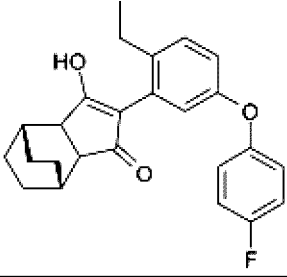
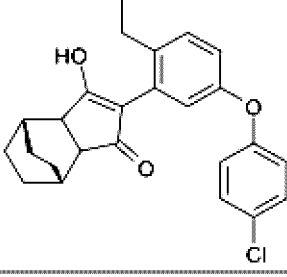
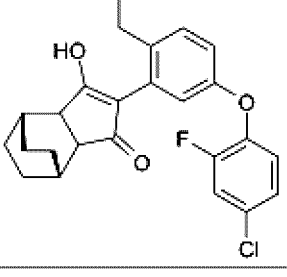
Tabela T1

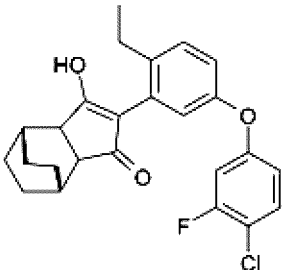
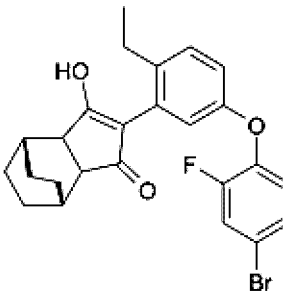
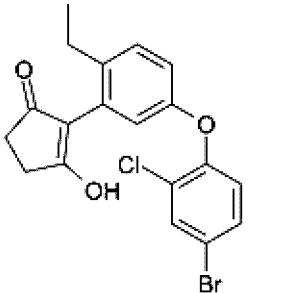
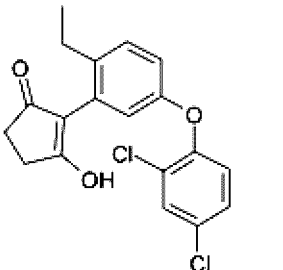
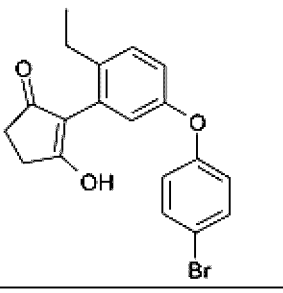
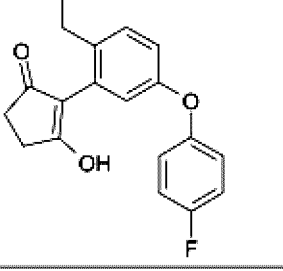
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-1		CDCl ₃ + 2 gotas d ₆ -DMSO δ 7,23 (m, 3H), 6,94 (m, 2H), 6,88 (dd, 1H), 6,73-6,80 (br, m, 1H), 4,68 (m, 2H), 2,73 (br, m, 2H), 2,50 (q, 2H), 1,82 (m, 2H), 1,56 (m, 2H), 1,12 (t, 3H),
A-2		CDCl ₃ + 2 gotas d ₆ -DMSO δ 7,31 (m, 1H), 7,20 (m, 2H), 6,95 (m, 1H), 6,86 (dd, 1H), 6,79-6,71 (br, m, 1H), 4,68 (m, 2H), 2,92-2,54 (br, m, 2H), 2,49 (q, 2H), 1,88-1,75 (m, 2H), 1,56 (dd, 2H), 1,11 (t, 3H),
A-3		d ₄ -MeOH δ 7,39 (m, 1H), 7,25 (dd, 1H), 7,21 (d, 1H), 6,79 (m, 2H), 6,56-6,52 (br m, 1H), 4,58 (t, 2H), 2,81 (s, 2H), 2,43 (q, 2H), 2,22 (s, 3H), 1,83-1,76 (m, 2H), 1,64 (m, 2H), 1,06 (t, 3H),
A-4		d ₄ -MeOH δ 7,43 (m, 2H), 7,25 (dd, 1H), 6,93-6,86 (m, 3H), 6,65 (d, 1H), 4,58 (t, 2H), 2,82 (s, 2H), 2,43 (q, 2H), 1,83-1,76 (m, 2H), 1,64 (m, 2H), 1,08 (t, 3H),
A-5		d ₄ -MeOH δ 7,25-7,14 (m, 2H), 7,14-7,03 (m, 3H), 6,84 (dd, 1H), 6,60 (br s, 1H), 4,58 (m, 2H), 2,81 (s, 2H), 2,43 (q, 2H), 1,83-1,75 (m, 2H), 1,64 (m, 2H), 1,06 (t, 3H),
A-6		d ₄ -MeOH δ 7,30 (m, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,13 (m, 1H), 7,06 (t, 1H), 6,87 (m, 1H), 6,61 (s, 1H), 4,58 (m, 2H), 2,82 (s, 2H), 2,44 (q, 2H), 1,85-1,75 (m, 2H), 1,64 (m, 2H), 1,07 (t, 3H),
A-7		d ₄ -MeOH δ 7,37-7,27 (m, 2H), 7,08 (m, 1H), 7,01 (m, 1H), 6,94 (m, 2H), 6,71 (m, 1H), 4,62 (t, 2H), 2,86 (s, 2H), 2,49 (q, 2H), 1,87-1,78 (m, 2H), 1,67 (m, 2H), 1,12 (t, 3H),

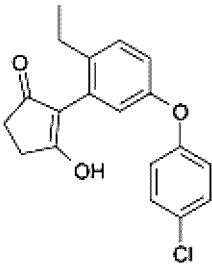
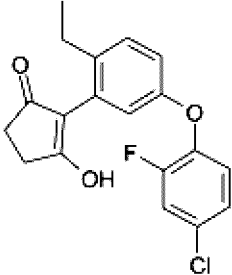
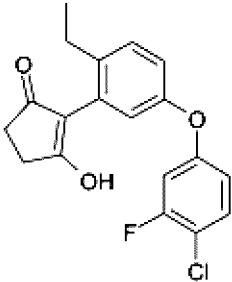
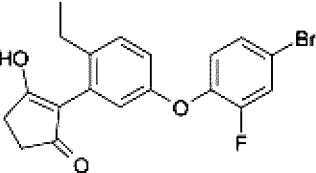
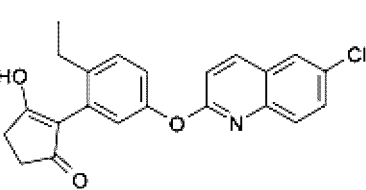
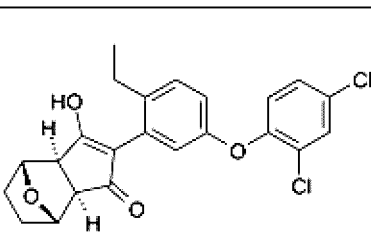
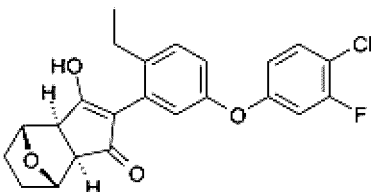
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-8		d ₄ -MeOH δ 7,48 (m, 1H), 7,31-7,23 (m, 2H), 7,11 (m, 1H), 7,04 (m, 1H), 6,86 (m, 1H), 6,63 (br s, 1H), 4,62 (m, 2H), 2,85 (s, 2H), 2,48 (q, 2H), 1,86-1,78 (m, 2H), 1,67 (m, 2H), 1,10 (t, 3H),
A-9		d ₆ -DMSO δ 7,79 (d, 1H), 7,46 (dd, 1H), 7,17 (d, 1H), 6,90 (d, 1H), 6,81 (dd, 1H), 6,47 (d, 1H), 4,43 (s, 2H), 2,67 (s, 2H), 2,33 (q, 2H), 1,59 (m, 2H), 1,47 (m, 2H), 0,96 (t, 3H),
A-10		d ₄ -MeOH δ 8,72 (s, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,73 – 7,66 (m, 2H), 7,38 (d, 1H), 7,19 (dd, 1H), 6,93 (d, 1H), 3,05 (s, 2H), 2,63 – 2,57 (m, 4H), 1,77 – 1,75 (m, 1H), 1,68 – 1,66 (m, 1H), 1,53 – 1,47 (br, m, 2H), 1,42 – 1,32 (br, m, 2H), 1,18 (t, 3H),
A-11		d ₄ -MeOH δ 7,86 (d, 1H), 7,82 (dd, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,04 (dd, 1H), 6,77 (d, 1H), 3,04 (s, 2H), 2,62 (s, 2H), 2,56 – 2,54 (m, 2H), 1,77 – 1,74 (m, 1H), 1,68 – 1,65 (m, 1H), 1,53 – 1,51 (br, m, 2H), 1,36 – 1,35 (br, m, 2H), 1,14 (t, 3H),
A-12		d ₄ -MeOH δ 7,74 (d, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,41 – 7,37 (m, 2H), 7,30 – 7,24 (m, 2H), 7,00 (d, 1H), 3,04 (s, 2H), 2,62 – 2,57 (m, 4H), 1,76 – 1,73 (m, 1H), 1,67 – 1,64 (m, 1H), 1,52 (br, d, 2H), 1,37 (br, d, 2H), 1,67 (t, 3H),
A-13		d ₄ -MeOH δ 8,74 (s, 1H), 8,05 (d, 1H), 7,24 – 7,68 (m, 2H), 7,41 (d, 1H), 7,22 (dd, 1H), 6,97 (d, 1H), 2,79 (s, 2H), 2,60 (q, 2H), 2,09 (s, 2H), 1,78 – 1,71 (m, 4H), 1,61 – 1,59 (br, m, 2H), 1,45 – 1,43 (br, m, 2H), 1,19 (t, 3H),

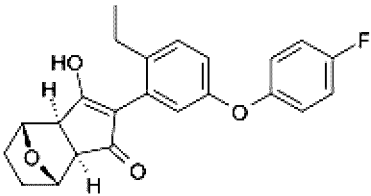
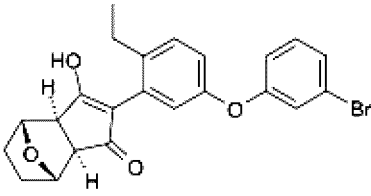
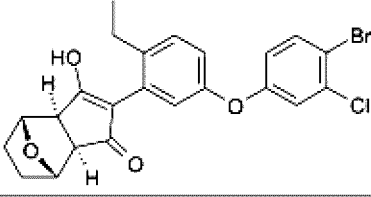
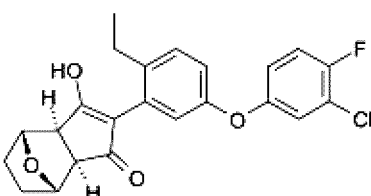
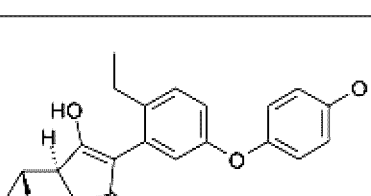
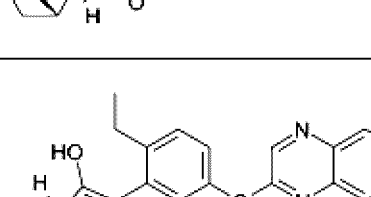
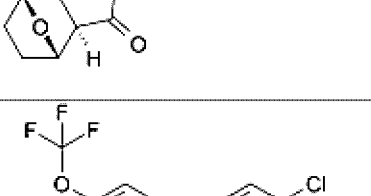
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-14		d ₄ -MeOH δ 7,89 (d, 1H), 7,83 (dd, 1H), 7,34 (d, 1H), 7,07 (dd, 1H), 6,82 (d, 1H), 2,79 (s, 2H), 2,56 (q, 2H), 2,09 (s, 2H), 1,80 – 1,69 (m, 4H), 1,59 (br, d, 2H), 1,45 (br, d, 2H), 1,15 (t, 3H),
A-15		d ₄ -MeOH δ 7,73 – 7,67 (m, 2H), 7,36 (d, 1H), 7,14 – 7,10 (m, 2H), 7,04 – 6,99 (m, 1H), 6,75 (d, 1H), 6,04 (br, s, 1H), 2,79 (s, 2H), 2,57 (q, 2H), 2,09 (s, 2H), 1,78 – 1,71 (br, m, 4H), 1,59 – 1,57 (br, m, 2H), 1,45 – 1,42 (br, m, 2H), 1,15 (t, 3H),
A-16		d ₄ -MeOH δ 7,78 (d, 1H), 7,63 (d, 1H), 7,44 – 7,40 (m, 2H), 7,33 – 7,28 (m, 2H), 7,03 (s, 1H), 2,80 (s, 2H), 2,57 (q, 2H), 2,10 (s, 2H), 1,78 – 1,71 (br, m, 4H), 1,60 (br, d, 2H), 1,45 (br, d, 2H), 1,18 (t, 3H),
A-17		δ 7,33 (d, 1H), 7,25 (s, 1H), 7,09 (d, 1H), 6,92 (dd, 1H), 6,85 (dd, 1H), 6,74 (d, 1H), 2,63 (s, 4H), 2,48 (q, 2H), 1,12 (t, 3H),
A-18		δ 8,71 (d, 1H), 8,03 (t, 1H), 7,67 – 7,58 (m, 2H), 7,37 (d, 1H), 7,12 – 7,09 (m, 1H), 6,92 (d, 1H), 2,61 (s, 4H), 2,56 – 2,50 (m, 2H), 1,15 (td, 3H),
A-19		δ 7,74 (d, 1H), 7,53 (dd, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,03 (dd, 1H), 6,84 (d, 1H), 2,61 (s, 4H), 2,49 (q, 2H), 1,12 (t, 3H),
A-20		LCMS (Método B): t _r = 1,80 min, MH ⁺ = 473,0

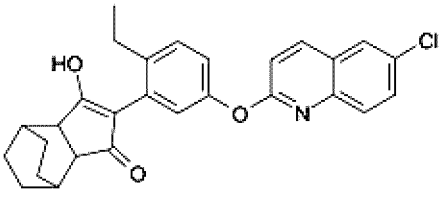
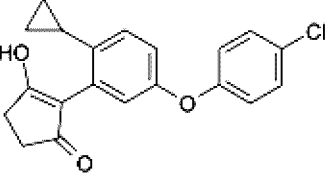
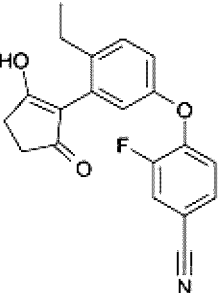
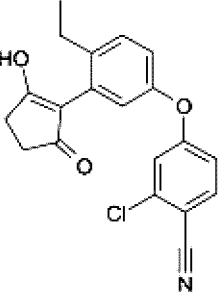
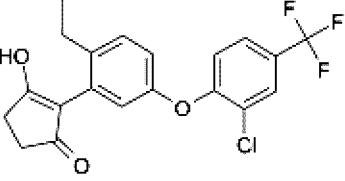
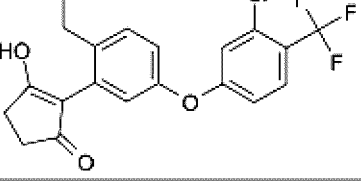
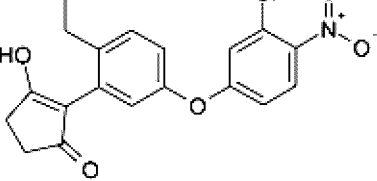
Número de composto	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 salvo descrito) ou outros dados físicos
A-21		LCMS (Método B): $t_r = 1,76$ min, $\text{MH}^+ = 429,1$
A-22		LCMS (Método B): $t_r = 1,71$ min, $\text{MH}^+ = 439,1$
A-23		LCMS (Método B): $t_r = 1,59$ min, $\text{MH}^+ = 379,2$
A-24		LCMS (Método B): $t_r = 1,68$ min, $\text{MH}^+ = 395,1$
A-25		LCMS (Método B): $t_r = 1,68$ min, $\text{MH}^+ = 413,1$
A-26		LCMS (Método B): $t_r = 1,71$ min, $\text{MH}^+ = 413,1$

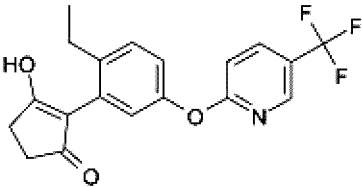
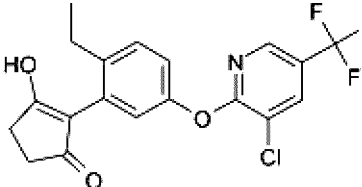
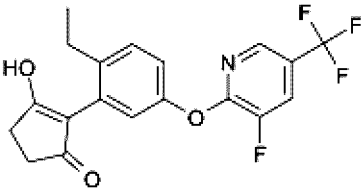
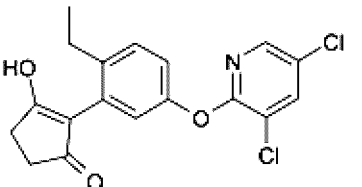
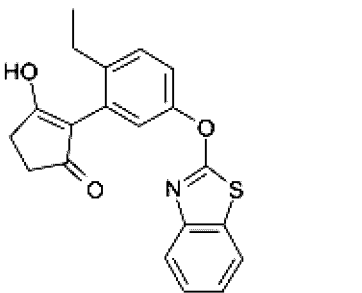
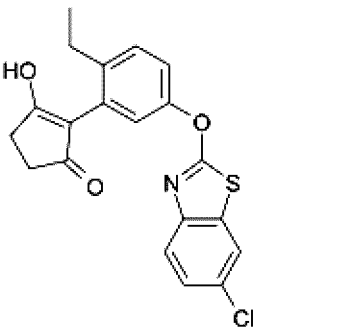
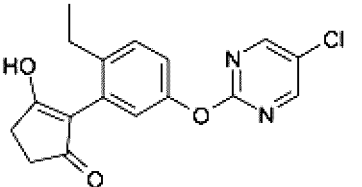
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-27		LCMS (Método B): t_r = 1,71 min, MH^+ = 457,1
A-28		δ 7,61 – 7,59 (m, 1H), 7,35 – 7,28 (m, 2H), 6,95 – 6,83 (m, 3H), 6,71 (br, s, 1H), 2,51 (q, 2H), 2,15 (br, s, 1H), 1,74 – 1,54 (m, 8H), 1,14 (t, 3H),
A-29		LCMS (Método B): t_r = 1,86 min, MH^+ = 443,1
A-30		LCMS (Método B): t_r = 1,67 min, MH^+ = 393,2
A-31		LCMS (Método B): t_r = 1,76 min, MH^+ = 409,1
A-32		LCMS (Método B): t_r = 1,77 min, MH^+ = 427,1

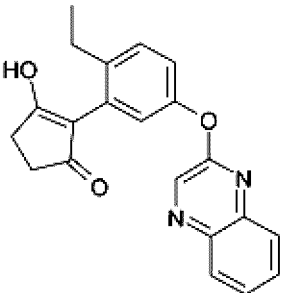
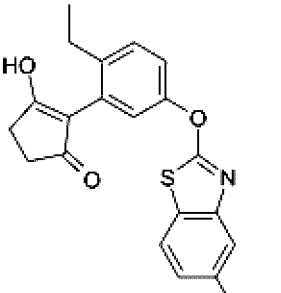
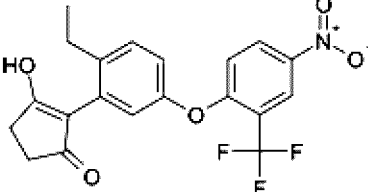
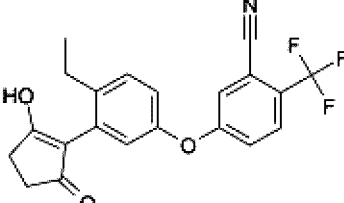
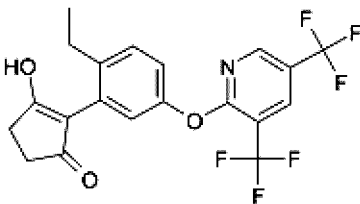
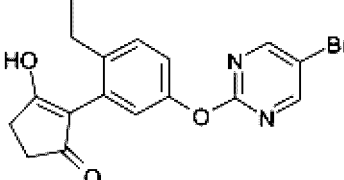
Número de composto	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 salvo descrito) ou outros dados físicos
A-33		LCMS (Método B): $t_r = 1,80$ min, $\text{MH}^+ = 427,1$
A-34		LCMS (Método B): $t_r = 1,80$ min, $\text{MH}^+ = 471,1$
A-35		LCMS (Método B): $t_r = 1,63$ min, $\text{MH}^+ = 409,0$
A-36		LCMS (Método B): $t_r = 1,60$ min, $\text{MH}^+ = 363,0$
A-37		LCMS (Método B): $t_r = 1,63$ min, $\text{MH}^+ = 373,0$
A-38		LCMS (Método B): $t_r = 1,44$ min, $\text{MH}^+ = 313,1$

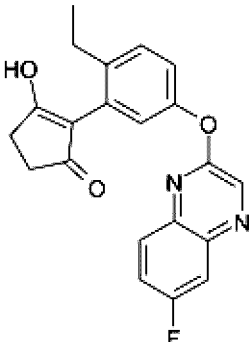
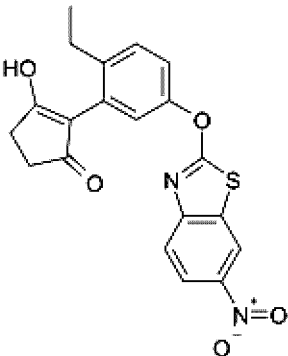
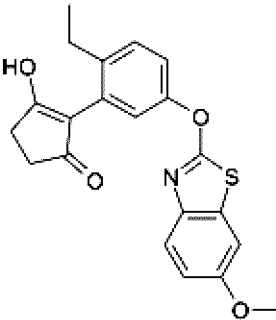
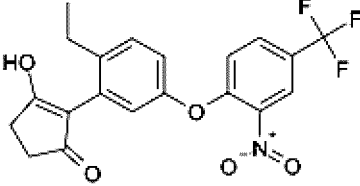
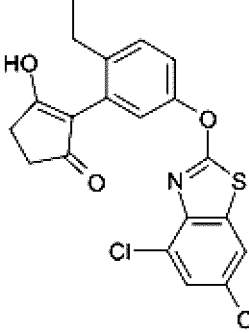
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-39		LCMS (Método B): t _r = 1,52 min, MH ⁺ = 329,1
A-40		LCMS (Método B): t _r = 1,54 min, MH ⁺ = 347,1
A-41		LCMS (Método B): t _r = 1,56 min, MH ⁺ = 347,1
A-42		LCMS (Método B): t _r = 1,56 min, MH ⁺ = 391,0
A-43		d ₄ -MeOH δ 8,25 (d, 1H), 7,89 (d, 1H), 7,71 (d, 1H), 7,61 (dd, 1H), 7,37 (d, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,12 (dd, 1H), 6,90 (d, 1H), 2,65 (s, 4H), 2,54 (q, 2H), 1,15 (t, 3H),
A-44		d ₄ -MeOH δ 7,52 (d, 1H), 7,28 – 7,24 (m, 2H), 7,00 (d, 1H), 6,86 (dd, 1H), 6,62 (d, 1H), 4,60 – 4,59 (m, 2H), 2,84 (s, 2H), 2,46 (q, 2H), 1,82 – 1,80 (m, 2H), 1,68 – 1,64 (m, 2H), 1,08 (t, 3H),
A-45		δ 7,30 – 7,25 (m, 2H), 6,95 (dd, 1H), 6,79 (dd, 1H), 6,72 (dt, 2H), 4,68 – 4,67 (m, 2H), 2,78 (s, 2H), 2,46 (q, 2H), 1,85 – 1,82 (m, 2H), 1,59 – 1,55 (m, 2H), 1,11 (t, 3H),

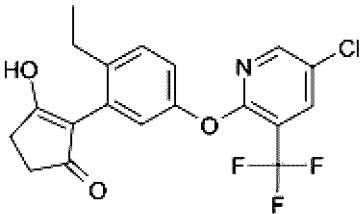
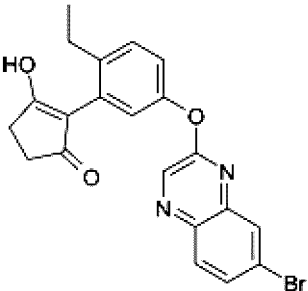
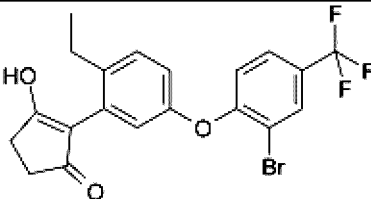
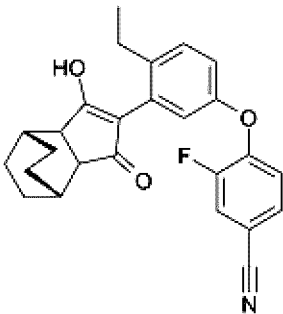
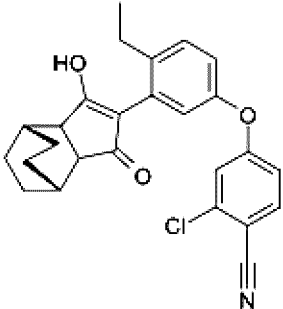
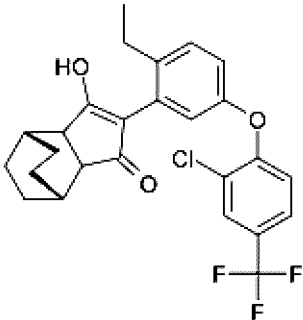
Número de composto	Estrutura	^1H RMN (CDCl_3 salvo descrito) ou outros dados físicos
A-46		δ 7,25 (d, 1H), 7,03 – 6,89 (m, 5H), 6,66 (br, s, 1H), 4,70 – 4,68 (m, 2H), 2,79 (br, s, 2H), 2,45 (q, 2H), 1,86 – 1,83 (m, 2H), 1,58 – 1,57 (m, 2H), 1,10 (t, 3H),
A-47		δ 7,25 – 7,12 (m, 3H), 6,95 – 6,89 (m, 2H), 6,75 – 6,70 (m, 1H), 4,67 – 4,66 (m, 2H), 2,77 (s, 2H), 2,46 (q, 2H), 1,84 – 1,81 (m, 2H), 1,56 – 1,54 (m, 2H), 1,11 (t, 3H),
A-48		LCMS (Método A): t_r = 1,71 min, MH^+ = 475
A-49		δ 7,28 – 7,25 (m, 1H), 7,08 – 7,04 (m, 2H), 6,93 – 6,90 (m, 1H), 6,88 – 6,83 (m, 1H), 6,69 – 6,67 (m, 1H), 4,69 – 4,68 (m, 2H), 2,79 (br, s, 1H), 2,45 (q, 2H), 1,85 – 1,83 (m, 2H), 1,58 – 1,56 (m, 2H), 1,11 (t, 3H),
A-50		δ 7,30 – 7,28 (m, 1H), 7,17 (d, 2H), 7,00 (d, 2H), 6,96 (dd, 1H), 6,74 – 6,71 (m, 1H), 4,72 – 4,71 (m, 2H), 2,82 (br, s, 2H), 2,47 (q, 2H), 1,87 – 1,85 (m, 2H), 1,60 – 1,56 (m, 2H), 1,12 (t, 3H),
A-51		δ 8,73 (s, 1H), 8,07 (d, 1H), 7,95 (s, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,61 (dd, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,12 (dd, 1H), 4,74 – 4,71 (br, m, 2H), 2,68 – 2,57 (br, m, 4H), 1,84 (br, app, s, 2H), 1,61 – 1,59 (br, m, 2H), 1,17 (t, 3H),
A-52		δ 7,33 – 7,29 (m, 3H), 7,13 (d, 1H), 7,00 – 6,95 (m, 3H), 2,68 (s, 4H),

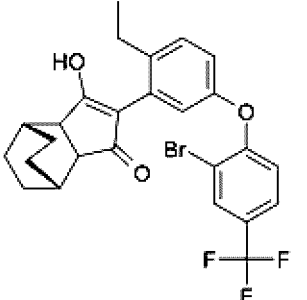
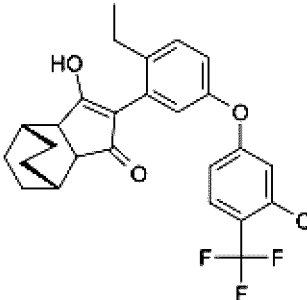
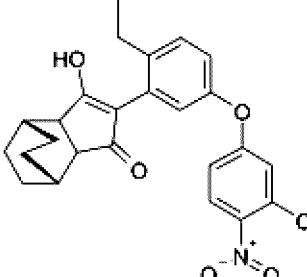
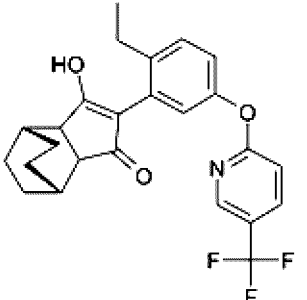
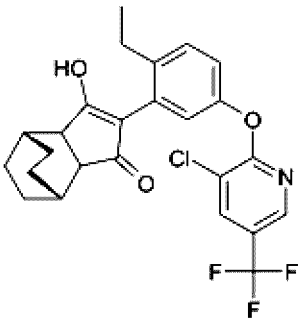
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-53		d ₄ -MeOH δ 8,26 (d, 1H), 7,90 (d, 1H), 7,71 (d, 1H), 7,63 – 7,60 (m, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,22 (d, 1H), 7,15 (dd, 1H), 6,90 (d, 1H), 2,79 (br, s, 2H), 2,59 (q, 2H), 2,09 (br, s, 2H), 1,78 – 1,71 (m, 4H), 1,63 – 1,55 (br, m, 2H), 1,48 – 1,40 (br, m, 2H), 1,19 (t, 3H),
A-54		CDCl ₃ + 2 gotas d ₆ -DMSO: δ 7,24(d, 2H), 6,98-6,91(m, 3H), 6,82(dd, 1H), 6,78(s, 1H), 2,65-2,56(m, 4H), 1,89-1,80(m, 1H), 0,84-0,76(m, 2H), 0,58-0,52(m, 2H),
A-55		LCMS (Método B): t _r = 1,45 min, MH ⁺ = 338,1
A-56		LCMS (Método B): t _r = 1,48 min, MH ⁺ = 354,1
A-57		LCMS (Método B): t _r = 1,66 min, MH ⁺ = 397,1
A-58		LCMS (Método B): t _r = 1,70 min, MH ⁺ = 397,1
A-59		LCMS (Método B): t _r = 1,53 min, MH ⁺ = 374,1

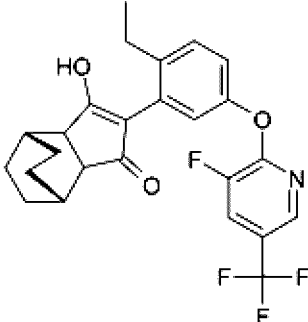
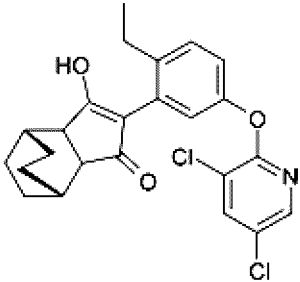
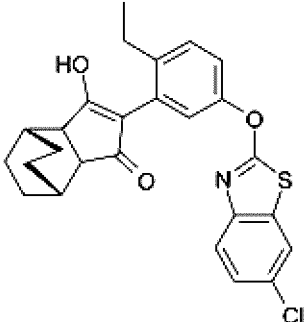
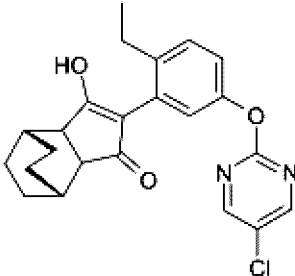
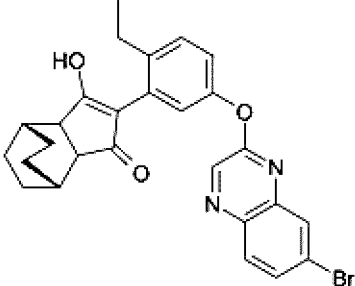
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-60		LCMS (Método B): t_r = 1,46 min, MH^+ = 364,1
A-61		LCMS (Método B): t_r = 1,52 min, MH^+ = 398,1
A-62		LCMS (Método B): t_r = 1,51 min, MH^+ = 382,1
A-63		δ 7,86 (d, 1H), 7,72 – 7,72 (m, 1H), 7,25 (d, 1H), 6,99 (dd, 1H), 6,82 (d, 1H), 2,56 (s, 4H), 2,47 (q, 2H), 1,10 (t, 3H),
A-64		LCMS (Método B): t_r = 1,46 min, MH^+ = 352,1
A-65		LCMS (Método B): t_r = 1,60 min, MH^+ = 386,1
A-66		LCMS (Método B): t_r = 1,25 min, MH^+ = 331,1

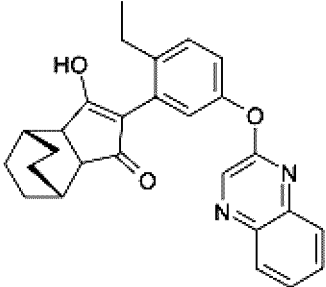
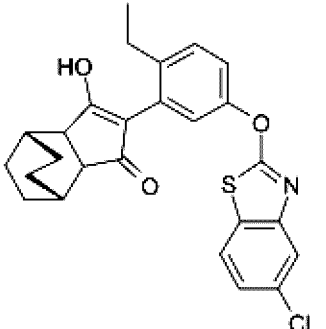
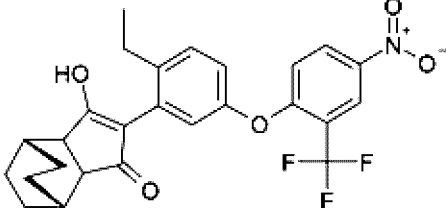
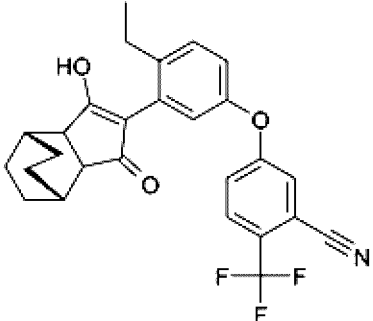
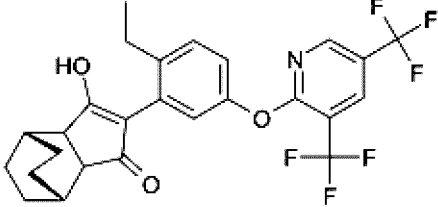
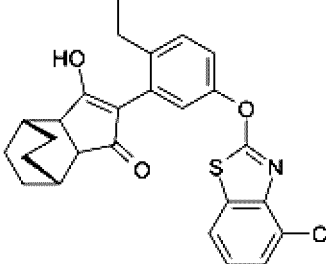
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-67		LCMS (Método B): $t_r = 1,36$ min, $MH^+ = 347,1$
A-68		LCMS (Método B): $t_r = 1,54$ min, $MH^+ = 386,1$
A-69		LCMS (Método B): $t_r = 1,54$ min, $MH^+ = 408,1$
A-70		LCMS (Método B): $t_r = 1,56$ min, $MH^+ = 388,1$
A-71		LCMS (Método B): $t_r = 1,63$ min, $MH^+ = 432,1$
A-72		LCMS (Método B): $t_r = 1,26$ min, $MH^+ = 375,0$

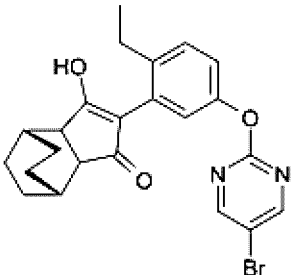
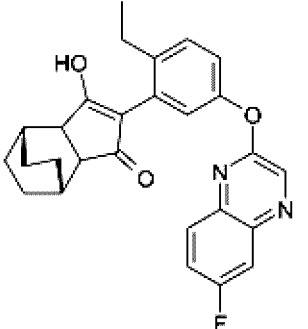
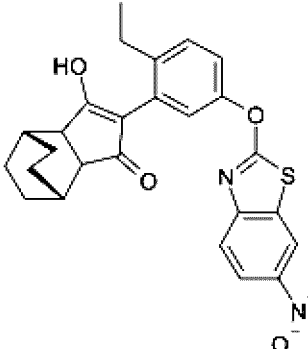
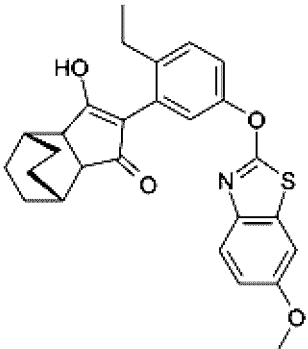
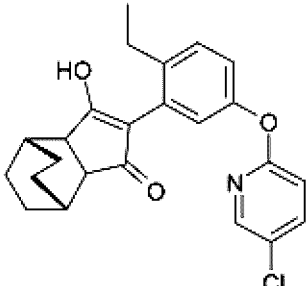
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-73		LCMS (Método B): t_r = 1,41 min, MH^+ = 365,1
A-74		LCMS (Método B): t_r = 1,46 min, MH^+ = 397,1
A-75		LCMS (Método B): t_r = 1,48 min, MH^+ = 382,1
A-76		LCMS (Método B): t_r = 1,52 min, MH^+ = 408,1
A-77		LCMS (Método B): t_r = 1,64 min, MH^+ = 420,0

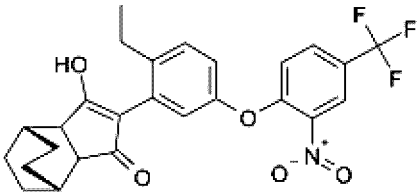
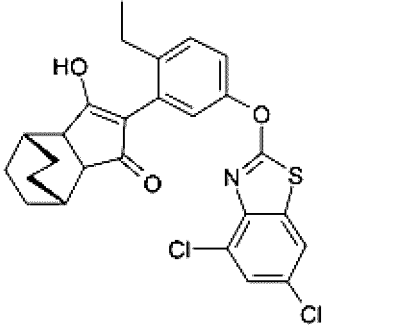
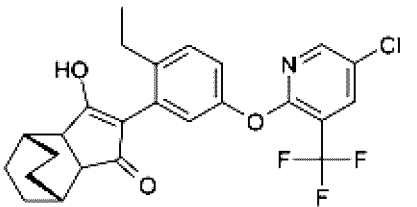
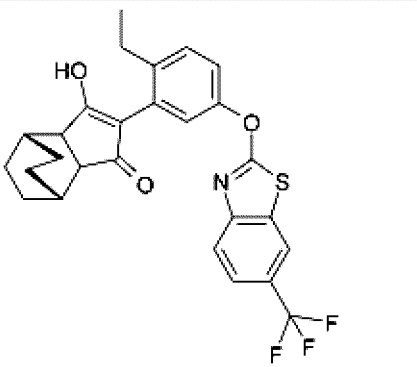
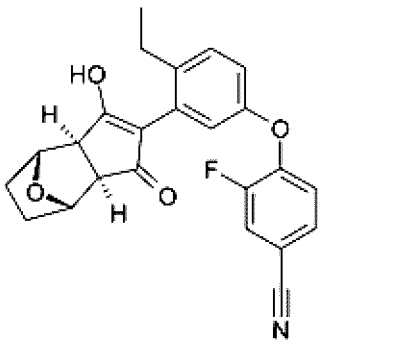
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-78		LCMS (Método B): t_r = 1,56 min, MH^+ = 398,1
A-79		LCMS (Método B): t_r = 1,47 min, MH^+ = 427,0
A-80		LCMS (Método B): t_r = 1,64 min, MH^+ = 441,0
A-81		LCMS (Método B): t_r = 1,78 min, MH^+ = 418,2
A-82		LCMS (Método B): t_r = 1,71 min, MH^+ = 434,1
A-83		LCMS (Método B): t_r = 1,87 min, MH^+ = 477,1

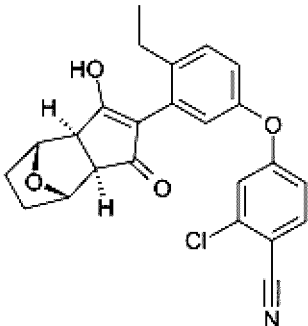
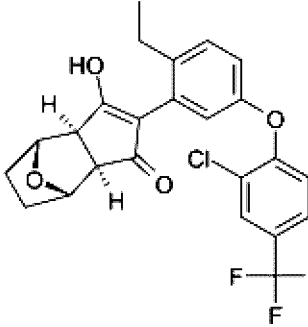
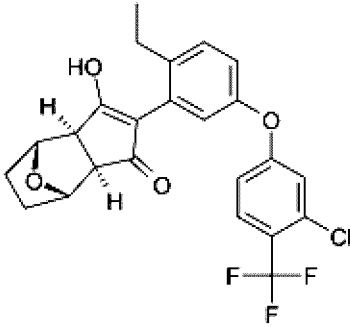
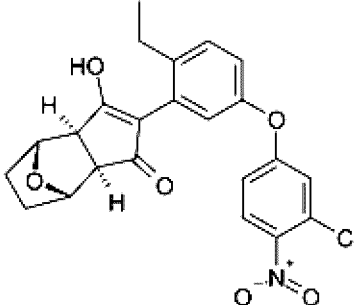
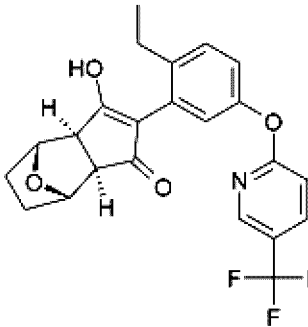
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-84		LCMS (Método B): $t_r = 1,89$ min, $MH^+ = 521,1$
A-85		LCMS (Método B): $t_r = 1,89$ min, $MH^+ = 477,1$
A-86		LCMS (Método B): $t_r = 1,74$ min, $MH^+ = 454,1$
A-87		LCMS (Método B): $t_r = 1,69$ min, $MH^+ = 444,2$
A-88		LCMS (Método B): $t_r = 1,73$ min, $MH^+ = 478,1$

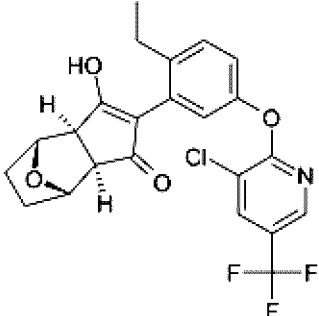
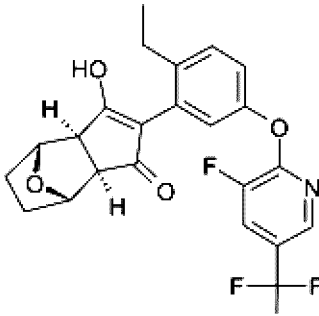
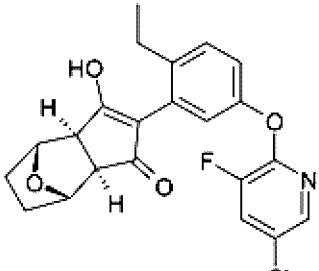
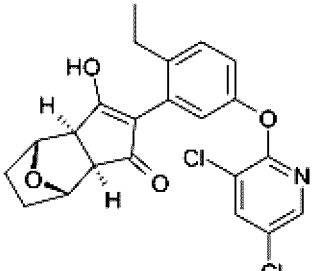
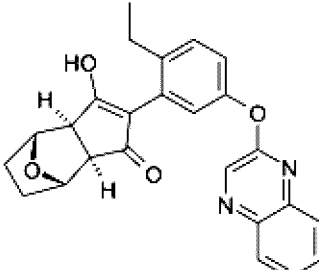
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-89		LCMS (Método B): $t_r = 1,72$ min, $MH^+ = 462,2$
A-90		LCMS (Método B): $t_r = 1,74$ min, $MH^+ = 444,1$
A-91		LCMS (Método B): $t_r = 1,82$ min, $MH^+ = 466,1$
A-92		LCMS (Método B): $t_r = 1,51$ min, $MH^+ = 411,1$
A-93		LCMS (Método B): $t_r = 1,76$ min, $MH^+ = 505,1$

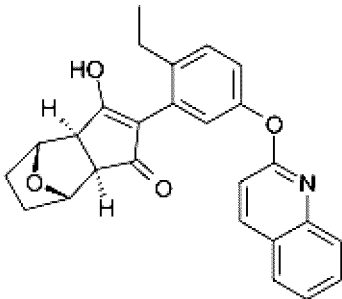
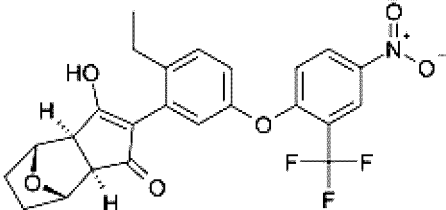
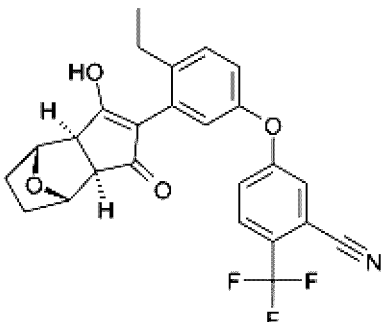
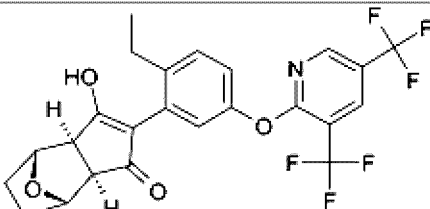
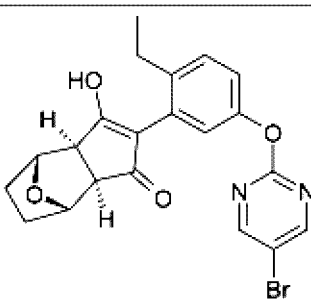
Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-94		LCMS (Método B): t_r = 1,72 min, MH^+ = 468,2
A-95		LCMS (Método B): t_r = 1,61 min, MH^+ = 427,2
A-96		LCMS (Método B): t_r = 1,82 min, MH^+ = 466,1
A-97		LCMS (Método B): t_r = 1,77 min, MH^+ = 488,2
A-98		LCMS (Método B): t_r = 1,76 min, MH^+ = 468,2
A-99		LCMS (Método B): t_r = 1,81 min, MH^+ = 512,2

Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-100		LCMS (Método B): t_r = 1,76 min, MH^+ = 466,1
A-101		LCMS (Método B): t_r = 1,52 min, MH^+ = 455,1
A-102		LCMS (Método B): t_r = 1,66 min, MH^+ = 445,2
A-103		LCMS (Método B): t_r = 1,72 min, MH^+ = 477,1
A-104		LCMS (Método B): t_r = 1,71 min, MH^+ = 462,2

Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-105		LCMS (Método B): $t_r = 1,77$ min, $MH^+ = 488,2$
A-106		LCMS (Método B): $t_r = 1,91$ min, $MH^+ = 500,1$
A-107		LCMS (Método B): $t_r = 1,77$ min, $MH^+ = 478,1$
A-108		LCMS (Método B): $t_r = 1,84$ min, $MH^+ = 500,1$
A-109		LCMS (Método B): $t_r = 1,31$ min, $MH^+ = 406,1$

Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-110		LCMS (Método B): $t_r = 1,37$ min, $MH^+ = 422,1$
A-111		LCMS (Método B): $t_r = 1,52$ min, $MH^+ = 465,1$
A-112		LCMS (Método B): $t_r = 1,54$ min, $MH^+ = 465,1$
A-113		LCMS (Método B): $t_r = 1,41$ min, $MH^+ = 442,1$
A-114		LCMS (Método B): $t_r = 1,34$ min, $MH^+ = 432,1$

Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-115		LCMS (Método B): $t_r = 1,44$ min, $MH^+ = 466,1$
A-116		LCMS (Método B): $t_r = 1,37$ min, $MH^+ = 450,1$
A-117		LCMS (Método B): $t_r = 1,32$ min, $MH^+ = 416,1$
A-118		LCMS (Método B): $t_r = 1,39$ min, $MH^+ = 432,1$
A-119		LCMS (Método B): $t_r = 1,24$ min, $MH^+ = 415,2$

Número de composto	Estrutura	¹ H RMN (CDCl ₃ salvo descrito) ou outros dados físicos
A-120		LCMS (Método B): $t_r = 1,31$ min, $MH^+ = 414,2$
A-121		LCMS (Método B): $t_r = 1,46$ min, $MH^+ = 476,1$
A-122		LCMS (Método B): $t_r = 1,42$ min, $MH^+ = 456,1$
A-123		LCMS (Método B): $t_r = 1,49$ min, $MH^+ = 500,1$
A-124		LCMS (Método B): $t_r = 1,16$ min, $MH^+ = 443,1$

Deve ser notado que alguns compostos da invenção existem como uma mistura de qualquer relação de isômeros, incluindo atropisômeros, notados acima, sob as condições usadas para obter os dados de ¹H RMN. Uma vez que isto tenha ocorrido, os dados caracterizantes são registrados para todos os isômeros presentes em temperatura ambiente no solvente especificado. Salvo indicado em contrário, os espectros de RMN de prótons

foram registrados em temperatura ambiente. Os compostos caracterizados por HPLC-MS foram analisados usando um dos dois métodos descritos abaixo.

Método A

- 5 Compostos caracterizados por HPLC-MS foram analisados usando Waters 2795 HPLC equipado com uma coluna Waters Atlantis dC18 (comprimento da coluna de 20 mm, diâmetro interno de coluna 3 mm, tamanho de partícula 3 microns, temperatura 40 °C), rede de fotodiodo Waters e Micromass ZQ2000. A análise foi conduzida usando um tempo de ciclo de três minutos, de acordo com a seguinte tabela de gradiente:

Tempo (min)	Solvente A (%)	Solvente B (%)	Fluxo (ml/ mn)
0,00	90,0	10,0	2,00
0,25	90,0	100	2,00
2,00	10,0	90,0	2,00
2,50	10,0	90,0	2,00
2,60	90,0	10,0	2,00
3,0	90,0	10,0	2,00

- 10 Solvente A: H₂O contendo 0,1% HCOOH
Solvente B: CH₃CN contendo 0,1% HCOOH

Método B

- 15 Compostos caracterizados por HPLC-MS foram analisados usando injetor Waters 2777 com uma microbomba 1525 HPLC equipada com uma coluna Waters Atlantis dC18 (comprimento 20 mm, diâmetro interno da coluna de 3 mm, tamanho de partícula 3 microns), rede de fotodiodo Waters 2996 Waters 2420 ELSD e Micromass ZQ2000. A análise foi conduzida usando um tempo de ciclo de três minutos, de acordo com a seguinte tabela de gradientes:

Tempo (min)	Solvente A (%)	Solvente B (%)	Fluxo (ml / mn)
0,00	95,0	5	1,300
2,50	0,0	100	1,300
2,80	0,00	100	1,300
2,90	95,0	5	1,300

- 20 Solvente A: H₂O com 0,05% TFA
Solvente B: CH₃CN com 0,05% TFA

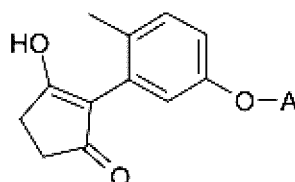
Os valores característicos obtidos para cada composto foram o

tempo de retenção (rt, gravado em minutos) e o íon molecular (tipicamente o cátion MH^+), como listado na Tabela T1.

Os compostos das seguintes Tabelas 1 a 39 podem ser obtidos em um modo análogo.

5

Tabela 1 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

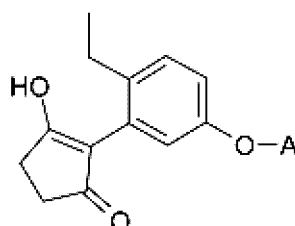
Tabela 1

Número de composto	A	Número de composto	A
1.001	fenil	1.002	2-bromofenil
1.003	2-clorofenil	1.004	2-cianofenil
1.005	2-difluorometoxifenil	1.006	2-fluorofenil
1.007	2-metoxifenil	1.008	2-metilfenil
1.009	2-nitrofenil	1.010	2-trifluorometoxifenil
1.011	2-trifluorometilfenil	1.012	3-bromofenil
1.013	3-clorofenil	1.014	3-cianofenil
1.015	3-difluorometoxifenil	1.016	3-fluorofenil
1.017	3-metoxifenil	1.018	3-metilfenil
1.019	3-nitrofenil	1.020	3-trifluorometoxifenil
1.021	3-trifluorometilfenil	1.022	4-bromofenil
1.023	4-clorofenil	1.024	4-cianofenil
1.025	4-difluorometoxifenil	1.026	4-fluorofenil
1.027	4-metanosulfonil	1.028	4-metoxifenil
1.029	4-metilfenil	1.030	4-nitrofenil
1.031	4-trifluorometoxifenil	1.032	4-trifluorometilfenil
1.033	4-bromo-2-clorofenil	1.034	2,4-diclorofenil
1.035	2-cloro-4-cianofenil	1.036	2-cloro-4-difluorometoxifenil
1.037	2-cloro-4-fluorofenil	1.038	2-cloro-4-metoxifenil
1.039	2-cloro-4-metilfenil	1.040	2-cloro-4-nitrofenil
1.041	2-cloro-4-trifluorometoxifenil	1.042	2-cloro-4-trifluorometilfenil
1.043	4-bromo-3-clorofenil	1.044	3,4-diclorofenil
1.045	3-cloro-4-cianofenil	1.046	3-cloro-4-difluorometoxifenil
1.047	3-cloro-4-fluorofenil	1.048	3-cloro-4-metoxifenil
1.049	3-cloro-4-metilfenil	1.050	3-cloro-4-nitrofenil
1.051	3-cloro-4-trifluorometoxifenil	1.052	3-cloro-4-trifluorometilfenil
1.053	2-bromo-4-clorofenil	1.054	4-cloro-2-difluorometoxifenil
1.055	4-cloro-2-cianofenil	1.056	4-cloro-2-metoxifenil
1.057	4-cloro-2-fluorofenil	1.058	4-cloro-2-nitrofenil
1.059	4-cloro-2-metilfenil	1.060	4-cloro-2-trifluorometilfenil
1.061	4-cloro-2-trifluorometoxifenil	1.062	4-cloro-3-trifluorometoxifenil
1.063	3-bromo-4-clorofenil	1.064	4-cloro-3-difluorometoxifenil
1.065	4-cloro-3-cianofenil	1.066	4-cloro-3-metoxifenil
1.067	4-cloro-3-fluorofenil	1.068	4-cloro-3-nitrofenil
1.069	4-cloro-3-metilfenil	1.070	4-cloro-3-trifluorometilfenil
1.071	4-bromo-2-fluorofenil	1.072	2-difluoro-4-difluorometoxifenil

Número de composto	A	Número de composto	A
1.073	4-ciano-2-fluorofenil	1.074	2-fluoro-4-metoxifenil
1.075	2,4-fluorofenil	1.076	2-fluoro-4-nitrofenil
1.077	2-fluoro-4-metilfenil	1.078	2-fluoro-4-trifluorometilfenil
1.079	2-fluoro-4-trifluorometoxifenil	1.080	4-bromo-3-fluorofenil
1.081	4-ciano-3-fluorofenil	1.082	3-difluoro-4-difluorometoxifenil
1.083	3,4-fluorofenil	1.084	3-fluoro-4-metoxifenil
1.085	3-fluoro-4-metilfenil	1.086	3-fluoro-4-nitrofenil
1.087	3-fluoro-4-trifluorometoxifenil	1.088	3-fluoro-4-trifluorometilfenil
1.089	4-cloro-2,3-difluorofenil	1.090	4-cloro-2,5-difluorofenil
1.091	4-cloro-2,6-difluorofenil	1.092	4-cloro-3,5-difluorofenil
1.093	2,4-dicloro-3-fluorofenil	1.094	2,4-dicloro-5-fluorofenil
1.095	2,4-dicloro-6-fluorofenil	1.096	2,3,4-trifluorofenil
1.097	2,4,6-trifluorofenil	1.098	2,4,5-trifluorofenil
1.099	3,4,5-trifluorofenil	1.100	pentafluorofenil
1.101	2-bromo-4-cianofenil	1.102	3-bromo-4-cianofenil
1.103	4-bromo-2-cianofenil	1.104	4-bromo-3-cianofenil
1.105	2-ciano-4-nitrofenil	1.106	3-ciano-4-nitrofenil
1.107	2-ciano-4-trifluorometilfenil	1.108	3-ciano-4-trifluorometilfenil
1.109	2,4-dicianofenil	1.110	3,4-dicianofenil
1.111	3-cloropiridin-2-il	1.112	4-cloropiridin-2-il
1.113	5-cloropiridin-2-il	1.114	6-cloropiridin-2-il
1.115	2-cloropiridin-3-il	1.116	4-cloropiridin-3-il
1.117	5-cloropiridin-3-il	1.118	6-cloropiridin-3-il
1.119	2-cloropiridin-4-il	1.120	3-cloropiridin-4-il
1.121	3,4-dicloropiridin-2-il	1.122	3,5-dicloropiridin-2-il
1.123	3,6-dicloropiridin-2-il	1.124	2,5-dicloropiridin-3-il
1.125	2,6-dicloropiridin-3-il	1.126	2,3-dicloropiridin-4-il
1.127	2,5-dicloropiridin-4-il	1.128	3,5,6-tricloropiridin-2-il
1.129	3-fluoropiridin-2-il	1.130	4-fluoropiridin-2-il
1.131	5-fluoropiridin-2-il	1.132	6-fluoropiridin-2-il
1.133	2-fluoropiridin-3-il	1.134	4-fluoropiridin-3-il
1.135	5-fluoropiridin-3-il	1.136	6-fluoropiridin-3-il
1.137	2-fluoropiridin-4-il	1.138	3-fluoropiridin-4-il
1.139	3,4-difluoropiridin-2-il	1.140	3,5-difluoropiridin-2-il
1.141	3,6-difluoropiridin-2-il	1.142	2,5-difluoropiridin-3-il
1.143	2,6-difluoropiridin-3-il	1.144	2,3-difluoropiridin-4-il
1.145	2,5-difluoropiridin-4-il	1.146	3,5,6-trifluoropiridin-2-il
1.147	3-trifluorometilpiridin-2-il	1.148	4-trifluorometilpiridin-2-il
1.149	5-trifluorometilpiridin-2-il	1.150	6-trifluorometilpiridin-2-il
1.151	2-trifluorometilpiridin-3-il	1.152	4-trifluorometilpiridin-3-il
1.153	5-trifluorometilpiridin-3-il	1.154	6-trifluorometilpiridin-3-il
1.155	2-trifluorometilpiridin-4-il	1.156	3-trifluorometilpiridin-4-il
1.157	4-cloro-3-fluoropiridin-2-il	1.158	5-cloro-3-fluoropiridin-2-il
1.159	6-cloro-3-fluoropiridin-2-il	1.160	3-cloro-4-fluoropiridin-2-il
1.161	3-cloro-5-fluoropiridin-2-il	1.162	3-cloro-6-fluoropiridin-2-il
1.163	3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-il	1.164	3-fluoro-5-trifluorometilpiridin-2-il
1.165	6-fluoro-3,4,5-tricloropiridin-2-il	1.166	4-metil-3,5,6-trifluoropiridin-2-il
1.167	pirimidin-2-il	1.168	5-fluoropirimidin-2-il
1.169	5-cloropirimidin-2-il	1.170	5-bromopirimidin-2-il
1.171	6-cloropiridazin-3-il	1.172	6-bromopiridazin-3-il
1.173	quinoline-2-il	1.174	6-fluoroquinolin-2-il
1.175	7-fluoroquinolin-2-il	1.176	6-cloroquinolin-2-il
1.177	7-cloroquinolin-2-il	1.178	6-bromoquinolin-2-il
1.179	7-bromoquinolin-2-il	1.180	6-trifluorometilquinolin-2-il
1.181	7-trifluorometilquinolin-2-il	1.182	quinoxalin-2-il
1.183	6-fluoroquinoxazin-2-il	1.184	7-fluoroquinoxalin-2-il

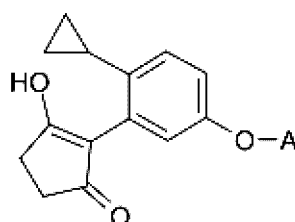
Número de composto	A	Número de composto	A
1.185	6-cloroquinoxalin-2-il	1.186	7-cloroquinoxalin-2-il
1.187	6-bromoquinoxalin-2-il	1.188	7-bromoquinoxalin-2-il
1.189	6-trifluorometilquinoxalin-2-il	1.190	7-trifluorometilquinoxalin-2-il
1.191	quinazolin-2-il	1.192	6-fluoroquinazolin-2-il
1.193	7-fluoroquinazolin-2-il	1.194	6-cloroquinazolin-2-il
1.195	7-cloroquinazolin-2-il	1.196	6-bromoquinazolin-2-il
1.197	7-bromoquinazolin-2-il	1.198	6-trifluorometilquinazolin-2-il
1.199	7-trifluorometilquinazolin-2-il	1.200	benzoxazol-2-il
1.201	5-fluorobenzoxazol-2-il	1.202	6-fluorobenzoxazol-2-il
1.203	5-clorobenzoxazol-2-il	1.204	6-clorobenzoxazol-2-il
1.205	5-bromobenzoxazol-2-il	1.206	6-bromobenzoxazol-2-il
1.207	5-trifluorometilbenzoxazol-2-il	1.208	6-trifluorometilbenzoxazol-2-il
1.209	benzotiazol-2-il	1.210	5-fluorobenzotiazol-2-il
1.211	6-fluorobenzotiazol-2-il	1.212	5-clorobenzotiazol-2-il
1.213	6-clorobenzotiazol-2-il	1.214	5-bromobenzotiazol-2-il
1.215	6-bromobenzotiazol-2-il	1.216	5-trifluorometilbenzotiazol-2-il
1.217	6-trifluorometilbenzotiazol-2-il	1.218	benzo[1,2,4]triazin-3-il
1.219	6-fluorobenzo[1,2,4]triazin-3-il	1.220	7-fluorobenzo[1,2,4]triazin-3-il
1.221	6-clorobenzo[1,2,4]triazin-3-il	1.222	7-clorobenzo[1,2,4]triazin-3-il
1.223	6-bromobenzo[1,2,4]triazin-3-il	1.224	7-bromo benzo[1,2,4]triazin-3-il
1.225	6-trifluorometilbenzo[1,2,4]triazin-3-il	1.226	7-trifluorometilbenzo-[1,2,4]triazin-3-il

Tabela 2 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

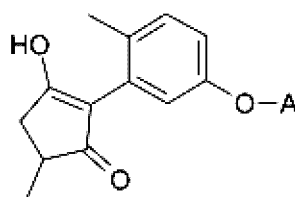
Tabela 3 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

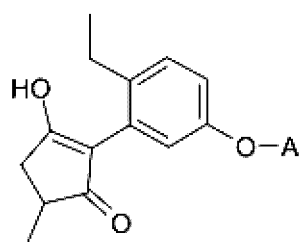
5

Tabela 4 cobre compostos do seguinte tipo



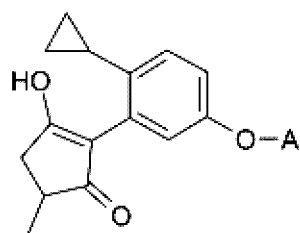
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 5 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

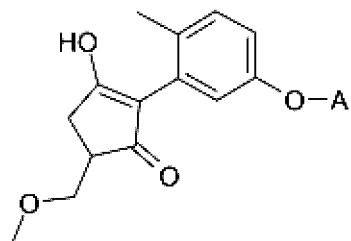
Tabela 6 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

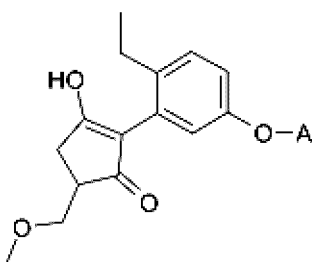
5

Tabela 7 cobre compostos do seguinte tipo



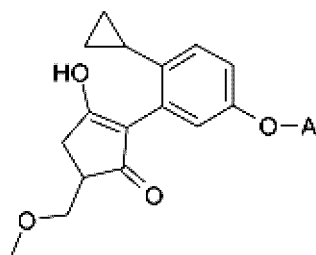
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 8 cobre compostos do seguinte tipo



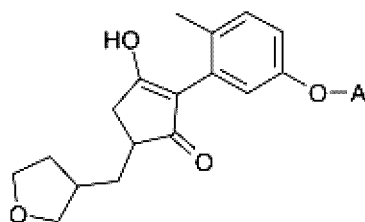
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 9 cobre compostos do seguinte tipo



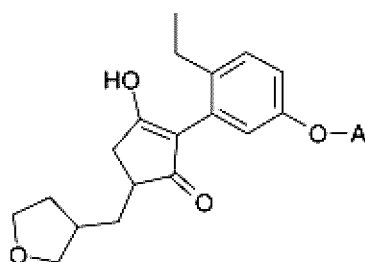
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 10 cobre compostos do seguinte tipo



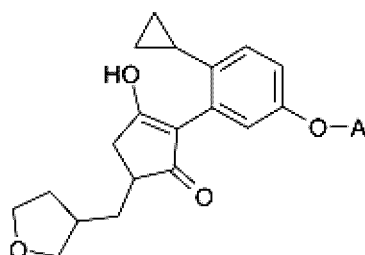
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 11 cobre compostos do seguinte tipo



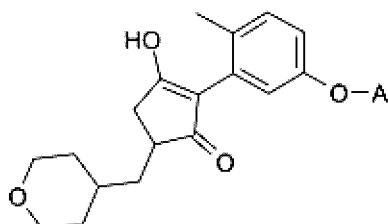
5 em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 12 cobre compostos do seguinte tipo



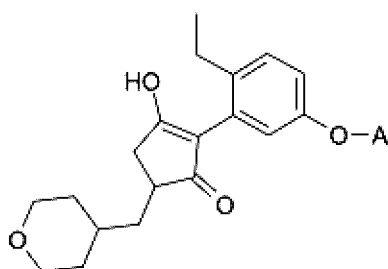
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 13 cobre compostos do seguinte tipo



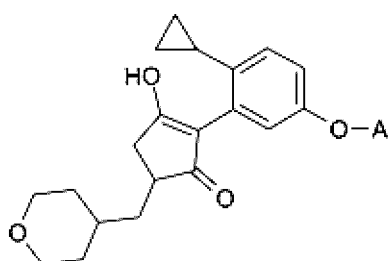
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 14 cobre compostos do seguinte tipo



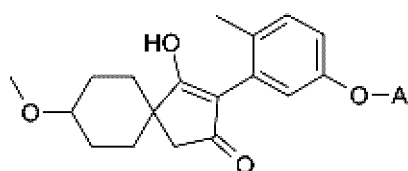
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 15 cobre compostos do seguinte tipo



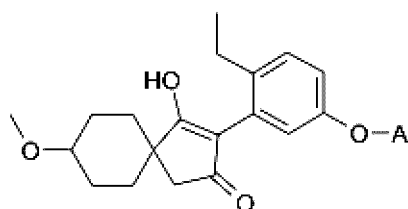
5 em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 16 cobre compostos do seguinte tipo



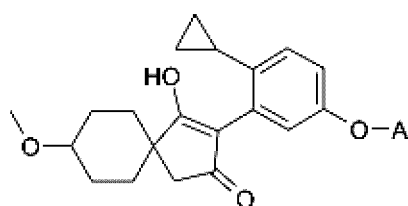
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 17 cobre compostos do seguinte tipo



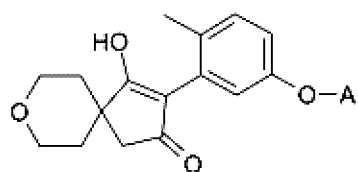
em que A é como definido em Tabela 1.

10 Tabela 18 cobre compostos do seguinte tipo



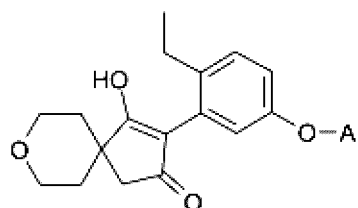
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 19 cobre compostos do seguinte tipo



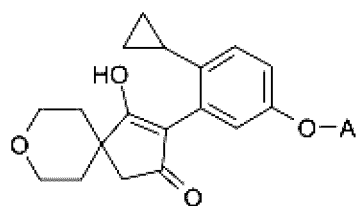
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 20 cobre compostos do seguinte tipo



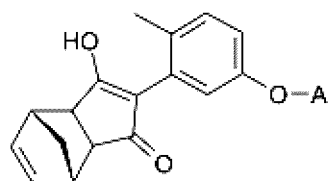
5 em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 21 cobre compostos do seguinte tipo



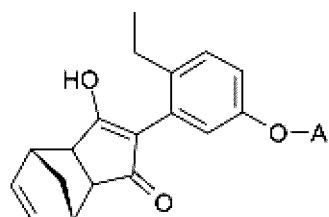
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 22 cobre compostos do seguinte tipo



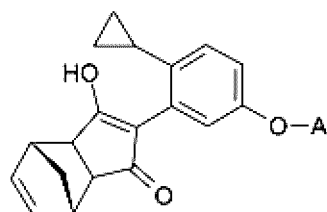
em que A é como definido em Tabela 1.

10 Tabela 23 cobre compostos do seguinte tipo



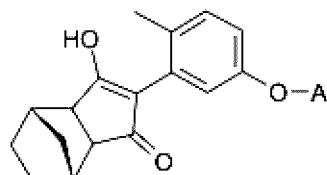
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 24 cobre compostos do seguinte tipo



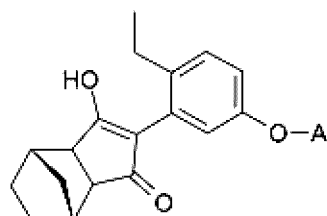
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 25 cobre compostos do seguinte tipo



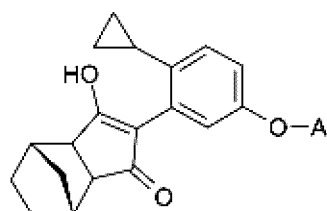
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 26 cobre compostos do seguinte tipo



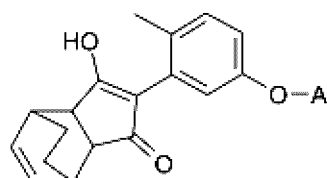
5 em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 27 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

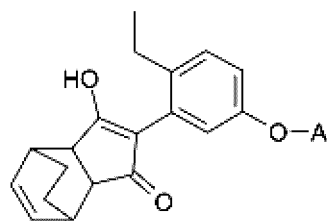
Tabela 28 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

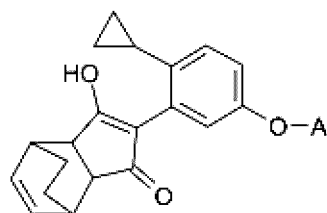
10

Tabela 29 cobre compostos do seguinte tipo



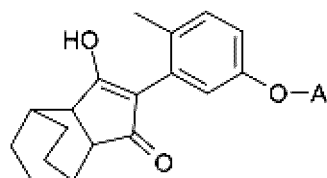
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 30 cobre compostos do seguinte tipo



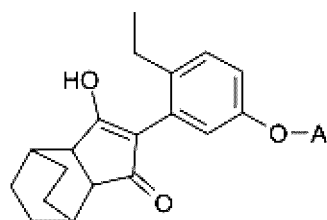
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 31 cobre compostos do seguinte tipo



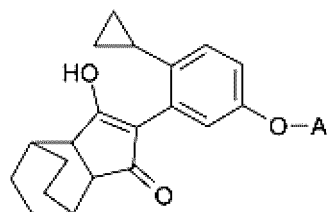
5 em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 32 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

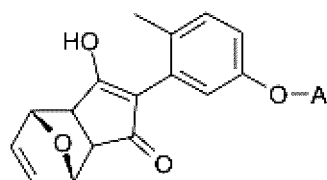
Tabela 33 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

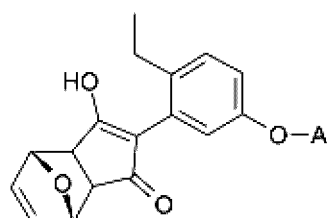
10

Tabela 34 cobre compostos do seguinte tipo



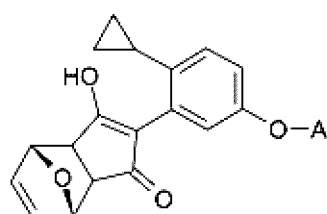
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 35 cobre compostos do seguinte tipo



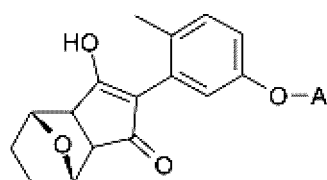
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 36 cobre compostos do seguinte tipo



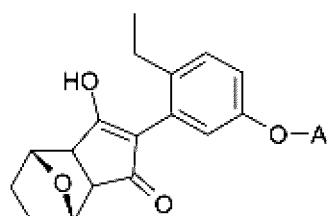
5 em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 37 cobre compostos do seguinte tipo



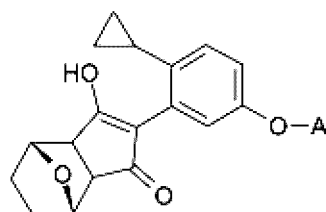
em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 38 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

Tabela 39 cobre compostos do seguinte tipo



em que A é como definido em Tabela 1.

Biological Exemplos

Exemplos Biológicos

Sementes de variedade de espécie de teste são semeadas em solo padrão em vasos. Após cultivo de um dia (pre-emergência) ou após 8 dias de cultivo (pós emergência) sob condições controladas em uma estufa (a 24/16°C, dia/noite, 14 horas de luz, 65% de umidade), as plantas são pulverizadas com uma solução de pulverização aquosa derivada da formulação do ingrediente ativo técnico em solução de acetona / água (50:50) contendo 0,5% Tween 20 (polioxietileno sorbitano monolaurato, CAS RN 9005-64-5). As plantas de teste são então cultivadas em uma estufa sob condições controladas em uma estufa (a 24/16°C, dia/noite; 14 horas luz; 65% umidade) e aguadas duas vezes diariamente. Após 13 dias para pré- e pós-emergência, o teste é avaliado (100 = dano total à planta; 0 = sem dano à planta).

Plantas de teste :

Lolium perenne (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-gali* (ECHCG), e *Avena fatua* (AVEFA).

Atividade pré-emergência

Número de composto	Taxa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	70	70	70	70
A-2	250	60	60	60	30
A-3	250	70	60	90	30
A-4	250	90	80	100	90
A-5	250	40	30	80	0
A-6	250	100	100	100	90
A-7	250	60	60	70	50
A-8	250	40	0	40	0
A-9	250	100	80	70	90
A-10	250	30	40	60	20

Número de composto	Taxa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-11	250	80	30	100	50
A-12	250	70	60	70	30
A-13	250	60	50	80	20
A-14	250	90	60	100	60
A-15	250	10	30	100	0
A-16	250	70	40	90	30
A-17	250	10	10	30	20
A-18	250	70	50	80	50
A-19	250	90	90	90	80
A-20	250	50	50	60	10
A-21	250	30	20	40	0
A-22	250	80	40	90	30
A-23	250	30	0	80	0
A-24	250	40	10	50	30
A-25	250	70	20	70	30
A-26	250	20	0	80	0
A-27	250	40	20	60	0
A-28	250	0	0	20	0
A-29	250	0	0	50	0
A-30	250	70	30	80	20
A-31	250	50	20	90	0
A-32	250	40	0	60	0
A-33	250	50	20	50	0
A-34	250	50	20	70	30
A-35	250	60	30	20	10
A-37	250	10	10	20	0
A-39	250	0	20	40	30
A-40	250	10	0	40	0
A-41	250	0	0	30	0
A-42	250	0	0	30	0
A-43	250	50	40	60	10
A-44	250	90	80	80	80
A-45	250	90	90	100	90
A-46	250	80	80	100	60
A-47	250	70	60	90	30
A-48	250	80	80	90	80
A-49	250	100	90	100	90
A-50	250	100	100	100	100
A-51	250	100	100	90	90
A-52	250	0	0	0	0
A-53	250	80	80	100	0
A-54	250	0	0	0	0
A-56	250	50	30	60	20
A-60	250	80	80	100	70
A-67	250	100	60	100	40
A-70	250	20	0	60	10
A-71	250	100	90	100	80

Número de composto	Taxa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-72	250	70	40	100	30
A-75	250	80	30	100	20
A-76	250	50	20	100	0
A-77	250	20	20	90	0
A-78	250	100	70	100	70
A-79	250	70	40	90	20
A-80	250	50	0	80	10
A-86	250	20	0	20	0
A-87	250	90	80	100	30
A-88	250	100	90	100	40
A-89	250	100	50	100	70
A-90	250	100	70	100	70
A-93	250	60	10	100	0
A-94	250	20	0	50	0
A-95	250	100	70	100	30
A-96	250	90	30	90	0
A-97	250	30	0	70	0
A-98	250	40	0	40	0
A-99	250	90	70	100	50
A-100	250	40	10	80	0
A-104	250	60	0	90	0
A-105	250	40	10	60	0
A-108	250	50	30	80	10

Atividade pós-emergência

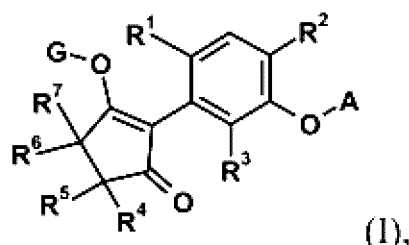
Número composto	Taxa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-1	250	80	100	100	80
A-2	250	100	100	100	100
A-3	250	70	90	100	90
A-4	250	90	100	100	100
A-5	250	30	30	80	10
A-6	250	90	80	100	90
A-7	250	60	60	100	80
A-8	250	20	20	70	20
A-9	250	70	90	90	100
A-10	250	90	90	90	100
A-11	250	70	80	100	90
A-12	250	70	100	100	50
A-13	250	90	90	100	100
A-14	250	90	100	100	100
A-15	250	30	30	80	30
A-16	250	70	70	100	90
A-17	250	30	10	70	10
A-18	250	70	90	100	90
A-19	250	50	80	100	60
A-20	250	20	30	70	0

Número composto	Taxa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-21	250	20	40	70	0
A-22	250	40	50	100	80
A-23	250	20	50	60	0
A-24	250	60	60	100	70
A-25	250	60	50	90	40
A-26	250	30	60	80	80
A-27	250	80	60	80	70
A-28	250	0	0	80	0
A-29	250	0	60	100	0
A-30	250	10	60	100	20
A-31	250	40	100	100	80
A-32	250	30	90	100	90
A-33	250	0	90	100	90
A-34	250	40	80	90	90
A-35	250	20	10	30	20
A-37	250	30	20	80	20
A-39	250	10	10	60	0
A-40	250	10	10	30	10
A-41	250	20	0	70	10
A-42	250	10	0	70	0
A-43	250	30	60	100	30
A-44	250	90	80	80	80
A-45	250	90	90	100	90
A-46	250	80	80	100	60
A-47	250	70	60	90	30
A-48	250	80	80	90	80
A-49	250	100	90	100	90
A-50	250	100	100	100	100
A-51	250	100	100	90	90
A-52	250	0	0	50	0
A-53	250	90	80	90	80
A-54	250	0	0	80	10
A-56	250	20	20	70	0
A-60	250	80	90	100	80
A-67	250	80	70	100	20
A-70	250	10	0	60	0
A-71	250	100	100	100	100
A-72	250	30	50	100	30
A-75	250	20	10	40	0
A-76	250	30	50	80	80
A-77	250	30	20	80	0
A-78	250	90	100	100	90
A-79	250	20	0	50	0
A-80	250	30	40	80	50
A-86	250	10	10	100	10
A-87	250	90	90	100	100

Número composto	Taxa g/ha	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-88	250	90	90	100	100
A-89	250	100	100	100	100
A-90	250	100	90	100	100
A-93	250	50	60	100	60
A-94	250	20	30	80	0
A-95	250	90	80	100	90
A-96	250	50	90	100	90
A-97	250	10	10	60	10
A-98	250	30	30	90	20
A-99	250	80	100	100	100
A-100	250	30	30	90	10
A-104	250	40	30	100	30
A-105	250	30	40	90	40
A-108	250	70	90	100	90

REIVINDICAÇÕES

1. Composto, caracterizado pelo fato de ter a fórmula I



em que

A é fenila, naftila, piridila, pirazinila, pirimidinila, piridazinila, benzotiazolila, benzoxazolila, cinnolinila, quinolinila, quinazolinila, quinoxalinil ou benzotriazinila, em cada caso não substituída ou substituída por halogênio, metila, etila, trifluorometila, metóxi, difluorometóxi, trifluorometóxi, nitro ou ciano;

R¹ é metila, etila, *n*-propila, ciclopropila, halogênio ou halometóxi;

R² e R³ são hidrogênio;

R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são hidrogênio, metila ou C₁-C₆alcóxi;

ou R⁵ e R⁶, juntos com os átomos aos quais eles são ligados, formam uma carbociclila saturada ou insaturada de cinco a seis membros que é opcionalmente ligada em ponte por C₁-C₂ alquildiila ou por oxigênio; e

G é hidrogênio ou um metal agriculturalmente aceitável, sulfônio, amônio.

2. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que A é fenila, piridila, pirimidinila, benzotiazolila, benzoxazolila, quinolinila ou quinoxalinila, em cada caso substituída por halogênio, metila, etila, trifluorometila, metóxi, difluorometóxi, trifluorometóxi, nitro ou ciano.

3. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R¹ é etila.

4. Composto de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que G é hidrogênio, um metal alcalino ou um metal alcalino terroso.

5. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

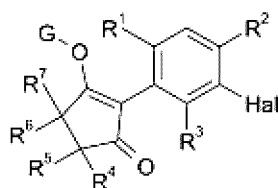
R^1 é etila ou ciclopropila,

R^2 e R^3 são hidrogênio,

R^4 , R^7 , R^5 e R^6 são hidrogênio, ou R^4 e R^7 são hidrogênio e R^5 e R^6 , com os átomos aos quais eles são ligados, formam uma carbociclila saturada de seis membros que é ligada em ponte por C_1 - C_2 alquildiila ou por oxigênio, e

A é fenila substituída por fluoro, cloro, bromo, metila, trifluorometila, metóxi, trifluorometóxi, ciano ou nitro, ou A é piridila, pirimidinila, pirazinila, benzotiazolila, quinolinila ou quinoxalinila em cada caso substituída por fluoro, cloro, bromo, trifluorometila, metóxi, ou nitro, e G é hidrogênio.

6. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, em que G é hidrogênio, caracterizado pelo fato de que compreende reagir um composto de fórmula (BB)

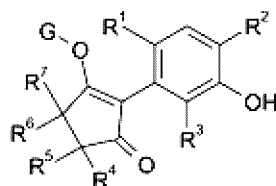


(BB),

em que Hal é bromo ou iodo e R^1 a R^7 são como definidos na reivindicação 1, com um composto A-OH, em que A é como definido na reivindicação 1, na presença de um catalisador, um ligante ou aditivo, uma base e um solvente.

7. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, em que G é hidrogênio, caracterizado pelo

fato de compreender reagir um composto de fórmula (CC)



(CC),

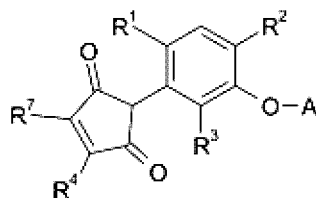
em que R¹ a R⁷ são como definidos na reivindicação 1 com um composto A-Hal, em que A é como definido na reivindicação 1 e Hal é flúor, cloro, bromo ou iodo, na presença de uma base e um solvente, e na presença ou ausência de

5

8. Processo para a preparação de um composto de fórmula I como definido na reivindicação 1, em que G é hidrogênio e R⁵ e R⁶, juntos com os átomos aos quais eles são ligados, formam uma carbociclila opcionalmente substituída insaturada que é ainda ligada em ponte por C₁-C₂ alquildiila ou oxigênio, caracterizado pelo fato de compreender reagir um

10

composto de fórmula (M)



(M),

em que A, R¹ a R⁴ e R⁷ são como definidos em reivindicação 1, com um composto de fórmula (O)



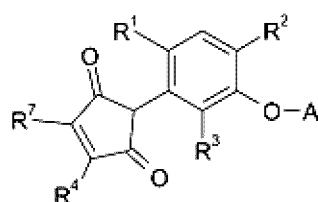
(O),

em que W é C₁-C₂ alquildiila ou oxigênio e R_b é hidrogênio ou um substituinte adequado para preparar o composto da fórmula I,

15

na presença de um catalisador e um solvente.

9. Composto, caracterizado pelo fato de ter a fórmula (M)



(M),

em que A, R¹ a R⁴ e R⁷ são como definidos na reivindicação 1.

10. Composição herbicida, caracterizada pelo fato de que além de compreender adjuvantes de formulação, compreende uma quantidade herbicidamente eficaz de um composto de fórmula I como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

11. Método para controlar gramíneas e ervas daninhas em culturas de plantas úteis, caracterizado pelo fato de compreender aplicar uma quantidade herbicidamente eficaz de composto de fórmula I como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, ou de uma composição compreendendo este composto, às plantas ou ao local das mesmas.